



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0145783

(43) 공개일자 2014년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 43/164 (2006.01) C07C 15/38 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0068357

(22) 출원일자 2013년06월14일

심사청구일자 2013년06월14일

(71) 출원인

인하대학교 산학협력단

인천광역시 남구 인하로 100, 인하대학교 (용현동)

(72) 발명자

조동규

인천 연수구 먼우금로 126, 208동 1204호 (동춘동, 현대대림2차아파트)

(74) 대리인

이원희

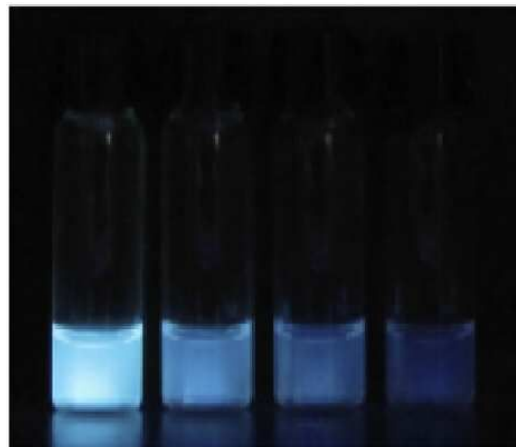
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 피렌 다이머를 포함하는 화합물, 이의 합성방법 및 이를 이용한 니트로아로마틱류 화합물의 검출방법

(57) 요약

본 발명은 피렌 다이머를 포함하는 화합물 및 이의 제조방법과 이를 이용한 니트로아로마틱류 화합물의 검출방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따르면, 폭발성 물질인 니트로아로마틱류 화합물을 형광성을 가지는 피렌 다이머를 포함하는 화합물의 성질을 이용하여 시각적으로 용이하게 검출할 수 있으며, 나아가 2 ppb 미만의 니트로아로마틱류의 화합물도 감지할 수 있는 우수한 검출성능을 가진다.

대표도 - 도6



0, 6, 12, 24 μ M of TNT

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 45303-1

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 신진교수연구지원(이공분야)

연구과제명 인공 지질막 투과와 구조체 연구를 위한 음이온 수용체의 합성

기 여 율 1/1

주관기관 인하대학교 산학협력단

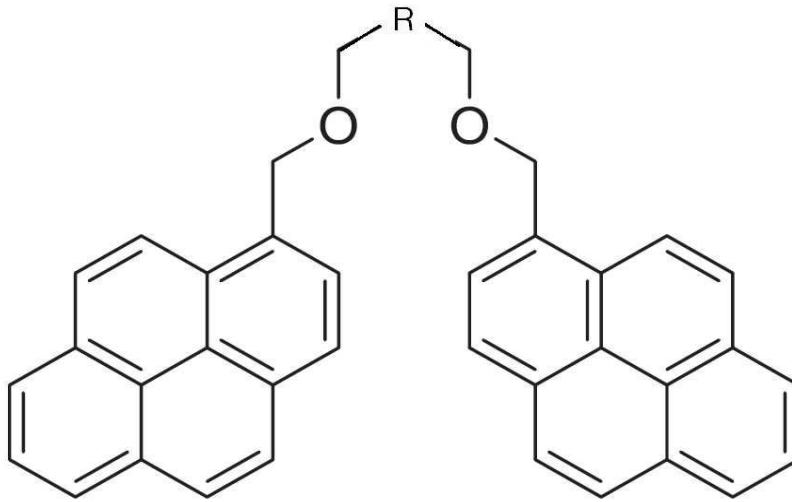
연구기간 2012.05.01 ~ 2013.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

하기의 화학식 1로 표시되는 화합물:

<화학식 1>



(상기 화학식 1에 있어서,

R은 $-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_m-CH[(CH_2)_lCH_3]-(CH_2)_k-$ 및 $-(CH_2)_m-C(=CR_1R_2)-(CH_2)_k-$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이고;

n은 1 내지 10의 정수;

m은 0 내지 6의 정수;

k는 0 내지 6의 정수;

l은 0 내지 6의 정수;

R_1 및 R_2 각각 서로 독립적으로 수소 또는, C1 - C4의 직쇄 또는 측쇄알킬이다).

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R은 $-(CH_2)_n$, $-(CH_2)_m-CH[(CH_2)_lCH_3]-(CH_2)_k-$ 및 $-(CH_2)_m-C(=CR_1R_2)-(CH_2)_k-$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종이고;

n은 1 내지 6의 정수;

m은 0 내지 4의 정수;

k는 0 내지 4의 정수;

l은 0 내지 4의 정수;

R_1 및 R_2 서로 독립적으로 수소 또는, C1 - C4의 직쇄 또는 측쇄알킬인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 R은 $-(CH_2)_n$, $-(CH_2)_m-CH[(CH_2)_lCH_3]-(CH_2)_k-$ 및 $-(CH_2)_m-C(=CR_1R_2)-(CH_2)_k-$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종이고;

n은 1 내지 4의 정수;

m은 0 내지 2의 정수;

k는 0 내지 2의 정수;

l은 0 내지 2의 정수;

R_1 및 R_2 서로 독립적으로 수소, 메틸기 및 에틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 화학식 1의 화합물은,

(1) 1,8-비스(피렌-1-일메톡시)옥탄;

(2) 1,3-비스(피렌-1-일메톡시)프로판;

(3) 1,1'-(2-메틸프로판-1,3-다이일)비스(옥시)비스(메틸렌)다이피렌;

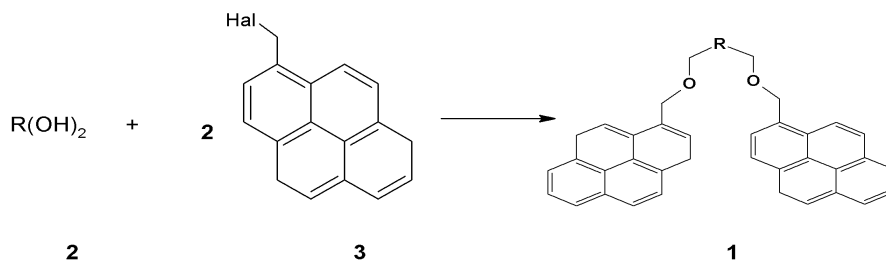
(4) 1,1'-(2-메틸렌프로판-1,3-다이일)비스(옥시)비스(메틸렌)다이피렌; 및

(5) 1,1'-(2-(펜탄-3-일이딘)프로판-1,3-다이일)비스(옥시)비스(메틸렌)다이피렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 5

하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 하기의 다이올(2)과 1-할로메틸피렌(3)을 1:2의 몰비로 반응시키는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

<반응식 1>

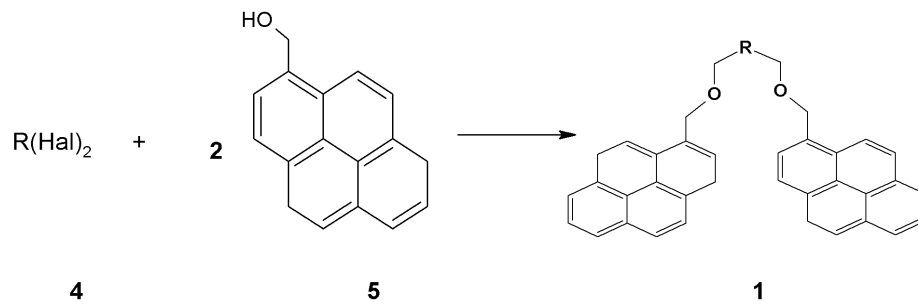


(상기 반응식 1에 있어서, R은 제1항에서 정의하는 바와 같다).

청구항 6

하기 반응식 2에 나타난 바와 같이, 하기의 다이할로화합물(4)과 1-하이드록시메틸피렌(5)을 1:2의 몰비로 반응시키는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

<반응식 2>



(상기 반응식 2에 있어서, R은 제1항에서 정의하는 바와 같다).

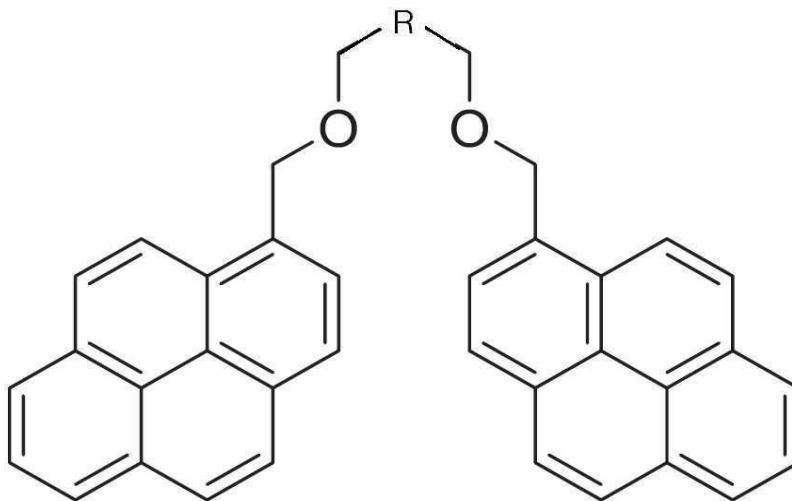
청구항 7

하기 화학식 1로 표시되는 화합물에 빛을 조사하여 니트로아로마틱류 물질을 포함하는 시료용액과 접촉시키는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1의 혼합용액 내의 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 방출되는 형광세기의 변화를 측정하는 단계(단계 2):

를 포함하는 니트로아로마틱류 화합물의 검출방법:

<화학식 1>



(상기 화학식 1에 있어서,

R은 $-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_m-CH[(CH_2)_lCH_3]-(CH_2)_k-$ 및 $-(CH_2)_m-C(=CR_1R_2)-(CH_2)_k-$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이고;

n은 1 내지 10의 정수;

m 은 0 내지 6의 정수;

k 는 0 내지 6의 정수;

1은 0 내지 6의 정수;

R_1 및 R_2 각각 서로 독립적으로 수소 또는, C1 - C4의 직쇄 또는 측쇄알킬이다).

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 니트로아로마틱류 물질은 니트로벤젠, 1,3-다이니트로벤젠, 2,6-다이니트로톨루엔, 1,3,5-트리니트로벤젠, 및 2,4,6-트리니트로톨루엔으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 니트로아로마틱류 화합물의 검출방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 니트로아로마틱류 화합물의 검출은 시료 내 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과의 상호작용에 의한 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 모노머 및 엑시머 상태의 형광세기 변화를 감지함으로써 측정하는 것을 특징으로 하는 니트로아로마틱류 화합물의 검출방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 모노머 및 엑시머 상태의 형광세기 변화는 니트로아로마틱류 화합물의 농도가 증가됨에 따라 모노머 상태의 형광세기는 증가하고 엑시머상태의 형광세기는 감소하는 것을 특징으로 하는 것을 특징으로 하는 니트로아로마틱류 화합물의 검출방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 피렌 다이머를 포함하는 화합물 및 이의 제조방법과 이를 이용한 니트로아로마틱류 화합물의 검출방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 폭발성 물질의 검출을 위한 빠르고, 믿을만한 센서가 테러리즘으로부터 사회를 보호하고 환경오염물질의 제어하는 이점을 제공해왔다.

[0003] 2,4,6-트리니트로톨루엔(TNT)은 가장 널리 사용되는 폭발성 물질 중의 하나이면서, 생명체에 대한 독성이 있는 환경 오염물질로 알려져 있다.

