

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2017-0099760 (43) 공개일자 2017년09월01일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07D 311/82 (2006.01) C07D 209/08 (2006.01) C07D 221/14 (2006.01) C07D 271/12 (2006.01) G01N 21/64 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)		(71) 출원인 이화여자대학교 산학협력단 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(52) CPC특허분류 C07D 311/82 (2013.01) C07D 209/08 (2013.01)		(72) 발명자 윤주영 서울특별시 용산구 이촌로 347 신동아아파트 2동 501호
(21) 출원번호	10-2017-0015648	주신 서울특별시 서대문구 이화여대길 52 이화여자대학교 종합과학관 D동 501호 (뒷면에 계속)
(22) 출원일자	2017년02월03일	(74) 대리인 이원희
심사청구일자	2017년02월03일	
(30) 우선권주장	1020160022097 2016년02월24일 대한민국(KR)	

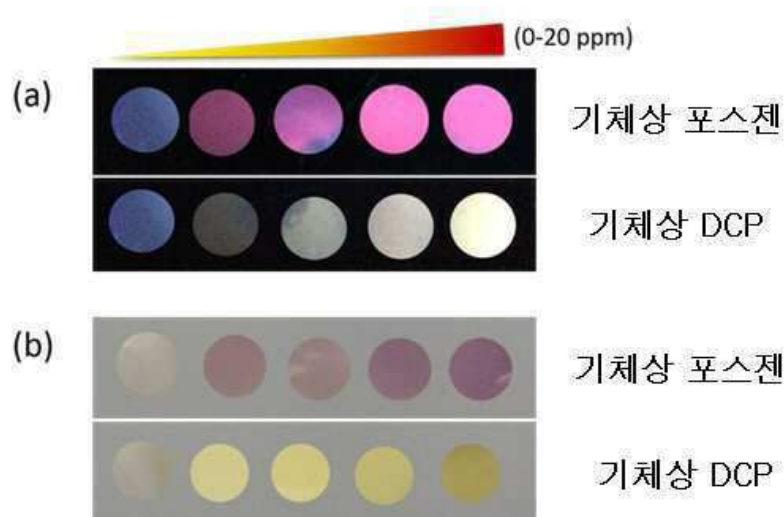
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **포스젠(phosgene) 및 DCP(diethyl chlorophosphate) 검출용 화합물 및 조성물**

(57) 요약

본 발명은 포스젠 및 DCP 검출용 화합물 및 이를 함유하는 포스젠 및 DCP 검출용 조성물에 관한 것으로, 본 발명에 따른 포스젠 및 DCP 검출용 화합물은 액체 또는 기체 상태의 포스젠 또는 DCP를 각기 다른 형광 및 발색 변화를 통해, 이를 선별적으로 검출할 수 있으며, nM의 민감도로 수초 내에 빠른 검출 방법으로 사용할 수 있어, 이를 함유하여 포스젠 및 DCP로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 검출용 조성물 또는 키트 등으로 유용하게 사용할 수 있다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

C07D 221/14 (2013.01)

C07D 271/12 (2013.01)

G01N 21/64 (2013.01)

G01N 33/0004 (2013.01)

G01N 33/0057 (2013.01)

(72) 발명자

후영

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 이화여자대학교
교 종합과학관 D동 501호

첸리엔

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 이화여자대학교
교 종합과학관 D동 501호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A3A2048814

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-리더연구자지원사업-창의적연구

연구과제명 다차원 유기소재 연구

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교 산학협력단

연구기간 2012.09.01 ~ 2021.08.31

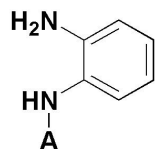
명세서

청구범위

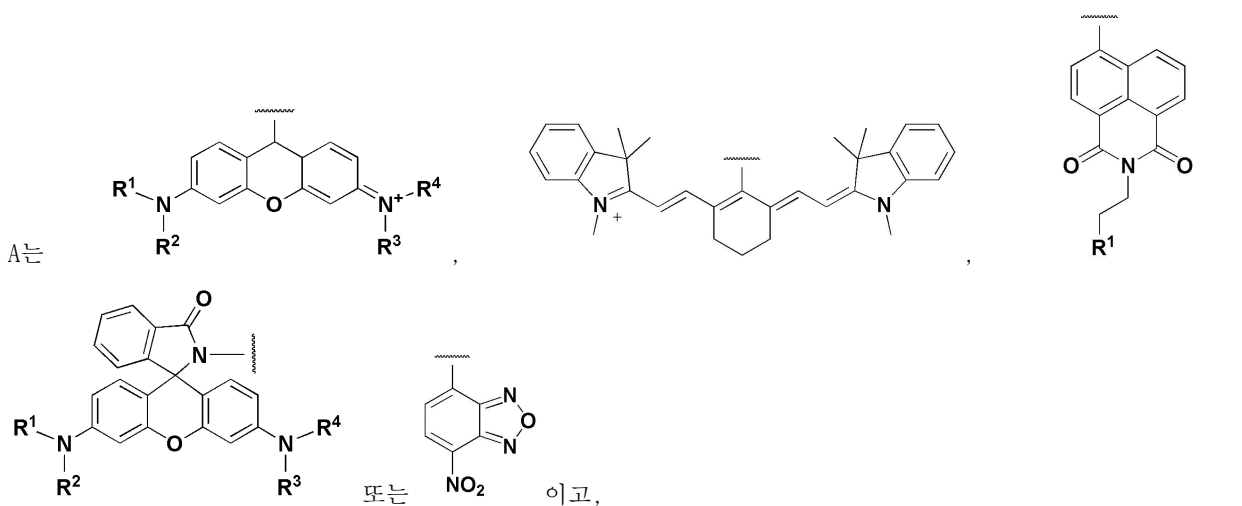
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,



상기 R^1 은 -H, C_{1-10} 의 직쇄 또는 C_{3-10} 의 측쇄 알킬, C_{1-10} 의 직쇄 또는 C_{3-10} 의 측쇄 알콕시, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1-3개의 헤테로원자를 포함하는 4-7 원자의 헤테로사이클로알킬이고; 및

상기 R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 -H, C_{1-10} 의 직쇄 또는 C_{3-10} 의 측쇄 알킬, C_{1-10} 의 직쇄 또는 C_{3-10} 의 측쇄 알콕시이다).