[0004] 예를 들어 전쟁지역의 토양과 지하수 및 군수시설은 이러한 독성물질을 위험수준 이상으로 포함할 수 있는데, 지하수와 미폭발 근접 지역의 토양에 대한 니트로아로마틱류 농도는 각각 500 ppb와 1,000 - 5,000 ppm을 초과할 수 있다. 널리 이용되고 있는 니트로아로마틱류 폭발물질인 2,4,6-트리니트로톨루엔(TNT)은 독성을 가지고 있으며, 섭취되거나 흡입되는 경우에는 피부 자극, 비정상적인 간작용을 유발할 수 있다. 또한 2,4,6-트리니트로톨루엔(TNT)은 남성의 생식력에 부정적인 영향을 끼치고, 최근에는 발암물질의 가능성도 있는 것으로 알려졌다. 따라서, 미국환경보호기관 (US Environmental Protection Agency, EPA)은 음용수의 2,4,6-트리니트로톨루엔(TNT)의 허용 농도를 2 ppb 이하로 지정한 바 있다.

[0005] 2,4,6-트리니트로톨루엔(TNT) 검출의 몇 가지 방법들이 개발되어져왔고, 현재 이용가능하다.

[0006] 기구적 기술들로서, 기체 크로마토그래피-질량 스펙트로스코피(GC-MS), 이온 이동도 분광법 (IMS), 표면-강화 라만 분광법을 포함하는 기구적 기술들, 및 다양한 다른 분광법 기술들이 일반적으로 이용되어진다.

[0007] 이러한 분석방법은 폭발물질에 내재하는 산화환원 활성에 기인하는 전기화학적 방법을 통해서 분석이 이루어진

다. 이러한 분석 방법들은 높은 효율과 많은 경우에 놀라운 감도를 보이지만 대체로 장비의 가격이 높고 휴대성이 낮다.

[0008] 따라서, 가격이 낮고 사용이 편리한 검출장치에 대한 요구가 여전히 남아있다.

[0009] 이러한 점에서 형광물질에 기초한 화학센서는 유망한 대체기술 중 하나이다. 형광물질에 기초한 검출 방법은 다른 방법들에 비하여 감도, 선택성, 실시간 모니터링 등과 같은 몇 가지 장점을 가진다.

[0010] 최근까지 니트로아로마틱류를 검출하기 위한 형광 센서 물질 개발에 많은 노력이 이루어졌다. 예를 들어, 형광 기능의 고분자, 발광 고분자 나노입자 또는 형광 실리콘 나노입자 등이 합성되었고, 형광 스펙트럼에 의하여 니트로아로마틱류를 검출할 수 있음을 확인받았다. 그러나, 니트로아로마틱류의 검출을 위해 이용되는 단일 분자 시스템에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다.

[0011] 이와 관련된 종래기술로서, 특허문헌 1에서는 폭발물(특히 니트로기가 하나 이상 포함된 그룹을 포함하고 있는 물질)을 검출하기 위한 3차원 금속 유기 프레임워크(framework)(MMOFs)를 형성할수 있는 고분자 조성물을 개시하고 있다.

[0012] 또 다른 관련 종래기술인 특허문헌 2에서 개시된 발명은 니트로아로마틱 화합물을 검출하는 형광 컨쥬게이티드 고분자로 구성되는 화학센서에 관한 것이다.

[0013] 또 다른 2,4,6-트리니트로톨루엔(TNT)을 검출하는 유망한 방법들은 컨쥬게이티드 폴리머, 양자점, 나노입자, 은-금 합금 나노구조 등을 이용하는 것들이 있다.

[0014] 이들의 실무에서 높은 민감도와 작동의 용이함 때문에, 나이트로아로마틱류 폭발물질의 검출을 위한 파이-컨쥬게이티드 형광물질의 개발과 그와 같은 화합물에 대한 연구에 대한 엄청난 노력이 있어왔다.

[0015] 지금까지, 분석대상에서 유도된 형광물질은 광유도전자전이(PET), 형광물질 공명에너지전이(FRET), 엑시머/엑시플렉스 형성 또는 소거, 및 공유도전하전이 (PCT)를 포함하는 몇몇의 메커니즘에 의해 활용되어져왔다.

[0016] 이러한 기술들 중에, 엑시머/엑시플렉스 형성 또는 소거는 두 이합체 피렌이 평행하게 정렬되고 엑시머를 형성할 수 있다는 가정 하에 피렌이 쉽게 간단한 분자에 결합되어질 수 있으므로 매우 매력적으로 생각되어진다.

[0017] 이러한 전략이 매력적이더라도, 평행한 다이피렌일 그룹의 구조가 칼릭사린 (calixarene)이나 적합한 결합지점들과 같은 템플릿들 중 어느 하나를 요구한다고 종종 여겨진다. 그러므로, 다이피렌일 모티프(motif)들로 유기 니트로화합물들을 검출할 수 있는 다이피렌일 형광물질 센서와 같은 것들은 드물다.

[0018] 대신에, 2,4,6-트리니트로톨루엔(TNT)검출용 센서들의 대부분은 전자가 풍부한 분자와 전자가 부족한 나노아로마틱간의 분자간 상호작용을 이용한다. 추측컨대, 적합한 이합체 구조(두 평행한 다이피렌일 그룹)가 반드시 형성되지는 않지만, 단순한 다이피렌일 유도체들이 전자가 부족한 종들의 추가에 대해 연속적으로 소거로 이끌 수 있는 소수적 작용과 입체 무리를 이용하여 엑시머를 효과적으로 형성할 수 있다고 보인다.

[0019] 특히, 유사한 입체 무리를 이용한 비대칭적인 합성에서 널리 사용되었지만, 간단한 입체 무리를 이용한 초분자 화학에서는 거의 쓰이지 않았다.

[0020] 본 발명의 발명자들은 반-수용성 매개체에서 전자가 부족한 니트로아로마틱화합물들을 소수적 상호작용 및 입체 무리를 이용하여 간단한 단분자 화합물을 통해서 검출할 수 있음을 알아내어 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

- [0021] 1. 특허문헌 1 : 미국출원번호 US 2012/824,008
 [0022] 2. 특허문헌 2 : 미국출원번호 US 2011/547,598

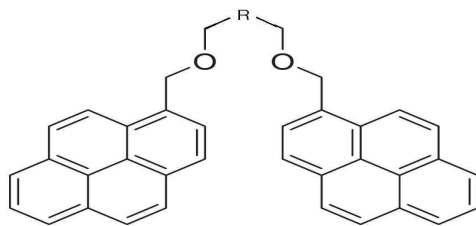
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0023] 본 발명의 목적은 피렌 다이머를 포함하는 화합물을 제공하는 것이다.
 [0024] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 피렌 다이머를 포함하는 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.
 [0025] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 피렌 다이머를 포함하는 화합물을 이용하여 니트로아로마틱류 화합물을 검출하는 방법을 제공하는 것이다.

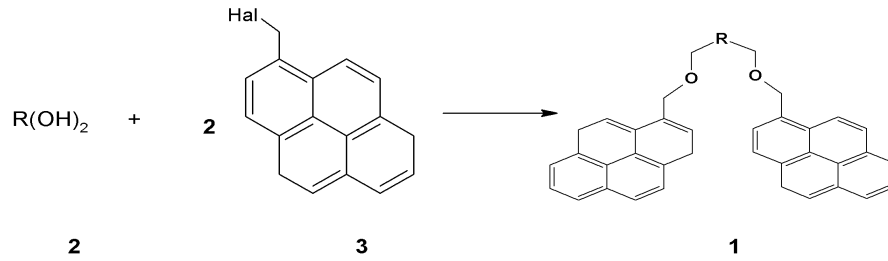
과제의 해결 수단

- [0026] 상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명은,
 [0027] 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.
 [0028] <화학식 1>



- [0029] (상기 화학식 1에 있어서,
 [0030] R은 $-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_m-CH[(CH_2)_lCH_3]-(CH_2)_k-$ 및 $-(CH_2)_m-C(=CR_1R_2)-(CH_2)_k-$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이고;
 [0031] n은 1 내지 10의 정수;
 [0032] m은 0 내지 6의 정수;
 [0033] k는 0 내지 6의 정수;
 [0034] l은 0 내지 6의 정수;
 [0035] R₁ 및 R₂ 각각 서로 독립적으로 수소 또는, C1 - C4의 직쇄 또는 측쇄알킬이다)
 [0036] 또한, 본 발명은
 [0037] 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 하기의 다이올(2)과 1-할로메틸피렌(3)을 1:2의 몰비로 반응시키는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0039] <반응식 1>



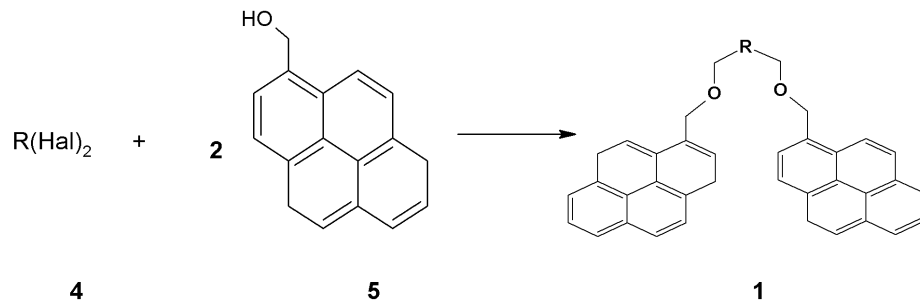
[0040]

[0041] (상기 반응식 1에 있어서, R은 상기 화학식 1에서 정의하는 바와 같다).

[0042]

나아가, 본 발명은, 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이, 하기의 다이할로화합물(4)과 1-하이드록시메틸피렌(5)을 반응시키는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 물질이 포함된 용액을 제조하는 단계를 포함하는 제조방법을 제공한다.

[0043] <반응식 2>



[0044]

[0045] (상기 반응식 2에 있어서, R은 상기 화학식 1에서 정의하는 바와 같다)

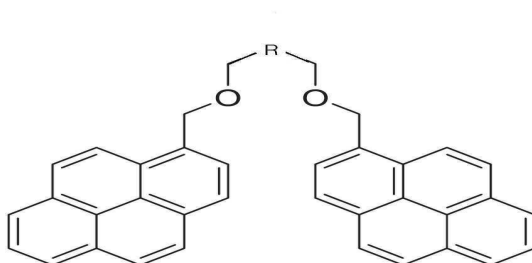
[0046] 또한, 본 발명은

[0047] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물에 빛을 조사하여 니트로아로마틱류 물질을 포함하는 시료용액과 접촉시키는 단계(단계 1); 및

[0048] 상기 단계 1의 혼합용액 내의 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 방출되는 형광세기의 변화를 측정하는 단계(단계 2);

[0049] 를 포함하는 니트로아로마틱류 화합물의 검출방법을 제공한다.

[0050] <화학식 1>



[0051]

[0052] (상기 화학식 1에 있어서,

[0053] R 은 $-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_m-CH[(CH_2)_lCH_3]-(CH_2)_k-$ 및 $-(CH_2)_m-C(=CR_1R_2)-(CH_2)_k-$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이고;

[0054] n 은 1 내지 10의 정수;

- [0055] m은 0 내지 6의 정수;
- [0056] k는 0 내지 6의 정수;
- [0057] l은 0 내지 6의 정수;
- [0058] R₁ 및 R₂ 각각 서로 독립적으로 수소 또는, C1 - C4의 직쇄 또는 측쇄알킬이다)

발명의 효과

- [0059] 본 발명에 따르면, 폭발성 물질인 니트로아로마틱류 화합물을 형광성을 가지는 피렌 다이머를 포함하는 화합물의 성질을 이용하여 시각적으로 용이하게 검출 할수 있으며, 나아가 2 ppb 미만의 니트로아로마틱류의 화합물도 감지할 수 있는 우수한 검출성능을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0060] 도 1은 피렌 다이머를 포함하는 화합물이 TNT와 화학적 상호작용하는 원리를 나타낸 그림이고,
- 도 2는 HPLC 등급 물 또는 PBS 완충용액 (10 mM PBS 완충용액, PH=7.0)에서 대상분자들의 첨가 하에 관찰되어진 퀀칭효율(형광세기의 감소)(아세톤 : 물(또는 PBS 버퍼) = 2 : 8(부피비)인 용액 내 본 발명에 따른 실시예 4(1.55×10^{-6} M) : 대상물질 = 1 : 4 (345 nm 파장의 빛에서 여기됨)을 포함)이고,
- 도 3는 본 발명에 따른 실시예 4 및 TNT가 각각 CDC13 내에서 동량으로(각각 3 mM) 존재하는 경우의 2D NOESY NMR 스펙트럼이고,
- 도 4은 본 발명에 따른 실시예 4(a)와 실시예 5(b)의 TNT와 상호작용하는 AM 1(semi empirical Austin Model 1)에 의한 최적화 구조이고,
- 도 5는 본 발명에 따른 실시예 4의 화합물(1.55×10^{-6} M) : 대상 화합물(RDX = 1,3,5-트리니트로퍼하이드로-1,3,5-트라이아진, NB= 니트로벤젠, Tol=톨루엔, DNT= 2,6-다이니트로톨루엔, DNB= 1,3-다이니트로벤젠, TNT= 2,4,6-트리니트로톨루엔)의 중량비가 1:4가 되도록 아세톤 수용액(아세톤: 물 = 2 : 8(부피비))내에서 혼합된 용액을 345 nm의 파장을 가진 빛으로 여기시켜서 관찰한 퀀칭효율(형광세기의 감소)이고,
- 도 6은 본 발명에 따른 실시예 4(아세톤 : 물 = 2 : 8(부피비))내에서 7.5×10^{-6} M에 TNT(0 - 24 μ M)의 다양한 양을 첨가하여 관찰한 형광의 변화를 나타낸 사진이고,
- 도 7은 본 발명에 따른 실시예 1의 혼합용액(아세톤:물 = 2:8인 용액 내의 실시예 1(1.55×10^{-6} M))에 4 당량의 TNT를 점차적으로 증가시켜서 첨가시켜서, 345 nm의 파장을 가진 빛을 조사시키고, 실시예 1의 형광변화를 측정하여 나타낸 그래프((a): 파장범위에 따른 형광의 세기 변화, (b): 첨가되는 TNT의 농도에 따른 F/F₀의 값을 도시한 그래프)이고,
- 도 8은 본 발명에 따른 실시예 2의 혼합용액(아세톤:물 = 2:8인 용액 내의 실시예 2(1.55×10^{-6} M))에 4 당량의 TNT를 점차적으로 증가시켜서 첨가시켜서, 345 nm의 파장을 가진 빛을 조사시키고, 실시예 2의 형광변화를 측정하여 나타낸 그래프((a): 파장범위에 따른 형광의 세기 변화, (b): 첨가되는 TNT의 농도에 따른 F/F₀의 값을 도시한 그래프)이고,
- 도 9은 본 발명에 따른 실시예 3의 혼합용액(아세톤:물 = 2:8인 용액 내의 실시예 3(1.55×10^{-6} M))에 4 당량의 TNT를 점차적으로 증가시켜서 첨가시켜서, 345 nm의 파장을 가진 빛을 조사시키고, 실시예 3의 형광변화를 측정하여 나타낸 그래프((a): 파장범위에 따른 형광의 세기 변화, (b): 첨가되는 TNT의 농도에 따른 F/F₀의 값을 도시한 그래프)이고,
- 도 10은 본 발명에 따른 실시예 4의 혼합용액(아세톤:물 = 2:8인 용액 내의 실시예 4(1.55×10^{-6} M))에 4 당량의 TNT를 점차적으로 증가시켜서 첨가시켜서, 345 nm의 파장을 가진 빛을 조사시키고, 실시예 4의 형광변화를 측정하여 나타낸 그래프((a): 파장범위에 따른 형광의 세기 변화, (b): 첨가되는 TNT의 농도에 따른 F/F₀의 값을 도시한 그래프)이고,

도 11은 본 발명에 따른 실시예 5의 혼합용액(아세톤:물 = 2:8인 용액 내의 실시예 5(1.55×10^{-6} M))에 4 당량의 TNT를 점차적으로 증가시켜서 첨가시켜서, 345 nm의 파장을 가진 빛을 조사시키고, 실시예 5의 형광변화를 측정하여 나타낸 그래프((a): 파장범위에 따른 형광의 세기 변화, (b): 첨가되는 TNT의 농도에 따른 F/F₀의 값을 도시한 그래프)이고,

도 12는 비교예 1의 혼합용액(아세톤:물 = 2:8인 용액 내의 비교예 1(1.55×10^{-6} M)) 4 당량의 TNT를 점차적으로 증가시켜서 첨가시켜서, 335 nm의 파장을 가진 빛을 조사시키고, 비교예 1의 형광변화를 측정하여 나타낸 그래프((a): 파장범위에 따른 형광의 세기 변화, (b): 첨가되는 TNT의 몰농도에 따른 F/F₀ 값을 도시한 그래프)이고,

도 13는 481 nm 파장의 빛 조사하에, 아세톤:물 = 2:8(부피비)내에 용해된 본 발명에 따른 실시예 4에 첨가되는 TNT의 농도 변화(0 - 16ppb)에 따른 형광세기를 측정하여 나타낸 그래프이고,

도 14의 (a)는 본 발명에 따른 실시예 4(4.4 nM, 아세톤:물 = 2:8(부피비) 내)의 345 nm의 파장의 빛 조사 하에서 TNT(0 - 16 ppb)의 첨가에 의한 형광변화를 나타낸 그래프이고, (b)는 상기 (a)($R^2=0.997$, 0-4 ppm)로부터 다시 만들어진 481 nm의 파장의 빛 조사 하에서 관찰된 형광세기들이고,

도 15는 481 nm 파장의 빛을 조사한 본 발명에 따른 실시예 4의 다양한 농도에 따른 형광세기의 변화(아세톤 : 물 = 2 : 8(부피비))를 나타낸 그래프이고,

도 16은 본 발명에 따른 실시예 4의 TNT와 혼합된 용액 내 몰비에 따른 형광세기의 변화를 나타낸 잡 플롯(Job plot)이고,

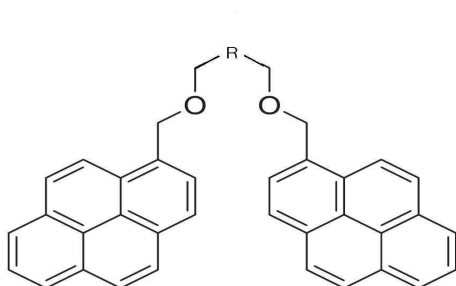
도 17은 CDCl₃에서 본 발명에 따른 실시예 4를 TNT(4 mM)에 첨가하여 측정한 TNT의 쌓여진(stacked) ¹H-NMR 스펙트라이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

본 발명은 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

<화학식 1>



상기 화학식 1에 있어서,

R은 $-(CH_2)_n-$, $-(CH_2)_m-CH[(CH_2)_lCH_3]-(CH_2)_k-$ 및 $-(CH_2)_m-C(=CR_1R_2)-(CH_2)_k-$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종 이고;

n은 1 내지 10의 정수;

m은 0 내지 6의 정수;

k는 0 내지 6의 정수;

l은 0 내지 6의 정수;

[0071] R_1 및 R_2 각각 서로 독립적으로 수소 또는, C1 - C4의 직쇄 또는 측쇄알킬이다.

[0072] 바람직하게는, 본 발명에 따른 상기 R에 있어서, R은 $-(CH_2)_n$, $-(CH_2)_m-CH[(CH_2)_lCH_3]-(CH_2)_k-$ 및 $-(CH_2)_m-C(=CR_1R_2)-(CH_2)_k-$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종이고;

[0073] n은 1 내지 6의 정수;

[0074] m은 0 내지 4의 정수;

[0075] k는 0 내지 4의 정수;

[0076] l은 0 내지 4의 정수;

[0077] R_1 및 R_2 서로 독립적으로 수소 또는, C1 - C4의 직쇄 또는 측쇄알킬이다.

[0078] 더욱 바람직하게는, 본 발명에 따른 상기 R에 있어서, R은 $-(CH_2)_n$, $-(CH_2)_m-CH[(CH_2)_lCH_3]-(CH_2)_k-$ 및 $-(CH_2)_m-C(=CR_1R_2)-(CH_2)_k-$ 으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종이고;

[0079] n은 1 내지 4의 정수;

[0080] m은 0 내지 2의 정수;

[0081] k는 0 내지 2의 정수;

[0082] l은 0 내지 2의 정수;

[0083] R_1 및 R_2 서로 독립적으로 수소, 메틸기 및 에틸기로 이루어지는 군에서 선택되는 1종인 것을 특징으로 하는 화합물이다.

[0084] 더욱 바람직하게는, 본 발명에 따른 상기 화학식 1의 화합물은,

[0085] (1) 1,8-비스(피렌-1-일메톡시)옥탄;

[0086] (2) 1,3-비스(피렌-1-일메톡시)프로판;

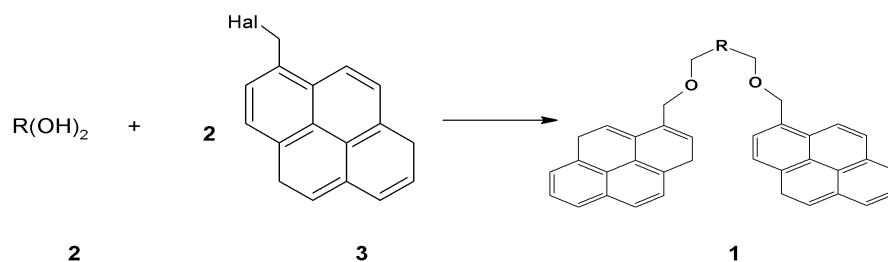
[0087] (3) 1,1'-(2-메틸프로판-1,3-다이일)비스(옥시)비스(메틸렌)다이피렌;

[0088] (4) 1,1'-(2-메틸렌프로판-1,3-다이일)비스(옥시)비스(메틸렌)다이피렌; 및

[0089] (5) 1,1'-(2-(펜탄-3-일이딘)프로판-1,3-다이일)비스(옥시)비스(메틸렌)다이피렌으로 이루어지는 군에서 선택되는 1종이다.