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 R^1 은 -H, C_{1-5} 의 직쇄 또는 C_{3-5} 의 측쇄 알킬, C_{1-5} 의 직쇄 또는 C_{3-5} 의 측쇄 알콕시, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2-3개의 헤테로원자를 포함하는 4-6 원자의 헤테로사이클로알킬인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

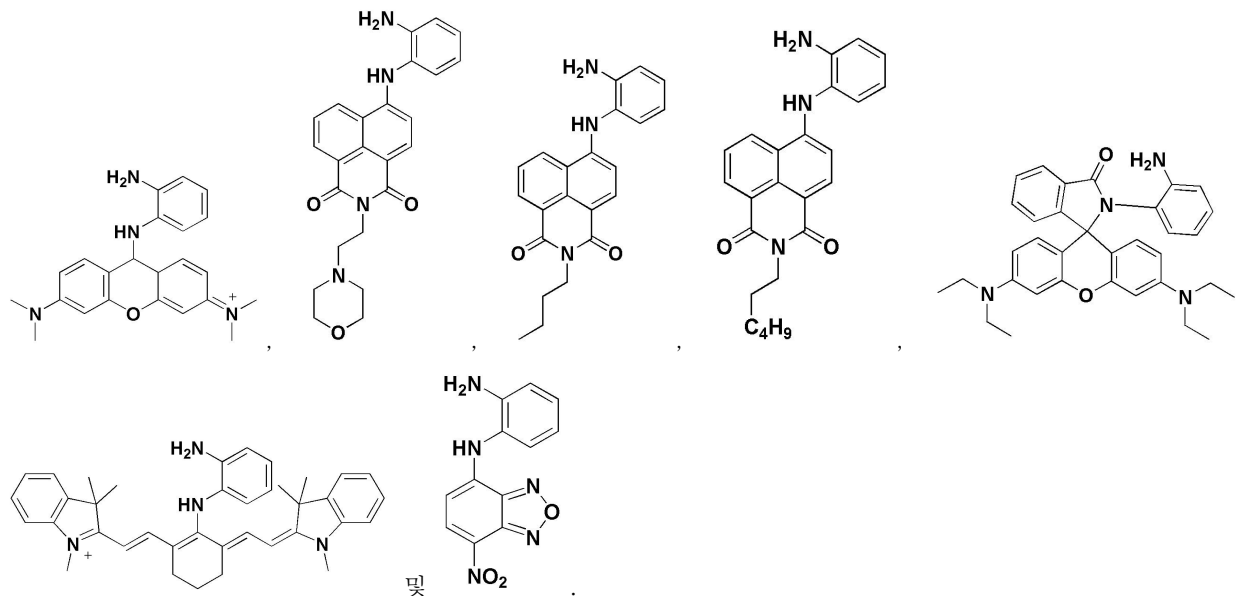
상기 R^1 은 C_{1-4} 의 직쇄 또는 C_{3-4} 의 측쇄 알킬, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2-3개의 헤테

로 원자를 포함하는 6 원자의 헤테로사이클로알킬인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 군으로부터 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 화합물:

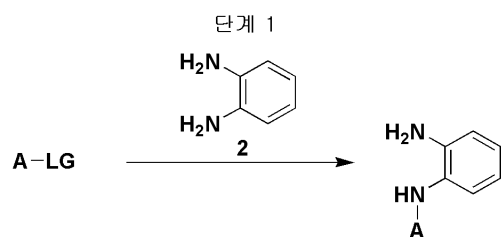


청구항 5

하기 반응식 1에서 나타난 바와 같이,

A-LG로 표시되는 화합물과 화학식 2로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 1);를 포함하는 제1항의 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법;

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서,

A는 제1항의 화학식 1에서 정의한 바와 같고; 및

LG는 =0, =S 또는 할로젠이다).

청구항 6

제1항의 화합물을 함유하는 포스젠(Phosgen) 검출용 조성물.

청구항 7

제1항의 화합물을 함유하는 DCP(diethyl chlorophosphate) 검출용 조성물.

청구항 8

제1항의 화합물을 포함하는 포스젠(Phosgen) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 검출용 키트(kit).

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 검출은 제1항의 화합물에 포함되어 있는 페닐렌다이아민의 포스젠(Phosgen) 또는 DCP(diethyl chlorophosphate)에 대한 친핵성 공격(nucleophilic attack)으로 인하여 발생하는 π -공액계(π -conjugation system) 변화로부터 형광 또는 흡광 특성의 변화를 단독으로 또는 혼합하여 검출하는 것을 특징으로 하는 검출용 키트.

청구항 10

제8항의 검출용 키트(kit)를 분석대상 시료에 접촉시키는 단계(단계 1); 및

상기 단계 1의 접촉을 수행한 후, 상기 검출용 키트에 포함되어 있는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 형광 또는 흡광 특성의 변화를 평가하는 단계(단계 2);를 포함하는 포스젠(Phosgen) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물의 검출방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 포스젠(phosgene) 및 DCP(diethyl chlorophosphate) 검출용 화합물 및 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 포스젠(phosgene)은 실온에서 무색의 매우 독성이 강한 가스이다. 상위 10%에 속하는 매우 강한 독성 물질인데, 1차 세계대전 당시 화학무기로 사용되어 100,000 명 이상의 사상자를 만들어 악명높은 화학 전쟁 약물(CWA)로 알려지기도 했다.

[0005] 포스젠(phosgene)에 노출되면 심각한 호흡기 손상이 발생하고, 비 심인성 폐부종, 폐기종 및 사망에 이르는 경우가 발생한다. 특히, 이 외의 사린(Sarin), 소만(Soman), 타번(Tabun), 다이에틸 클로로포스페이트(DCP(diethyl chlorophosphate)), 등의 화학 전쟁 약물과 달리, 포스젠(phosgene)은 표면적인 증상이 없는 잠복기가 존재하여, 잠복기 동안에 포스젠(phosgene) 고유의 독성으로부터 폐부종이 발생하며 결국 사망에 이르게 된다.