[0090] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이, 하기의 다이올(2)과 1-할로메틸피렌(3)을 1:2의 몰비로 반응시키는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0091] <반응식 1>



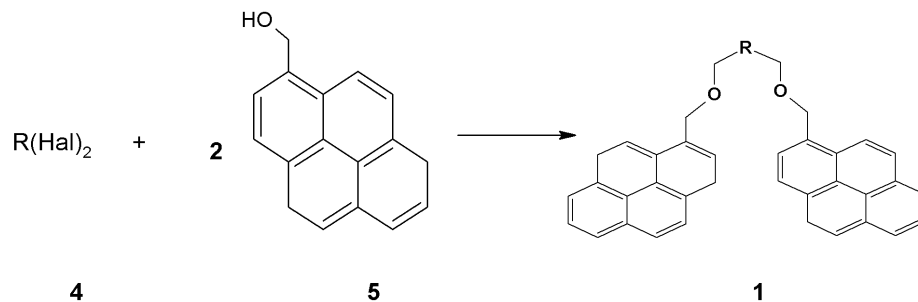
[0092]

[0093] 상기 반응식 1에 있어서, R은 제1항에서 정의하는 바와 같다.

[0094] 상기 반응은 다이올(2) 한 분자와 1번 탄소 위치에 메틸할로겐기가 치환된 두 분자의 할로메틸피렌(3)이 치환 반응에 의해 수행될 수 있다. 이때, 반응을 가속시키기 위해, 다이메틸포름아마이드(DMF)와 같은 촉매 존재 하에서 수행될 수 있다.

[0095] 나아가, 하기 반응식 2에 나타낸 바와 같이, 하기의 다이할로화합물(4)과 1-하이드록시메틸피렌(5)을 1:2의 몰 비로 반응시키는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0096] <반응식 2>



[0097] 상기 반응식 2에 있어서, R은 제1항에서 정의하는 바와 같다.

[0099] 상기 반응은 다이할로화합물(4) 한 분자와 1번 탄소 위치에 하이드록시기를 가지는 하이드록시메틸피렌(5) 두 분자 간의 치환 반응에 의해 수행될 수 있다.

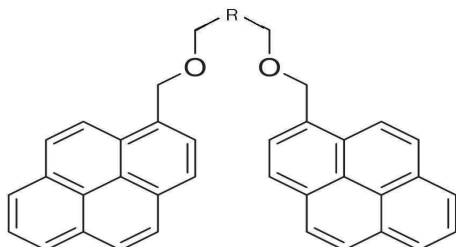
[0100] 이때, 반응을 가속시키기 위해, 다이메틸포름아마이드(DMF)와 같은 촉매 존재하에서 수행될 수 있다.

[0101] 나아가, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물에 빛을 조사하여 니트로아로마틱류 물질을 포함하는 시료 용액과 접촉시키는 단계(단계 1); 및

[0102] 상기 단계 1의 혼합용액 내의 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 방출되는 형광세기의 변화를 측정하는 단계(단계 2);

[0103] 를 포함하는 니트로아로마틱류 화합물의 검출방법을 제공한다:

[0104] <화학식 1>



[0105] (상기 화학식 1에 있어서, R은 본 명세서에서 정의된 바와 같다).

[0107] 상기 검출방법은 본 발명에 따른 두 피레닐기와 니트로아로마틱류 화합물간의 상호작용에 의해서 수행되어진다. 도 1에서는 본 발명에 따른 피렌 다이머를 포함하는 화합물이 상기 전자가 부족한 니트로아로마틱화합물과의 소

수적 상호작용 및 입체 무리를 통한 상호작용을 도시화하였다.

- [0108] 이하, 본 발명을 각 단계별로 상세히 설명한다.
- [0109] 먼저, 단계 1은 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물에 빛을 조사하여 들뜬상태의 엑시머분자 등을 생성시켜, 니트로아로마티류 화합물과 접촉시키는 단계이다.
- [0110] 구체적으로는, 일정한 파장범위 내의 빛이 조사된 피렌 다이머를 포함하는 본 발명에 따른 화합물은 엑시머 등을 포함하는 들뜬 분자를 가지게 되고, 가시광선 영역을 포함한 파장영역에서 형광을 방출하게 된다. 이어서, 니트로아로마티류 물질을 포함하는 시료용액을 상기 피렌 다이머를 포함하는 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물에 접촉시켜 이후의 단계 2에서 형광세기의 측정을 가능하게 하는 단계이다.
- [0111] 상기 단계 1의 화합물간 접촉은 반 수용성 매개체에서 더욱 효과적이다.
- [0112] 이와 관련하여, 도 2에서는 반-수용성 매개체의 영향과 관련하여, 물과 PBS 버퍼용액에서의 상기 켈칭효율(형광세기감소)을 나타낸 것으로 물과 PBS 버퍼용액 간의 효율차이가 거의 없음을 알 수 있다.
- [0113] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물과 니트로아로마티류 화합물의 상호작용은 두 피렌일기 사이의 탄소사슬의 거리에 영향을 받는다. 즉, 치환기 R이 알킬인 경우, R의 길이가 길어질수록, 니트로아로마티류와 두 피렌일기 간의 상호작용을 위한 에너지장벽이 커지게 되어 화학센서로서의 성능이 저하된다.
- [0114] 한편, 치환기 R이 이중결합을 포함하는 알케닐 구조를 갖는 경우, 이중결합을 포함하지 않는 경우와 대비하여 상대적으로 낮은 에너지에 의해 분자 내 두 피렌일이 나란히 정렬될 수 있어 니트로아로마티류와의 상호작용에 유리하다. 그러나, 이중결합에 결합된 치환기 R₁ 및 R₂가 탄소 수 5 이상의 고급 알킬인 경우에는 오히려 입체적 장애로 인해 두 피렌일기가 니트로아로마티류와 상호작용에 유리하도록 배치되기 어려워 화학센서로서의 성능이 저하된다.
- [0115] 따라서, 본 발명에 따른 화합물의 이중결합내 두 치환기는 상대적으로 부피가 작아 이중결합 사이에 입체장애가 적은 수소 또는 C1 - C4의 알킬기인 것이 바람직하고, 수소, 메틸기 또는 에틸기인 것이 더욱 바람직하다.
- [0116] 참고로, 도 3을 참조하면, TNT 1 분자가 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물의 두 피렌일기 사이에 놓여 상호작용하게 됨을 알 수 있다.
- [0117] 또한, 도 4에서는 실시예 4(a)와 실시예 5(b)의 두 피렌일 기가 TNT 분자와 상호작용하는 AM 1(semi empirical Austin Model 1)에 의한 최적화 구조를 나타내고 있다.
- [0118] 본 발명에 따른 상기 니트로아로마티류 물질은 니트로벤젠, 1,3-다이니트로벤젠, 2,6-다이니트로톨루엔, 1,3,5-트리니트로벤젠, 2,4,6-트리니트로톨루엔 등을 들 수 있다. 특히, 본 발명에 따른 검출방법은 TNT를 검출하는데 유용하게 사용 될 수 있다.
- [0119] 아로마티류 화합물에서 질산기와 같은 전자를 끄는기가 결합되어 있으면, 분자내 벤젠고리내의 전자 밀도가 떨어지게 되어, 본 발명에 따른 화합물의 전자가 풍부한 두 피렌일기와 용이하게 작용할 수 있다.
- [0120] 도 5를 참조하면, 본 발명에 따른 화합물은 모든 니트로아로마티류 화합물을 대상으로 검출할 수 있으나, 특히, 2,4,6-트리니트로톨루엔(TNT)에 대한 검출효과가 매우 우수함을 알 수 있다.
- [0121] 다음으로, 상기 단계 2는 상기 단계 1을 수행함으로써, 피렌 다이머를 포함하는 본 발명에 따른 화합물에서 방출하는 형광세기 변화를 관찰하는 단계로서, 구체적으로, UV 1800 스펙트로포토미터와 같은 광학기기를 이용하여 수행할 수 있으나, 상기 형광세기의 변화는 가시광선 영역의 파장범위 내에서 더욱 크게 나타나므로 육안으로도 관찰이 가능하다.

[0122]

[0123] 본 발명에 따른 상기 니트로아로마티류 화합물의 검출은 시료 내 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과의 상호작용에 의한 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 모노머 및 엑시머 상태의 형광세기 변화를 감지함으로써 측정될 수 있다.

[0124] 구체적으로, 본 발명에 따른 화합물은 화학센서로 사용될 수 있는데, 이를 반 수용성 용액, 예를들면, 아세톤 : 물의 부피비가 2 : 8인 1.55×10^{-6} M 용액에 용해시키고, 본 발명에 따른 화합물이 쉽게 광에너지를 흡수하여 여기상태에 이를 수 있는 파장범위(예를들어, 345 nm)의 빛을 조사시키면, 낮은 파장영역의 모노머 형태의 분자로부터의 형광 및 엑시머 형태의 분자로부터 상대적으로 강한 세기의 형광을 관찰할 수가 있다.

[0125] 그 후, 니트로아로마티류 화합물을 상기 혼합용액에 첨가하여 본 발명에 따른 화합물과 접촉하게 하면, 도 1에서 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물 분자 내의 두 피렌일기와 니트로아로마티류의 상호작용을 통해 결합하게 되어 엑시머로부터 관찰되는 형광세기가 감소하고, 모노머로부터 관찰되는 형광세기가 증가하는 것을 관찰할 수 있다.

[0126] 따라서, 실험기기에 의해서 뿐만 아니라 육안으로도 용이하게 본 발명에 따른 화합물과 접촉하게 되는 니트로아로마티류 화합물의 농도가 증가함에 따라 작아지는 형광세기를 관찰할 수 있다.

[0127] 또한, 본 발명에 따른 화합물의 형광센서로서의 민감도(특히, TNT에 대하여)는 매우 높아서 2 ppb 이하의 니트로아로마티류 화합물의 검출이 가능하다.

[0128] 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 모노머 및 엑시머 상태의 형광세기 변화는 니트로아로마티류 화합물의 농도가 증가됨에 따라 모노머 상태의 형광세기는 증가하고 엑시머 상태의 형광세기는 감소하는 것이 바람직하다.

[0129] 상기 변화되는 형광세기의 형광의 파장영역은 가시광선일 수 있다.

[0130] 따라서, 실험기기에 의해서뿐만 아니라 육안으로도 용이하게 본 발명에 따른 화합물과 접촉하게 되는 니트로아로마티류 화합물의 농도가 증가함에 따라 작아지는 형광세기를 관찰할 수 있다.

[0131] 또한, 본 발명에 따른 화합물의 형광센서로서의 민감도(특히, TNT에 대하여)는 매우 높아서 2 ppb 이하의 니트로아로마티류 화합물의 검출이 가능하다.

[0132] 도 6를 참조하면, 단지 6 μ M의 TNT가 포함된 혼합용액 내에서도 첨가 전(0 μ M)에 비하여 육안으로 관찰 가능한 정도의 형광세기의 감소가 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0133] 상기 형광세기 변화의 측정에 있어서, 상대적인 형광세기 감소비율은 하기의 수학식 1에 의해서 구해질 수 있다.

[0134] <수학식 1>

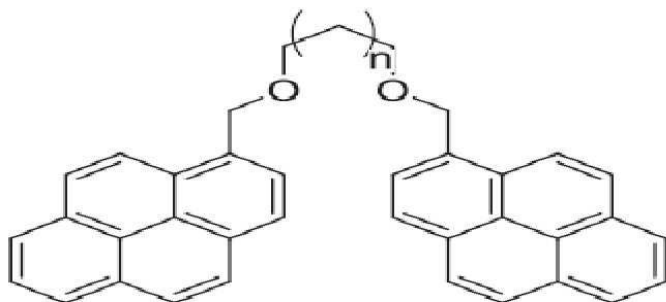
$$y = (1 + b \times \chi \times K) / (1 + \chi \times K)$$

[0136] 상기 수학식 1에서 y 는 F/F_0 (F는 특정 TNT 농도에 대한 각 화학센서의 농도에서의 빛의 세기이고, F_0 는 TNT가 없는 각 화학센서의 농도에서의 빛의 세기)이고, χ 는 TNT의 몰농도이다.

[0137] 이하, 하기의 실시예 등을 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다.

[0138] 하기의 실시예 등은 본 발명을 예시하는 것일 뿐 이에 의하여 본 발명의 내용이 제한되는 것은 아니다.

[0139] <실시예 1> 1,8-비스(피렌-1-일메톡시)옥탄의 제조 (n=6)



실시예 1

[0140]

[0141] 1,8-옥탄다이올(99 mg, 0.68 mmol)(1당량)과 1-(브로모메틸)피렌(440 mg, 1.49 mmol)(2.2당량), 3 mL([다이올]=50 mM)의 무수 다이메틸포름아마이드(DMF)를 N_2 와 NaH(3당량)의 존재 및 상온 조건 하에서, 둥근바닥플라스크에 첨가하였다. 상기 플라스크 안의 혼합된 용액을 상온에서 1 시간 동안 교반하였다. 그 후, 증류수를 첨가하여 용액을 급냉 및 희석시켰다. 이어서, 상기 혼합용액에 다이클로로메틸(DCM)을 첨가하여 유기물질을 추출하였고, 여기서 생긴 유기층은 다시 황산나트륨(Na_2SO_4)을 포함하는 필터를 통해 걸렀고 이렇게 걸러진 용액을 감압 증류하였다. 상기 결과물을 실리카겔 컬럼크로마토그래피(EtOAc : Hexane = 1 : 5 (부피비))를 이용하여 결과물의 순도를 높여서 피렌 다이머를 포함하는 화합물의 고체상 태, 120 mg을 31 %의 수율로 얻었다.

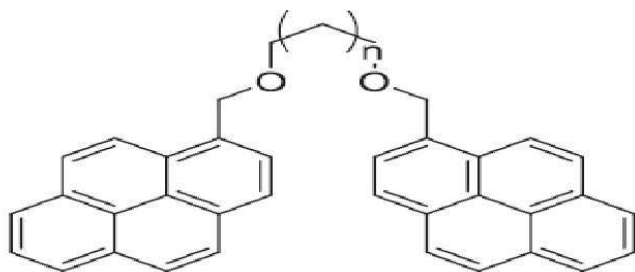
[0142] 또한, 생성된 화합물의 화학구조식이 예상한 것과 일치하는지를 확인하기 위해 1H -NMR 및 ^{13}C -NMR 결과를 25 °C에서 배리안 유니티 이노바 400(Varian Unity Innova 400)을 사용하여 측정하였다.

[0143] 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) [ppm] 1.22-1.31 (m, 8H), 1.60 (m, 4H), 3.56 (t, J=6.6 Hz, 4H), 5.19 (s, 4H), 7.96-8.06 (m, 8H), 8.10-8.19 (m, 8H), 8.36 (J=9.2 Hz, 2H);

[0144] ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) [ppm] 26.3, 29.5, 30.0, 70.7, 71.7, 123.7, 124.7, 124.9, 125.1, 125.3, 125.4, 126.1, 127.1, 127.5, 127.6, 127.8, 129.5, 131.0, 131.4, 131.4, 132.0;

[0145] HRMS-ESI: m/z [$M + Na$] $^+$ ($C_{38}H_{28}O_2Na$ 에 대한 계산): 597.2770; found: 597.2769.

[0146] <실시예 2> 1,3-비스(피렌-1-일메톡시)프로판의 제조 (n=1)



실시예 2

[0147]

[0148] 실시예 1에서 상기 둥근 플라스크 안에서 제조되는 초기 혼합용액에 있어서,

[0149] 1-(브로모메틸)피렌(200 mg, 0.68 mmol)과 1,3-프로판다이올(23.4 mg, 0.31 mmol)을 사용한 것을 제외하고는

실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 수행하여 피렌 다이머를 포함하는 화합물, 120 mg을 74 %의 수율로 얻었다.

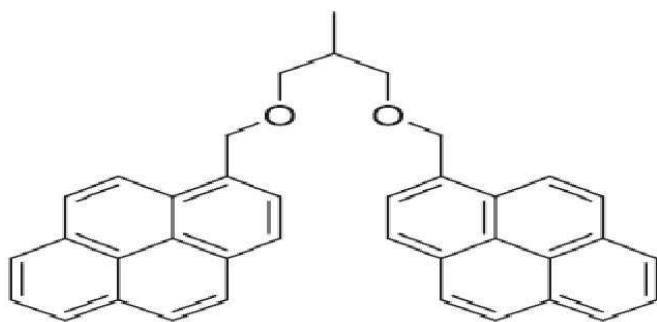
[0150] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) [ppm] 2.01 (tt, $J_{1/4}$ 6.1 Hz, 2H), 3.74 (t, $J_{1/4}$ 6.3 Hz, 4H), 5.12 (s, 4H), 7.88 (d, $J_{1/4}$ 7.8 Hz, 2H), 7.94e8.05 (m, 10 H), 8.13

[0151] ($J_{1/4}$ 7.6 Hz, 2H), 8.14 ($J_{1/4}$ 7.6 Hz, 2H), 8.27 ($J_{1/4}$ 9.2 Hz, 2H);

[0152] $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) [ppm] 30.4, 67.1, 71.5, 123.4, 124.4, 124.6, 124.8, 125.13, 125.14, 125.8, 126.8, 127.2, 127.4, 127.5, 129.2, 130.7, 131.1, 131.16, 131.5;

[0153] HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ($\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Na}$ 에 대한 계산): 527.1987; found: 527. 1986.)

[0154] <실시예 3> 1,1'-(2-메틸프로판-1,3-다이일)비스(옥시)비스(메틸렌)다이하렌의 제조



실시예 3

[0155]

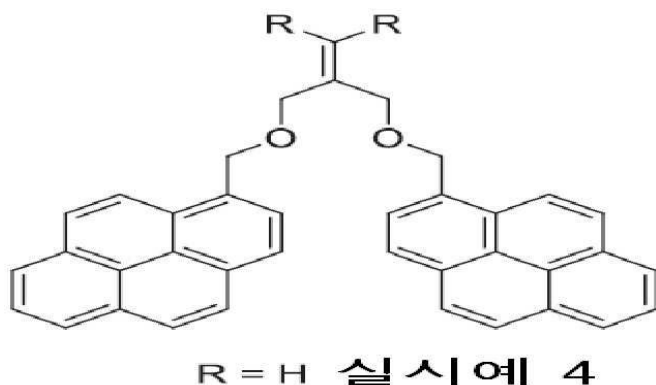
[0156] 실시예 1에서 상기 둥근 플라스크 안에서 제조되는 초기 혼합용액에 있어서, 1-(브로모메틸)피렌(200 mg, 0.68 mmol)과 2-메틸프로판-1,3-다이올(27.76 mg, 0.31 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 수행하여 피렌 다이머를 포함하는 화합물의 진득한 액체상태, 88 mg을 55 %의 수율로 얻었다.

[0157] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) [ppm] 1.03(d, $J_{1/4}$ 6.9 Hz, 3H), 2.20 (m, 1H), 3.54 (dd, $J_{1/4}$ 8.9, 5.7 Hz, 2H), 3.61 (dd, $J_{1/4}$ 8.9, 6.3 Hz, 2H), 5.11 (s, 4H), 7.88 (d, $J_{1/4}$ 7.8 Hz, 2H), 7.93e8.05 (m, 10H), 8.13 ($J_{1/4}$ 7.6 Hz, 2H), 8.14 ($J_{1/4}$ 7.6 Hz, 2H), 8.27 ($J_{1/4}$ 9.2 Hz, 2H);

[0158] $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) [ppm] 14.8, 34.7, 71.8, 72.7, 123.6, 124.6, 124.9, 125.0, 125.3, 125.3, 126.0, 126.9, 127.4, 127.6, 127.6, 129.3, 130.9, 131.3, 131.4, 131.9;

[0159] HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ($\text{C}_{38}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{Na}$ 에 대한 계산): 541.2143; found: 541.2144.)

[0160] <실시예 4> 1,1'-(2-메틸렌프로판-1,3-다이일)비스(옥시)비스(메틸렌)다이피렌의 제조



[0161]

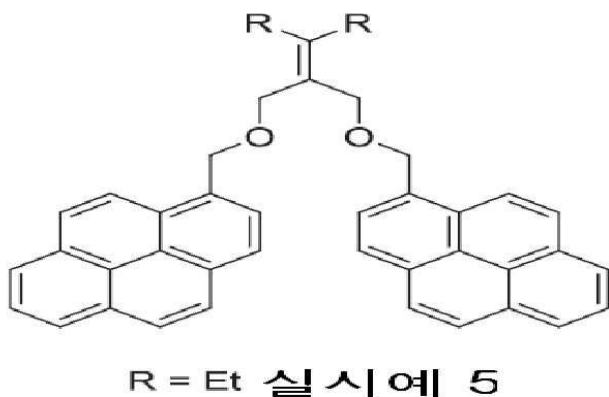
[0162] 실시예 1에서 상기 둥근 플라스크 안에서 제조되는 초기 혼합용액에 있어서, 3-클로로-2-(클로로메틸)프로-1-펜 (50 μ l, 0.47 mmol)과 1-피렌메탄올(240 mg, 1.03 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 수행하여 피렌 다이머를 포함하는 화합물의 고체상태, 120 mg을 49 %의 수율로 얻었다.

[0163] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) [ppm] 4.21 (s, 4H), 5.18 (s, 4H), 5.35 (s, 2H), 7.92 (d, $J_{\text{H}} 7.8$ Hz, 2H), 7.95-8.04 (m, 10H), 8.13 (d, 7.8 Hz, 2H), 8.16 (d, 7.6 Hz, 2H), 8.30 (d, $J_{\text{H}} 9.2$ Hz, 2H);

[0164] $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) [ppm] 70.8, 70.9, 114.0, 123.3, 124.4, 124.6, 124.8, 125.13, 125.14, 125.8, 126.8, 127.3, 127.4, 127.6, 129.2, 130.7, 131.15, 131.16, 131.3, 142.8;

[0165] HRMS-ESI: m/z $[\text{M} + \text{Na}]^+$ ($\text{C}_{38}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{Na}$ 에 대한 계산): 539.1987; found: 539.1990

[0166] <실시예 5> 1,1'-(2-(펜탄-3-일이딘)프로판-1,3-다이일)비스(옥시)비스(메틸렌)다이피렌의 제조



[0167]

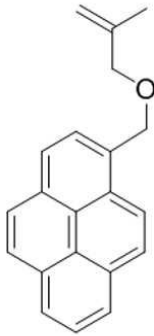
[0168] 실시예 1에서 상기 둥근 플라스크 안에서 제조되는 초기 혼합용액에 있어서, 1-브로모-2-(브로모메틸)-3-에틸펜-2-틴(240 mg, 0.89 mmol)과 1-피렌메탄올(454 mg, 1.96 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 수행하여 피렌 다이머를 포함하는 화합물의 고체상태, 240 mg을 47 %의 수율로 얻었다.