[0007] 현재까지, 잠복 단계에 있는 포스젠(phosgene) 노출환자를 확인할 수단이나 폐부종으로 발전할지 여부를 판단할 수 있는 방법이 개발되지 못하고 있다. 또한, 사린, 소만 및 타번은 이의 생산을 규제하는 법안이 제정되어 있으나, 포스젠(phosgene)의 경우, 산업적으로 널리 사용되고 주요산업의 시작물질로 사용되어 여타의 화합물, 살충제, 의약품 및 이소시아네이트계 폴리머를 생산하는데 적용되기 때문에 불의의 사고나 여타의 경로로 노출되어 재해를 발생할 가능성이 상대적으로 높다.

[0009] 결론적으로, 포스젠(phosgene)은 전쟁 또는 테러에 의한 의도적인 노출로 인명피해가 발생할 가능성이 있을 뿐 아니라, 산업적인 사고에 의한 노출이 가능한 것으로 생각되어 민간에 큰 피해를 줄 수 있는 위험물질임에 틀림 없다.

[0011] 따라서, 포스젠(phosgene)을 매우 빠르고 정확하게 검출하여 이로부터 인명을 보호하는 일은 매우 중요하고, 여타의 기체나 화학 전쟁 약물로부터 선별적인 포스젠 검출 방안 또한 개발할 필요가 있다.

[0012] 최근 화학 전쟁 약물을 검출하기 위한 방안으로 형광 또는 발색 변화를 사용한 센서개발이 이루어지고 있으나 (비특허문헌 1), 이러한 개발의 노력에도 여전히 보다 정확하고 민감하며 수초 내로 빠르게 검출할 수 있는 형광화학센서 또는 발색 센서의 개발이 요구되고 있다. 한편, 여타의 화학 전쟁 약물(CWA)나 기체로부터 선별적으로 목적 물질, 예를 들어 포스젠을 검출할 수 있는 센서 개발은 아직까지 이루어지지 못하고 있다.

[0014] 이에, 본 발명자들은 형광 또는 발색 변화를 사용하여 수초 내로 빠르고 정확하며, 선별적으로 포스젠(phosgene) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)를 검출할 수 있는 방안을 모색하던 중, 본 발명에 따른 화합물이 포스젠(phosgene) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)를 형광 및 발색 변화를 동시에 사용하여 수초 내로 정확하고, nM의 단위로 민감하게 선별하여 검출할 수 있고, 여타의 화학 전쟁 약물(CWA)이나 기체로부터 선별적으로 포스젠(phosgene) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)만을 선택적으로 검출할 수 있음을 확인하여 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0016] (비특허문헌 0001) Santu Sarkar and Raja Shunmugam. Chem. Commun., 2014, 50, 8511-8513.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0017] 본 발명의 목적은 포스젠(phosgene) 및 DCP(diethyl chlorophosphate) 검출용 화합물을 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명의 다른 목적은 상기 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0021] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 화합물을 함유하는 포스젠(phosgene) 검출용 조성물을 제공하는 것이다.

[0023] 본 발명의 다른 목적은 상기 화합물을 함유하는 DCP(diethyl chlorophosphate) 검출용 조성물을 제공하는 것이다.

[0025] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 화합물을 포함하는, 포스젠(phosgene) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 검출용 키트를 제공하는 것이다.

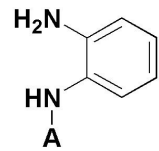
[0027] 본 발명의 다른 목적은 상기 검출용 키트를 사용하여 포스젠(phosgene) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물의 검출방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

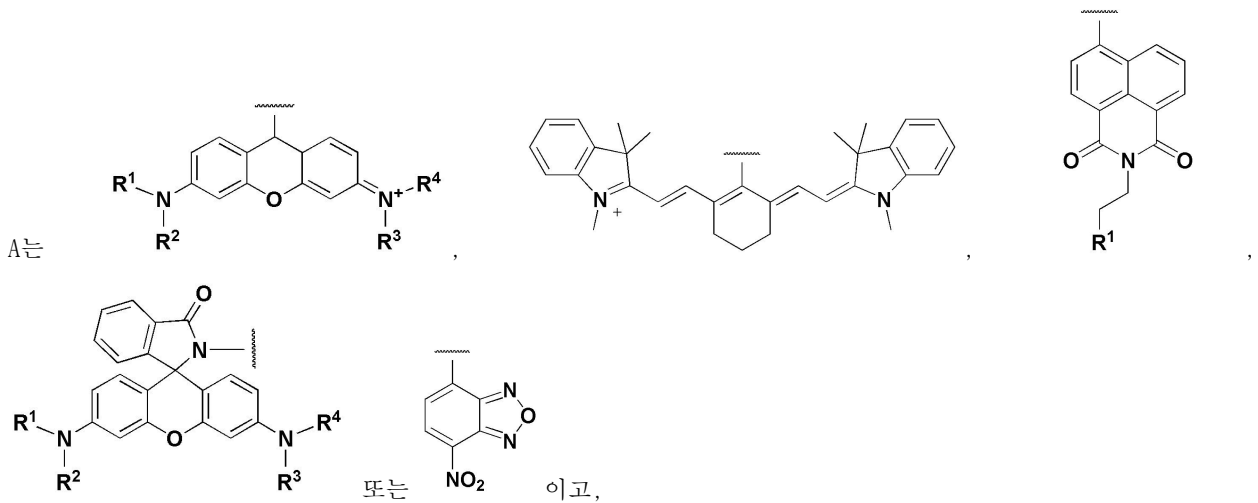
[0029] 상기의 목적을 달성하기 위하여,

[0030] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0031] [화학식 1]



[0033] 상기 화학식 1에서,



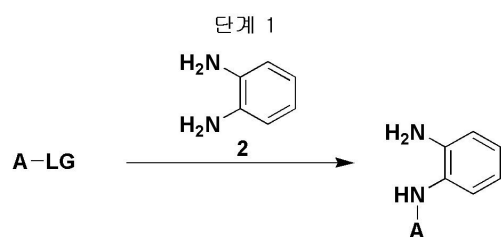
[0036] 상기 R¹은 -H, C₁₋₁₀의 직쇄 또는 C₃₋₁₀의 측쇄 알킬, C₁₋₁₀의 직쇄 또는 C₃₋₁₀의 측쇄 알콕시, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1-3개의 헤테로원자를 포함하는 4-7 원자의 헤테로사이클로알킬이고; 및

[0037] R², R³ 및 R⁴는 각각 독립적으로 -H, C₁₋₁₀의 직쇄 또는 C₃₋₁₀의 측쇄 알킬, 또는 C₁₋₁₀의 직쇄 또는 C₃₋₁₀의 측쇄 알콕시이다.