[0169] $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) [ppm] 1.00 (t, $J_{\text{H}} 7.5$ Hz, 6H), 2.18 (q, $J_{\text{H}} 7.5$ Hz, 4H), 4.24 (s, 4H), 5.09 (s, 4H), 7.75 (d, $J_{\text{H}} 7.8$ Hz, 2H), 7.94e8.03 (m, 10H), 8.13 (m, 4H), 8.25 ($J_{\text{H}} 9.2$ Hz, 2H);

[0170] $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3) [ppm] 14.2, 25.1, 67.7, 71.1, 123.7, 124.6, 124.9, 125.00, 125.2, 125.3, 126.0, 126.9, 127.2, 127.4, 127.6, 129.4, 130.9, 131.3, 131.4, 131.9, 149.1;

[0171] HRMS-ESI: m/z $[M + Na]^+$ ($C_{42}H_{36}O_2Na$ 에 대한 계산): 595.2613; found: 595.2613.

[0172] <비교예 1> 1-((2-메틸아릴옥시)메틸)피렌의 제조



비교예 1

[0173]

[0174] 실시예 1에서 상기 둥근 플라스크 안에서 제조되는 초기 혼합용액에 있어서, 3-클로로-2-메틸프로-1-핀(117 mg, 0.013 mmol)과 1-피렌메탄올(100 mg, 0.043 mmol)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 실험을 수행하여 피렌을 포함하는 화합물의 액체상태, 89 mg을 72 %의 수율로 얻었다.

[0175] 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) d 1.80 (m, 3H), 4.06 (m, 2H), 4.97 (m, 1H), 5.07 (m, 1H), 5.22 (s, 2H), 8.03 (m, 3H), 8.17 (m, 5H), 8.39 (d, $J=49.2$ Hz, 1H);

[0176] ^{13}C -NMR (100 MHz, $CDCl_3$) [ppm] 19.9, 70.6, 76.9, 112.8, 123.6, 124.6, 124.9, 125.1, 125.3, 126.0, 127.06, 127.50, 127.57, 127.79, 129.5, 131.0, 131.37, 131.47, 131.7, 142.5;

[0177] HRMS-ESI: m/z $[M + Na]^+$ ($C_{21}H_{18}ONa$ 에 대한 계산): 309.1255; found: 309.1253.

[0178] <실험예 1> 피렌 다이머 또는 피렌을 포함하는 화합물의 2,4,6-트리니트로톨루엔 (TNT) 검출능력측정

[0179] 본 발명에 따른 화합물의 2,4,6-트리니트로톨루엔(TNT)의 검출능력을 측정하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다. 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 피렌 다이머를 포함하는 화합물, 각각에 대하여 상기 화합물을 반-수용성 용액(아세톤/증류수의 부피비 = 2:8)안에 첨가하여, 25 °C에서, 1.55×10^{-6} M의 혼합용액을 제조하였다. 그 후, 파장이 345 nm인 빛을 조사하여, 이로부터 방출되는 형광의 파장별 세기를 관찰하였고, 이어서, 상기 혼합용액에 4 당량의 2,4,6-트리니트로톨루엔(TNT)을 조금씩 첨가하였다. 그리고 나서, 상기 혼합용액 내의 실시예 1 내지 5 및 비교예 1에서 제조된 피렌 다이머를 포함하는 화합물에서 나오는 빛의 세기 변화를 측정하여, UV-vis 스펙트라를 UV 1800(쉬마주) 스펙트로포토미터 (spectrophotometer)를 사용하여 기록하였고, 형광 스펙트라를 플루오로메이트 FS-2(신코사) 및 RF-5301 PC(쉬마주)기구들을 사용하여 얻어졌다. 그 결과로도 7(실시예 1), 도 8(실시예 2), 도 9(실시예 3), 도 10(실시예 4), 도 11(실시예 5), 도 12(비교예 1)에서 나타내었다.

[0180] 또한, 실시예 1 내지 5에 대하여는, 하기의 수학적 식 1을 이용하여 혼합물의 평형상수(결합상수)를 계산하여 그 결과를 하기의 표 1에 나타내었다.

[0181] <수학적 식 1>

[0182] $y = (1 + b \times \chi \times K) / (1 + \chi \times K)$

[0183] 상기 수학식 1에서 y 는 F/F_0 (F 는 특정 TNT 농도에서의 피렌 다이머를 포함하는 화합물의 형광세기이고, F_0 는 TNT가 없는 상태에서의 피렌 다이머를 포함하는 화합물의 형광세기)이고, x 는 TNT의 몰농도이다.

표 1

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
결합상수(K)	409900 ± 18900	363300 ± 27300	50000 ± 3300	265700 ± 9000	143500 ± 5000

[0185] 결과적으로, 비교예 1과 달리, 실시예 1 내지 5에서는 피렌 다이머를 포함하는 화합물을 포함하는 혼합용액에 소량의 TNT의 첨가에 대해 급격히 감소하는 곡선을 보여주지만, 비교예는 피렌 모노머만을 가지는 분자이므로 TNT의 첨가에 대해 F/F_0 값이 단지 비례하여 감소(도 12 참조)하는 모습을 나타내었다.

[0186] 이로써, 피렌 다이머에 의한 수용액상에서의 소수적 상호작용, 치환기로 인한 입체적 반발 및 피렌과 니트로아로마티류 물질과의 적절한 상호작용으로 본 발명에 따른 화합물이 화학센서로서 우수한 성능을 가짐을 알 수 있었다.

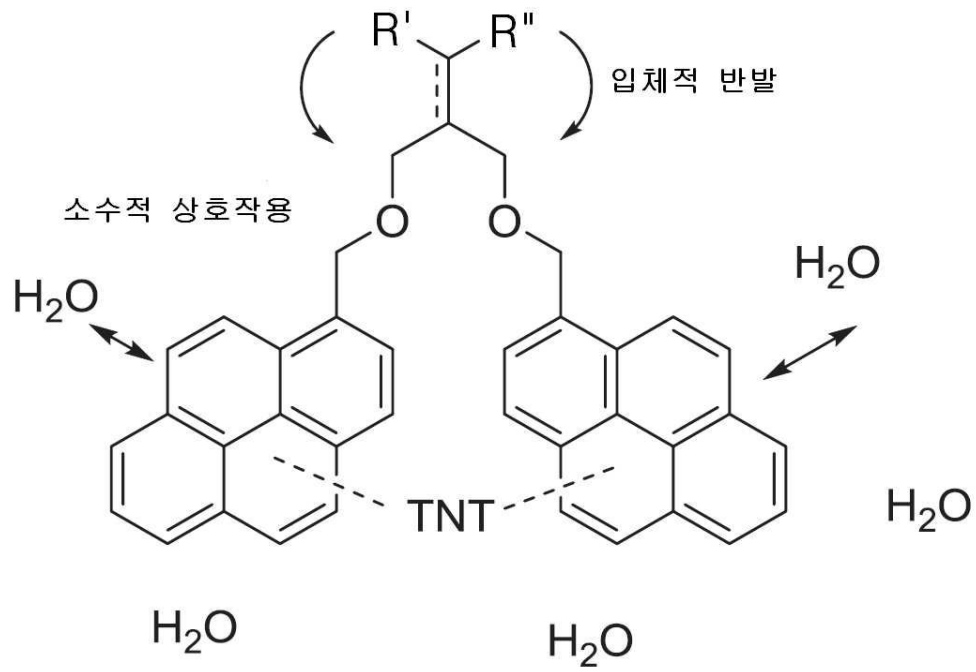
[0187] 아울러, 실시예 4의 경우가 가장 우수한 검출성능을 가지고 있음을 알 수 있었다. 실시예 4와 관련된 데이터로서, 도 13 및 도 14에서 나타난 바와 같이, 실시예 4에 의한 화합물에 대하여 첨가되는 TNT의 농도를 달리하여 형광세기 변화를 관찰한 결과 초기 0 내지 6 ppm 까지로 변화시키는 동안에 형광세기가 급격히 감소되는 것을 확인할 수 있었다.

[0188] 또한, 도 15를 참조하면, 실시예 4는 용액 내 농도변화(특히, 9 mM까지)에 따라 형광세기가 비례적으로 증가함을 보여주었고, 도 16을 참조하면, 실시예 4의 몰비가 0.5일 경우에 가장 큰 형광세기 변화를 보여주었다.

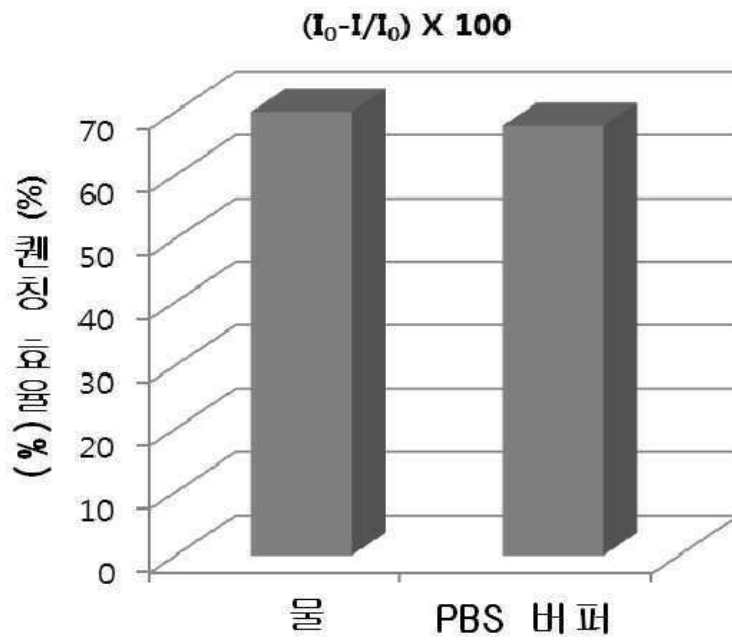
[0189] 나아가, 도 17에서는 실시예 4를 포함하는 용액에 TNT분자를 첨가하는 경우의 $^1\text{H-NMR}$ 인데, 첨가되는 당량수가 증가할수록 NMR데이터 상으로부터 용액 내 TNT의 존재를 더욱 명확하게 관찰가능함을 알 수 있었다.