[0039] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에서 나타난 바와 같이,

[0040] A-LG로 표시되는 화합물과 화학식 2로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 1);를 포함하는 제1항의 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

[0041] [반응식 1]



[0043] 상기 반응식 1에서,

- [0044] A는 제1항의 화학식 1에서 정의한 바와 같고; 및
- [0045] LG는 =O, =S 또는 할로젠이다.
- [0047] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 포스젠(phosgene) 검출용 조성물을 제공한다.
- [0049] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 DCP(diethyl chlorophosphate) 검출용 조성물을 제공한다.
- [0051] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 포스젠(phosgene) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 검출용 키트(kit)를 제공한다.
- [0053] 또한, 본 발명은 상기 검출용 키트(kit)를 분석대상 시료에 접촉시키는 단계(단계 1); 및
- [0054] 상기 단계 1의 접촉을 수행한 후, 상기 검출용 키트에 포함되어 있는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 형광 또는 흡광 특성의 변화를 평가하는 단계(단계 2);를 포함하는 포스젠(phosgene) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물의 검출방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0056] 본 발명에 따른 포스젠(phosgene) 및 DCP(diethyl chlorophosphate) 검출용 화합물은 액체 또는 기체 상태의 포스젠(phosgene) 또는 DCP(diethyl chlorophosphate)를 각각 다른 형광 및 발색 변화를 통해, 이를 선별적으로 검출할 수 있으며, nM의 민감도로 수초 이내에 빠른 검출 방법으로 사용할 수 있어, 이를 함유하여 포스젠(phosgene) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 검출용 조성물 또는 키트 등으로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0058] 도 1(a)는 본 발명에 따른 실시예 1 화합물의 포스젠(phosgene) 농도에 따른 형광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- 도 1(b)는 본 발명에 따른 실시예 1 화합물의 포스젠(phosgene) 농도에 따른 흡수 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- 도 2(a)는 본 발명에 따른 실시예 1 화합물의 DCP(diethyl chlorophosphate) 농도에 따른 형광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- 도 2(b)는 본 발명에 따른 실시예 1 화합물의 DCP(diethyl chlorophosphate) 농도에 따른 흡수 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.
- 도 3(a)는 본 발명에 따른 실시예 1 화합물을 센서로써 제작하고, 이를 기체상 포스젠(phosgene) 또는 기체상 DCP(diethyl chlorophosphate)에 노출시켰을 때 발생하는 형광 변화를 관찰한 이미지이다.
- 도 3(b)는 본 발명에 따른 실시예 1 화합물을 센서로써 제작하고, 이를 기체상 포스젠(phosgene) 또는 기체상 DCP(diethyl chlorophosphate)에 노출시켰을 때 발생하는 발색 변화를 관찰한 이미지이다.
- 도 4는 0.8 mg/L의 포스젠(phosgene) 농도에, 실시예 2 화합물이 흡수되어 있는 필터페이퍼를 접촉시키는 실험 단계를 나타내는 사진이다.
- 도 5는 8 mg/L의 포스젠(phosgene) 농도에, 실시예 2 화합물이 흡수되어 있는 필터페이퍼를 접촉시키는 실험 단계를 나타내는 사진이다.

도 6은 포스젠(phosgene)에 노출시키지 않은, 실시예 2 화합물이 흡수되어 있는 필터페이퍼를 365nm에서 영상화(photographed)한 이미지를 나타내는 사진이다.

도 7은 0.8 mg/L의 포스젠(phosgene)에 노출시킨, 실시예 2 화합물이 흡수되어 있는 필터페이퍼를 365nm에서 영상화(photographed)한 이미지를 나타내는 사진이다.

도 8은 8 mg/L의 포스젠(phosgene)에 노출시킨, 실시예 2 화합물이 흡수되어 있는 필터페이퍼를 365nm에서 영상화(photographed)한 이미지를 나타내는 사진이다.

도 9은 포스젠(phosgene)에 노출시키지 않은, 실시예 2 화합물이 코팅되어 있는 유리판의 발광을 관찰한 사진이다.

도 10은 0.8 mg/L의 포스젠(phosgene)에 노출시킨, 실시예 2 화합물이 코팅되어 있는 유리판의 발광을 관찰한 사진이다.

도 11은 8 mg/L의 포스젠(phosgene)에 노출시킨, 실시예 2 화합물이 코팅되어 있는 유리판의 발광을 관찰한 사진이다.

도 12는 실시예 2 화합물이 흡수된 실리카겔에, 30 μ g의 트리포스젠(triphosgene)을 처리한 후 형광 특성을 관찰한 사진이다.