도면

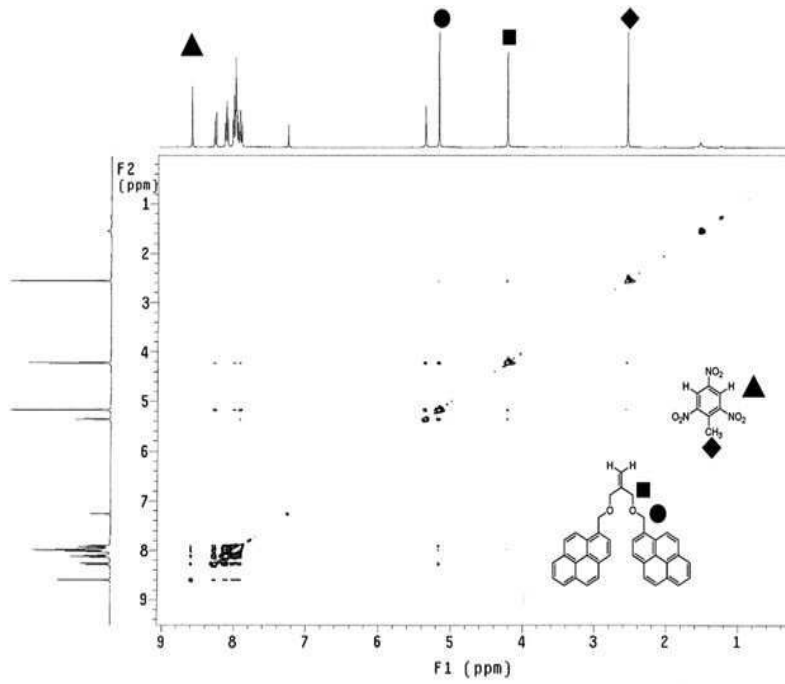
도면1



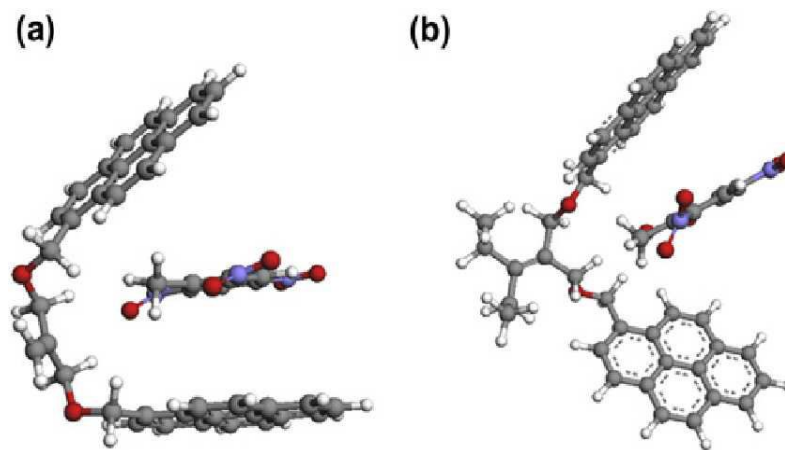
도면2



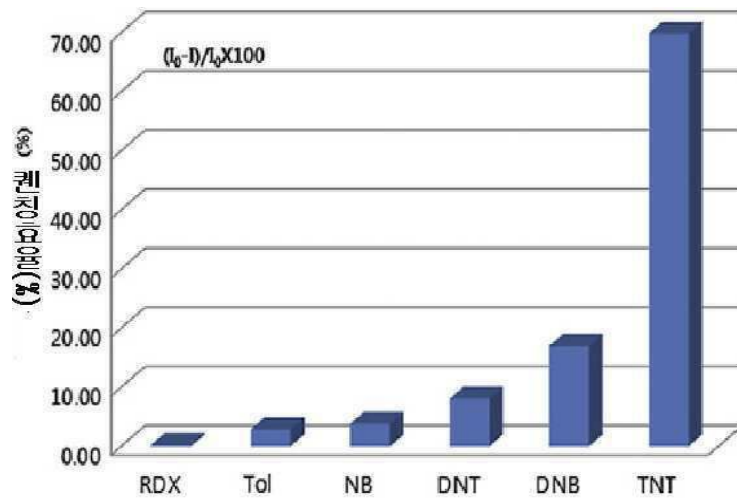
도면3



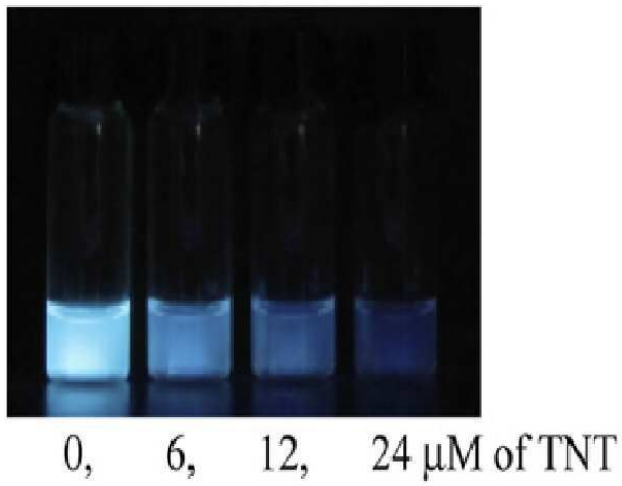
도면4



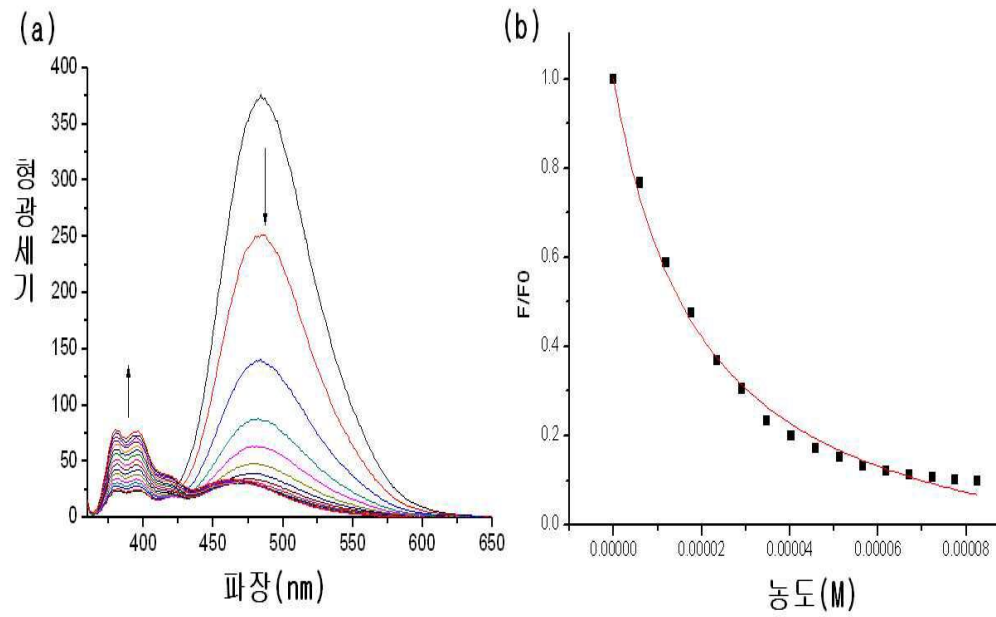
도면5



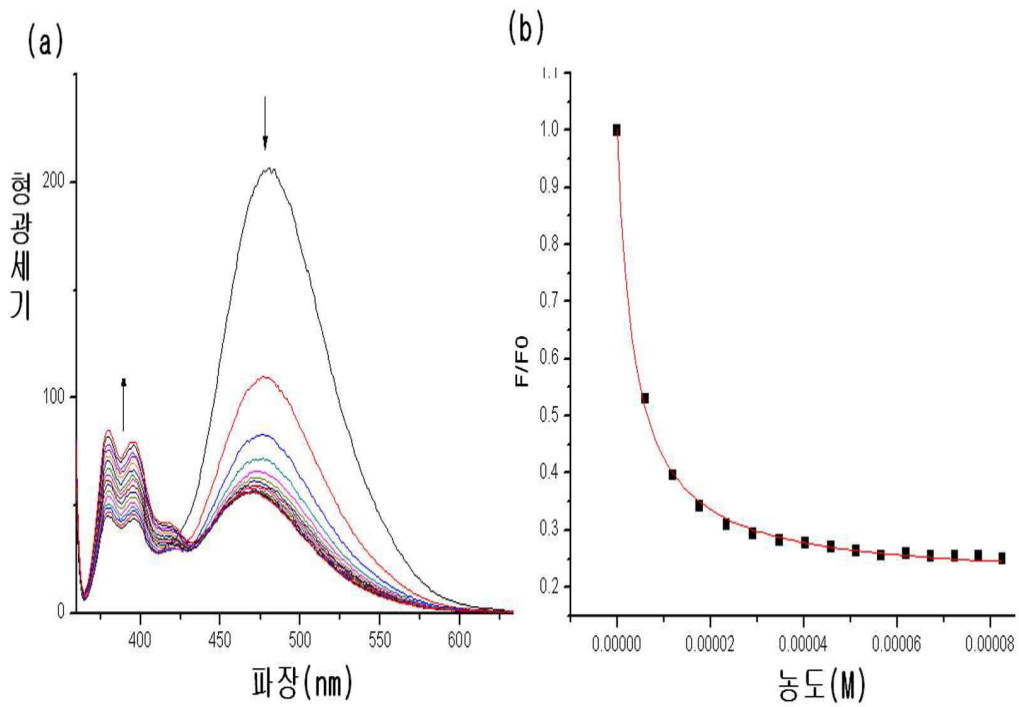
도면6



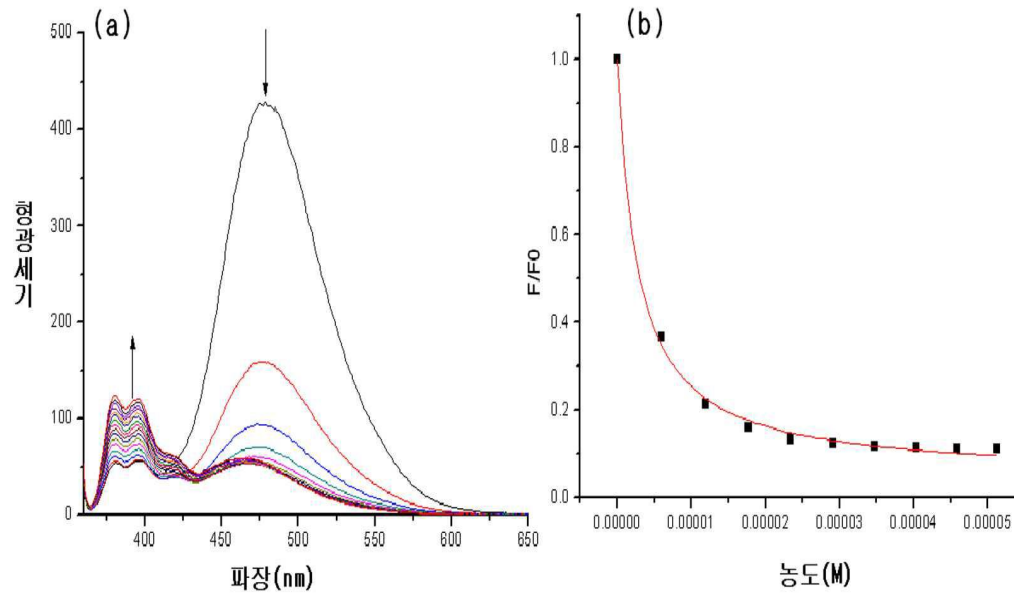
도면7