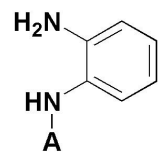
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

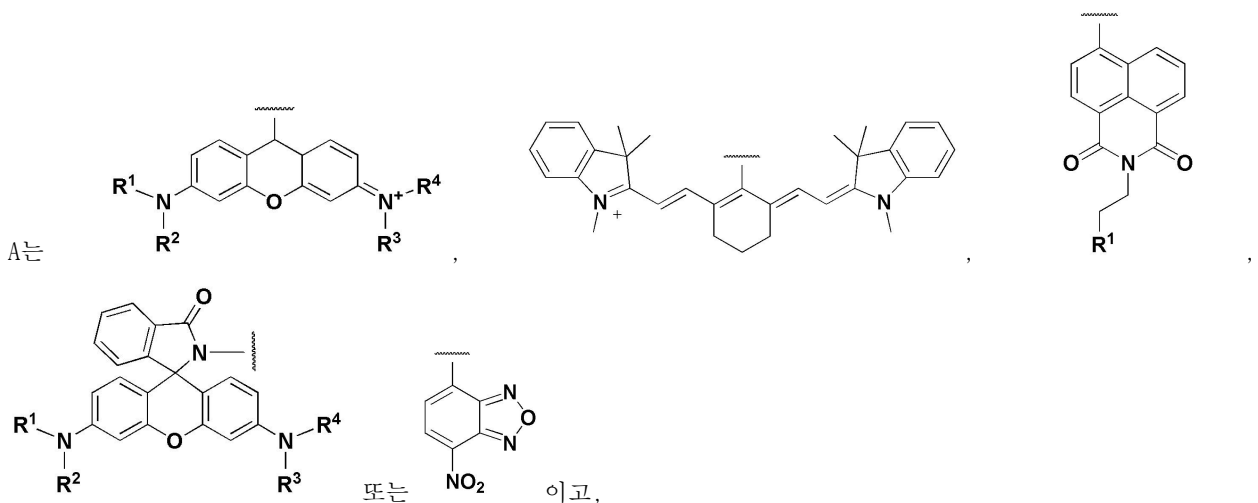
단, 이하 설명은 본 발명의 이해를 돕기 위해 제공되는 것이며, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,



상기 R^1 은 -H, C_{1-10} 의 직쇄 또는 C_{3-10} 의 측쇄 알킬, C_{1-10} 의 직쇄 또는 C_{3-10} 의 측쇄 알콕시, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1-3개의 헤테로원자를 포함하는 4-7 원자의 헤테로사이클로알킬이고; 및

[0069] R^2 , R^3 및 R^4 는 각각 독립적으로 -H, C_{1-10} 의 직쇄 또는 C_{3-10} 의 측쇄 알킬, C_{1-10} 의 직쇄 또는 C_{3-10} 의 측쇄 알콕시이다.

[0071] 바람직하게는,

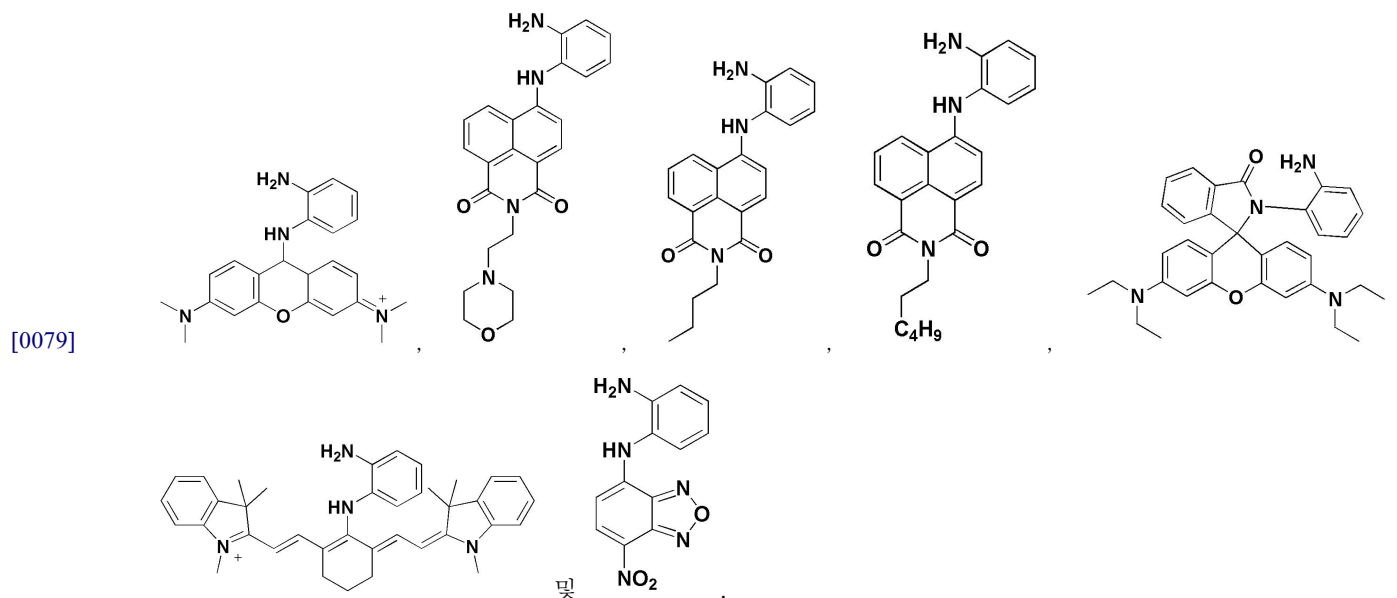
[0072] 상기 R^1 은 -H, C_{1-5} 의 직쇄 또는 C_{3-5} 의 측쇄 알킬, C_{1-5} 의 직쇄 또는 C_{3-5} 의 측쇄 알콕시, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2-3개의 헤테로원자를 포함하는 4-6 원자의 헤테로사이클로알킬이다.

[0074] 더욱 바람직하게는,

[0075] 상기 R^1 은 C_{1-4} 의 직쇄 또는 C_{3-4} 의 측쇄 알킬, 또는 N, O 및 S로 이루어지는 군으로부터 선택되는 2-3개의 헤테로원자를 포함하는 6 원자의 헤테로사이클로알킬이다.

[0077] 가장 바람직하게는,

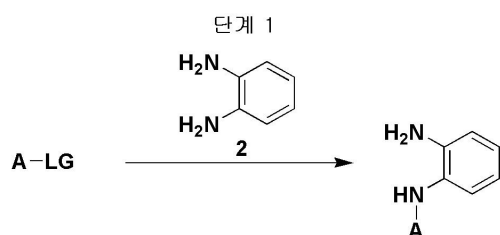
[0078] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물 군으로부터 선택되는 어느 하나인 화합물이다.



[0081] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에서 나타난 바와 같이,

[0082] A-LG로 표시되는 화합물과 화학식 2로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 1);를 포함하는 제1항의 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

[0083] [반응식 1]



[0084]

[0085] 상기 반응식 1에서,

[0086] A는 제1항의 화학식 1에서 정의한 바와 같고; 및

[0087] LG는 =O, =S 또는 할로젠이다.

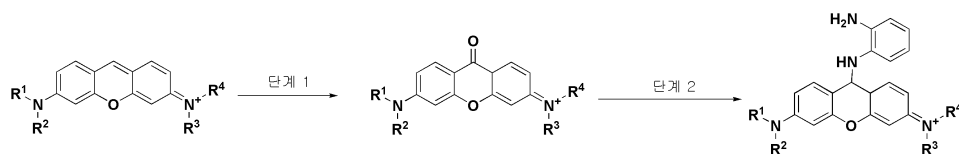
[0089] 이하, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0091] 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법에 있어서, 상기 단계 1은 A-LG로 표시되는 화합물과 화학식 2로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계이다.

[0092] 이때, 상기 단계 1은 아래 반응식 2, 반응식 3, 반응식 4, 반응식 5 또는 반응식 6으로 표시되는 방법으로 제조되는 것이 바람직하다.

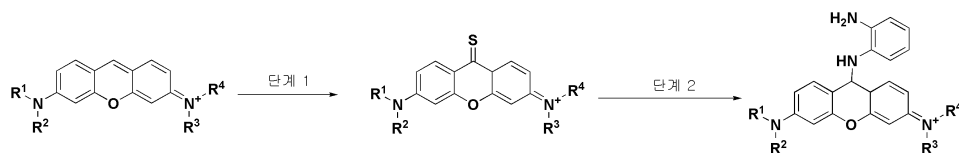
[0093] [반응식 2]

[0094]



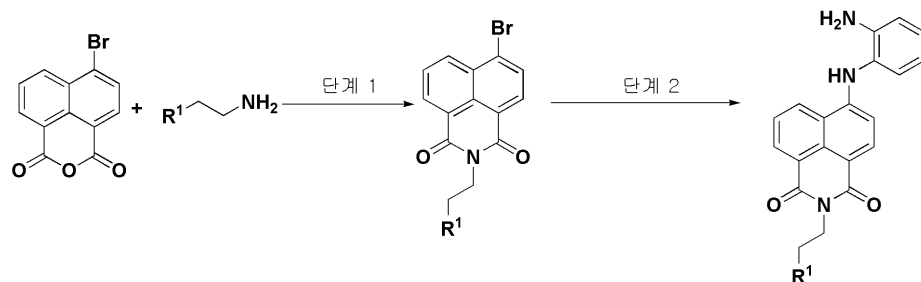
[0096] [반응식 3]

[0097]



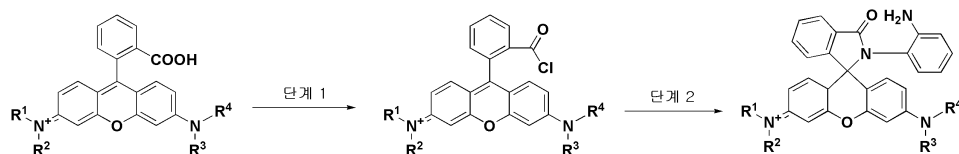
[0099] [반응식 4]

[0100]

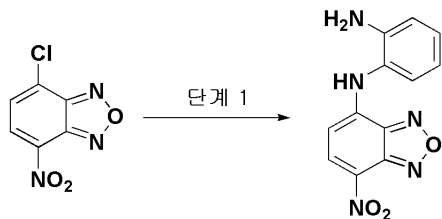


[0102] [반응식 5]

[0103]



[0105] [반응식 6]



[0106]

[0108] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 함유하는 포스젠(Phosgen)또는 DCP(diethyl chlorophosphate) 검출용 조성물을 제공한다.

[0110] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 포스젠(Phosgen) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 검출용 키트(kit)를 제공한다.

[0111] 여기서, 상기 검출은 제1항의 화합물에 포함되어 있는 페닐렌다이아민의 포스젠(Phosgen) 또는 DCP(diethyl chlorophosphate)에 대한 친핵성 공격(nucleophilic attack)으로 인하여 발생하는 π -공액계(π -conjugation system) 변화로부터 형광 또는 흡광 특성의 변화를 단독으로 또는 혼합하여 검출하는 것이 바람직하다.

[0113] 나아가, 본 발명은 상기 검출용 키트(kit)를 분석대상 시료에 접촉시키는 단계(단계 1); 및

[0114] 상기 단계 1의 접촉을 수행한 후, 상기 검출용 키트에 포함되어 있는 화학식 1로 표시되는 화합물의 형광 또는 흡광 특성의 변화를 평가하는 단계(단계 2);를 포함하는 포스젠(Phosgen) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 검출방법을 제공한다.

[0116] 이하, 본 발명에 따른 포스젠(Phosgen) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 검출방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0118] 본 발명에 따른 포스젠(Phosgen) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 검출방법에 있어서, 상기 단계 1은 상기 검출용 키트(kit)를 분석대상 시료에 접촉시키는 단계이다.

[0119] 여기서, 상기 분석대상 시료는 고상, 액상 또는 기상일 수 있으며, 바람직하게는 액상 또는 기상이다.

[0120] 또한, 상기 분석대상 시료는 본 발명에서 검출하고자 하는 대상인 포스젠(Phosgen) 또는 DCP(diethyl chlorophosphate)가 각각 단독으로 또는 혼합하여 존재할 수도 있으며, 존재하지 않을 수도 있다.

[0122] 본 발명에 따른 포스젠(Phosgen) 및 DCP(diethyl chlorophosphate)로 이루어지는 군으로부터 선택되는 1종 이상의 화합물 검출방법에 있어서, 상기 단계 2는 상기 단계 1의 접촉을 수행한 후, 상기 검출용 키트에 포함되어 있는 화학식 1로 표시되는 화합물의 형광 또는 흡광 특성의 변화를 평가하는 단계이다.