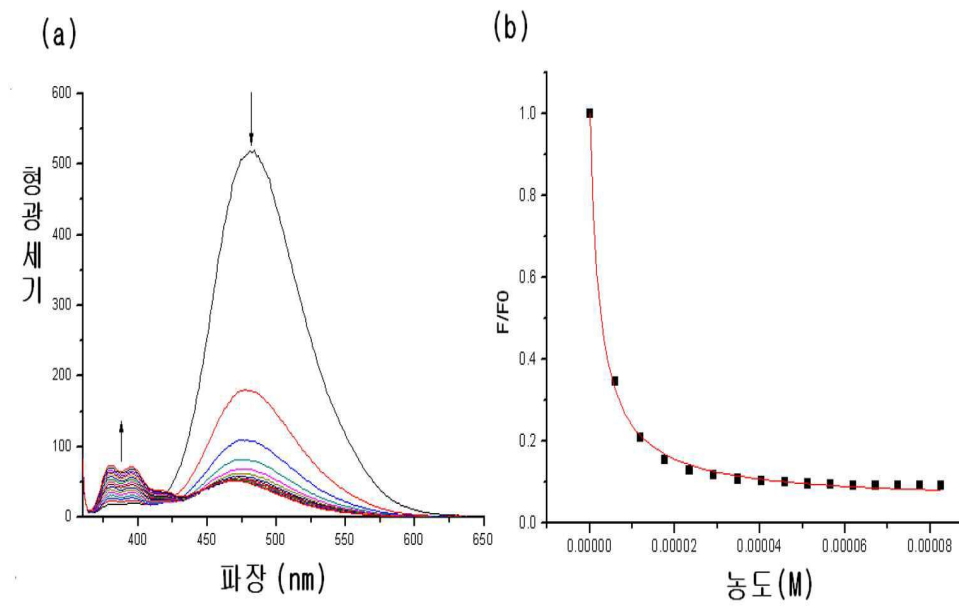
도면8



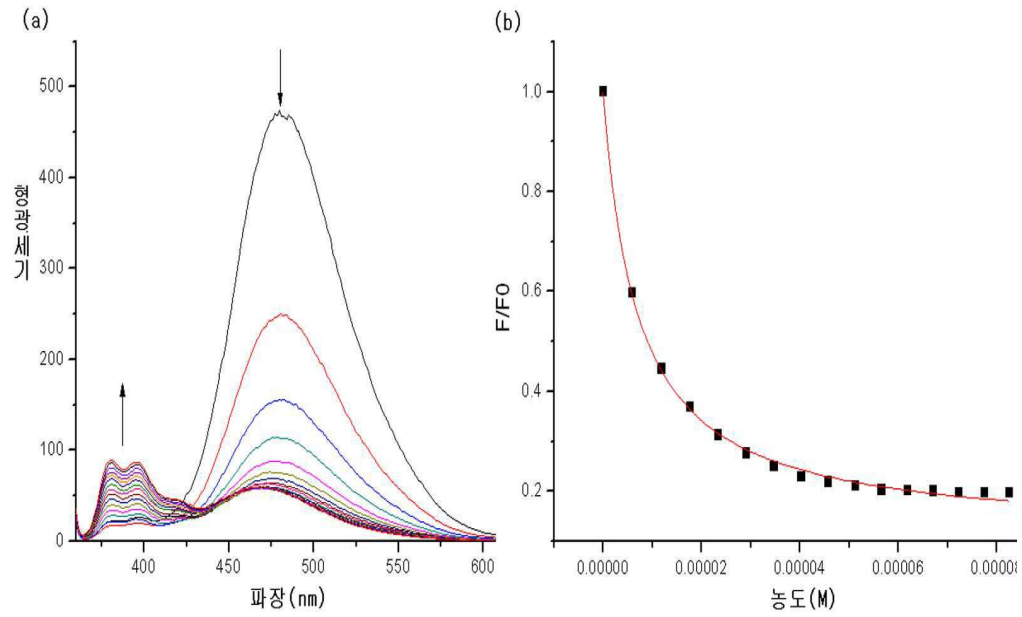
도면9



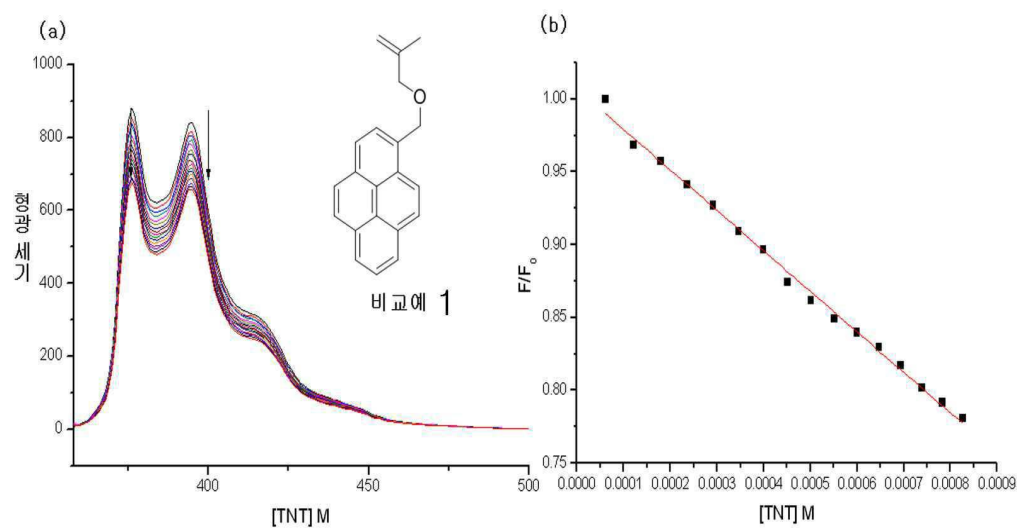
도면10



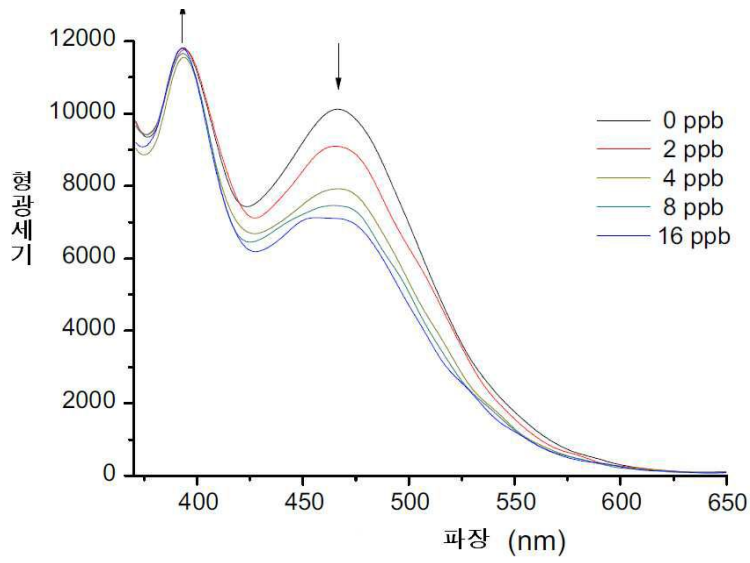
도면11



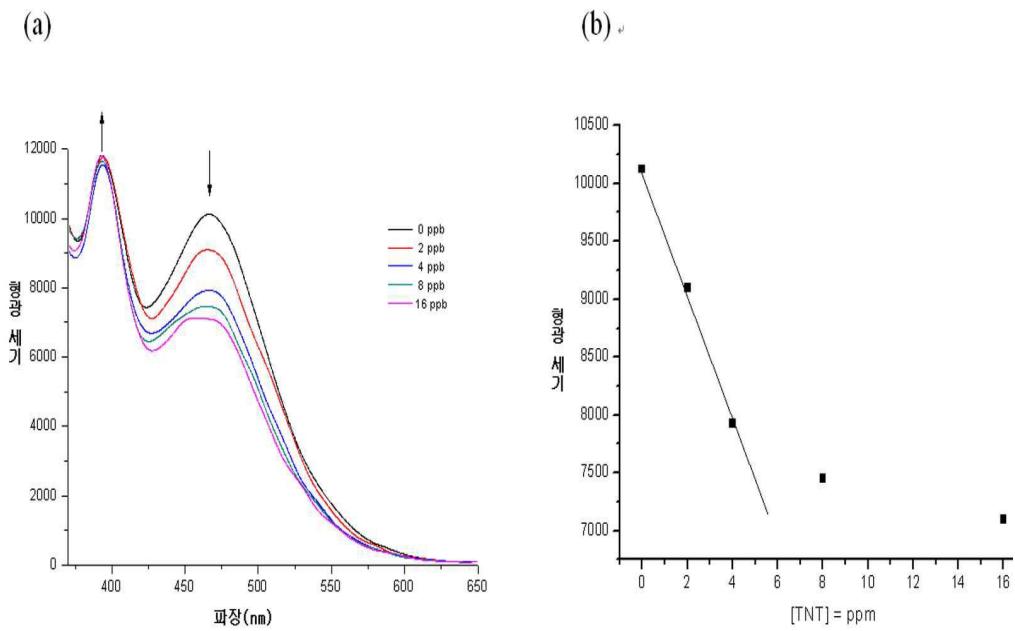
도면12



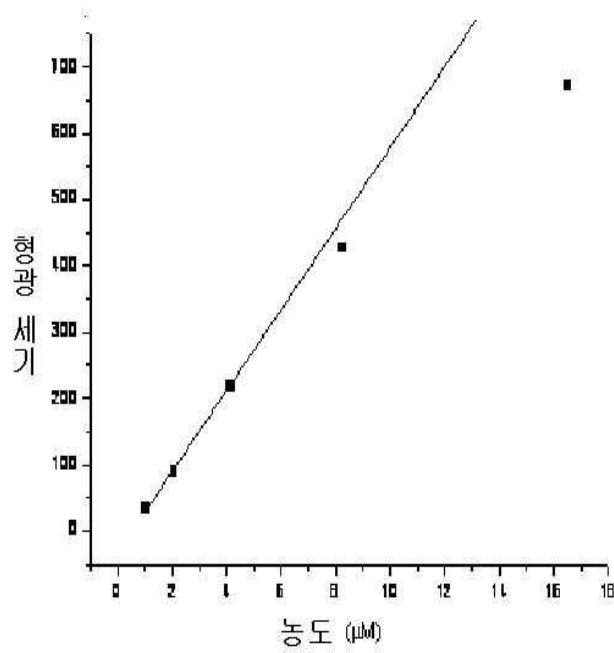
도면13



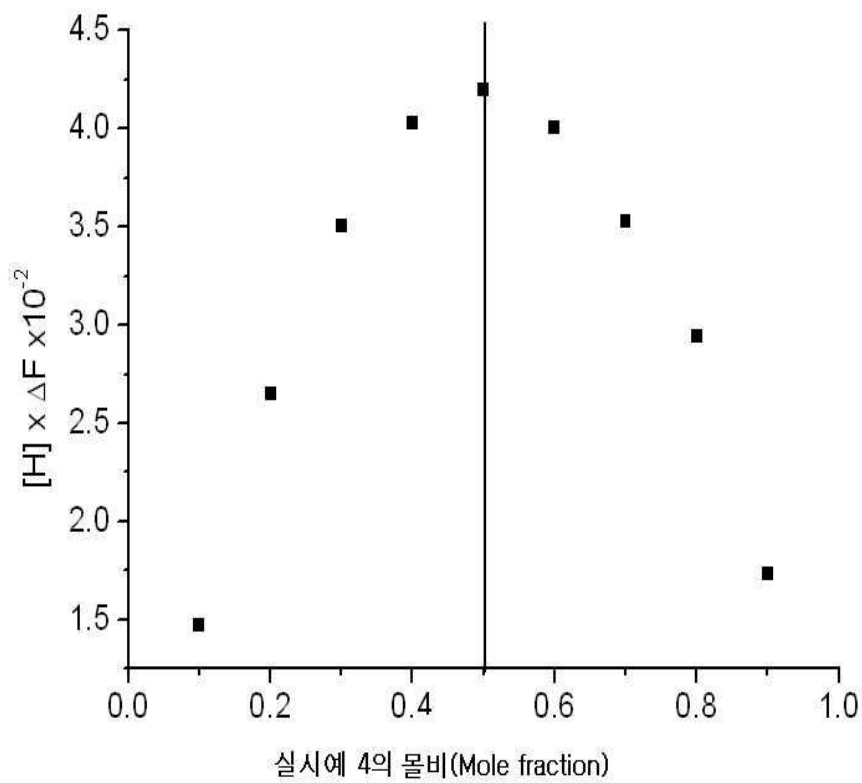
도면14



도면15



도면16



도면17