[0123] 여기서, 상기 분석대상 시료에 본 발명에서 검출하고자 하는 대상인 포스젠(Phosgen) 또는 DCP(diethyl chlorophosphate)이 존재할 경우, 키트 내 화학식 1로 표시되는 화합물의 형광 또는 흡광 특성의 변화를 확인할 수 있다.

[0125] 본 발명에 따른 화합물이 액체상으로 존재하는 포스젠(Phosgen) 또는 DCP(diethyl chlorophosphate)와 접촉시 형광 또는 흡광 특성의 변화가 발생하는지 확인하기 위하여 실험을 수행한 결과,

[0126] 본 발명에 따른 화합물은 포스젠 또는 DCP와 접촉시 형광 또는 흡광 특성의 변화가 현저하여 육안으로도 이를 검출할 수 있는 효과가 있음을 확인하였다(실험예 1-2의 도 1-2 참조). 나아가, 각각의 포스젠 또는 DCP에 있어서 각기 다른 형광 또는 발색의 변화를 나타내는 바, 포스젠 또는 DCP를 선별적으로 검출할 수 있었다.

[0128] 또한, 발명에 따른 화합물이 기체상으로 존재하는 포스젠(Phosgen) 또는 DCP(diethyl chlorophosphate)와 접촉시 형광 또는 흡광 특성의 변화가 발생하는지 확인하기 위하여 실험을 수행한 결과,

[0129] 본 발명에 따른 화합물은 포스젠 또는 DCP와 접촉시 형광 또는 흡광 특성의 변화가 현저하여 육안으로도 이를 검출할 수 있는 효과가 있음을 확인하였다(실험예 3의 도 3 참조).

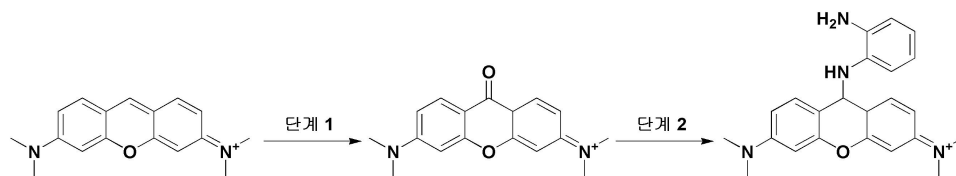
[0131] 나아가, 본 발명에 따른 화합물이 기체상 포스젠 검출이 용이한지 평가하기 위하여 실험을 수행한 결과, 본 발명의 화합물은 기체상 포스젠을 육안으로도 검출할 수 있는 현저한 효과가 있음을 확인하였다(실험예 4-5의 도 4-11 참조).

[0133] 또한, 본 발명에 따른 화합물이 액체상 포스젠 검출이 용이한지 평가하기 위하여 실험을 수행한 결과, 본 발명에 따른 화합물은 형광 특성의 변화를 통해 용액상 포스젠을 용이하게 검출할 수 있는 현저한 효과가 있음을 확인하였다(실험예 6의 도 12 참조).

[0135] 본 발명의 화합물은 포스젠 또는 DCP와 각기 다른 결합을 형성하여 결합 분자의 파이 공액계 변화를 야기하고, 포스젠 또는 DCP에 따라 나타나는 형광 및 발색의 변화가 각각 상이한 바, 본 발명에 따른 화합물은 포스젠 또는 DCP를 각각 또는 혼합하여 선별적으로 검출할 수 있는 효과가 있다.

[0137] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0139] <제조예 1> o-페닐렌디아민-피로닌(N-(9-(2-아미노페닐아미노)-6-(다이메틸아미노)-9,9a-다이하이드록산텐-3-일리덴)-N-메틸메탄아미늄) 제조



[0141] 단계 1: N-(6-(다이메틸아미노)-9-옥소-9,9a-다이하이드록산텐-3-일리덴)-N-메틸메탄아미늄의 제조

[0142] N-(6-(다이메틸아미노)-3H-산텐-3-일리덴)-N-메틸메탄아미늄을 KCN과 18시간 동안 반응시킨 뒤, FeCl₃/HCl으로 12시간동안 반응시키고, NaHCO₃와 반응시켜 N-(6-(다이메틸아미노)-9-옥소-9,9a-다이하이드록산텐-3-일리덴)-N-메틸메탄아미늄을 제조하였다.

[0144] 단계 2: N-(9-(2-아미노페닐아미노)-6-(다이메틸아미노)-9,9a-다이하이드록산텐-3-일리덴)-N-메틸메탄아미늄의 제조

[0145] 상기 단계 1에서 제조된 화합물을 Tf₂O와 반응시키고 벤젠-1,2-다이아민과 반응시켜 N-(9-(2-아미노페닐아미노)-6-(다이메틸아미노)-9,9a-다이하이드록산텐-3-일리덴)-N-메틸메탄아미늄을 40%의 수율로 제조하였다.

[0147] <실시예 1> 포스젠 및 DCP 검출 화합물의 제조 1

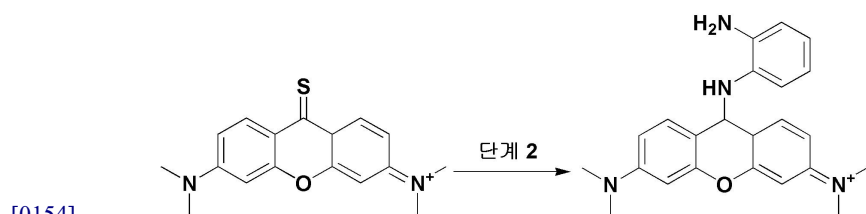
[0148] 단계 1: N-(6-(다이메틸아미노)-9-싸이옥소-9,9a-다이하이드록산텐-3-일리덴)-N-메틸메탄아미니움의 제조



[0150] 구입 가능한 피로닌 Y(Pyronin Y, N-(6-(다이메틸아미노)-3H-산텐-3-일리덴)-N-메틸메탄아미니움) 0.5 g(1.65 m mol) 및 황 0.79 g(15 당량)이 녹아있는 용액에, t-BuOK 0.56 g(3 당량)이 녹아있는 THF(40 ml)를 첨가하고, 상기 반응 혼합물을 10시간 동안 환류시킨 뒤, 반응 종결을 TLC로 확인하였다. 이 후, 상기 반응물을 실온으로 냉각시키고, 여과시키고, 상기 여과물을 CH_2Cl_2 로 씻어주고, 이로부터 얻어진 유기층을 추출하여 증발건조하였다. 상기의 잔여물을 용리액 PE:DCM(1:1)로 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피하여 50%의 수율로 황색 고체의 목적 화합물을 제조하였다.

[0151] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ : 8.70 (d, J = 9.2 Hz, 2H), 6.75 (dd, J = 9.2, 2.3 Hz, 2H), 6.43 (d, J = 2.3 Hz, 2H), 3.13 (s, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ : 196.26, 154.58, 153.03, 131.80, 120.07, 110.52, 96.06, 40.24. ESI-MS: Calcd. for 299.11; Found 299.20.

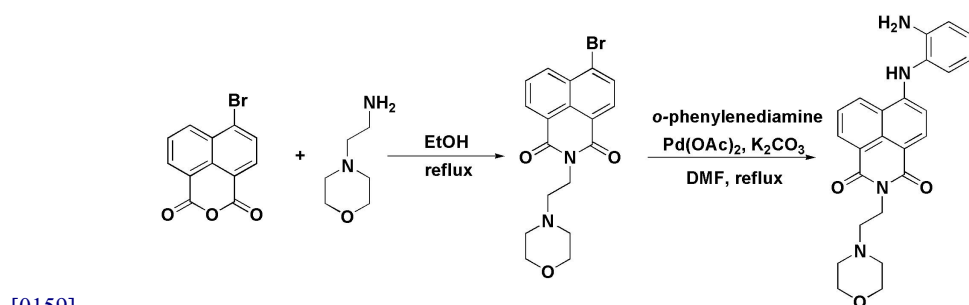
[0153] 단계 2: N-(9-(2-아미노페닐아미노)-6-(다이메틸아미노)-9,9a-다이하이드록산텐-3-일리덴)-N-메틸메탄아미니움의 제조



[0155] 상기 단계 1에서 제조한 화합물 80 mg(0.268 m mol)이 녹아있는 무수 CH_2Cl_2 (10 ml) 용액에, 한 방울씩 90 μl (2 당량)의 Tf_2O 를 첨가하고, 상기 반응 혼합물을 실온에서 10분 동안 저어준 뒤, 0.29 g(10 당량)의 o-페닐렌 다이아민 용액을 상기 반응 혼합물에 첨가하고 10시간 동안 더 저어주었다. 이 후, 감압하에 CH_2Cl_2 를 제거하고, 상기 고체의 잔여물을 용리액 EA:DCM(1:2)로 실리카 겔 크로마토그래피 정제하여 80%의 수율로 황색 고체의 목적 화합물을 제조하였다.

[0156] ^1H NMR (300 MHz, MeOD), δ : 7.78 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 7.25 (m, 1H), 7.09 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 6.96 (dd, J = 7.8, 1.4 Hz, 1H), 6.81 (dd, J = 3.9, 1.9 Hz, 1H), 6.76 (m, 2H), 6.71 (d, J = 2.5 Hz, 2H), 3.18 (s, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD), δ : 157.01, 155.46, 154.03, 147.21, 143.91, 129.31, 126.98, 126.52, 117.72, 116.26, 110.67, 102.83, 96.68, 38.80. ESI-MS: $[\text{M}]^+$ Calcd. for 372.20; Found 372.30.

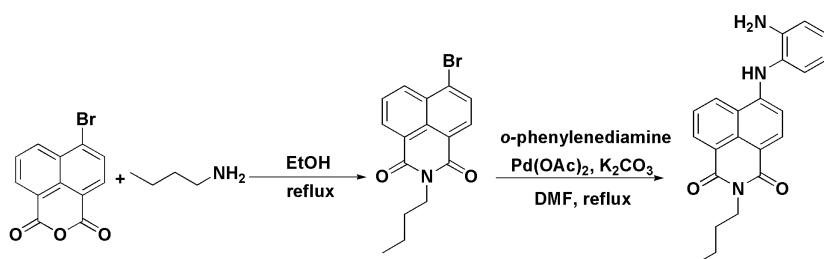
[0158] <실시예 2> 포스젠 및 DCP 검출 화합물의 제조 2



[0160] 실온에서 무수 EtOH(20.0 ml) 중 4-브로모-1,8-나프탈렌 무수물(1.38 g, 5.0 mmol)의 용액에 4-(2-아미노에틸)모르폴린(715 mg, 5.5 mmol)을 첨가하였다. 4시간 동안 환류시킨 후, 반응 혼합물을 냉각시키고 여과하여 4-브로민-1,8-나프탈이미드를 수득하였다. 이 나프탈이미드(389 mg, 1.0 mmol) 및 o-페닐렌디아민(540 mg, 5.0 mmol)을 무수 DMF(20 mL)에 녹인 후 K₂CO₃(550 mg, 4 mmol)과 Pd(OAc)₂(44 mg, 2 mmol)을 질소하에 첨가하였다. 이어서, 반응물을 밤새 환류시켰다. 이어서 용매 DMF를 진공하에 제거하였다. 조 생성물을 물로 처리하고, 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 MgSO₄로 건조 시켰다. 유기층을 제거하고 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 0.18 g의 생성물(황색 고체, 43%)을 수득하였다.

[0161] ¹H NMR (CDCl₃, 300MHz) δ (ppm) = 8.59 (m, 1H), 8.35 (d, 1H), 8.28 (d, 1H), 7.69 (m, 1H), 7.17 (m, 2H), 6.92-6.77 (m, 2H), 6.67 (d, 1H), 6.53 (s, 1H), 4.37-4.23 (m, 2H), 3.79 (s, 2H), 3.71-3.88 (m, 4H), 2.72-2.61, 2H), 2.57 (s, 4H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃) δ = 164.51, 163.89, 147.49, 142.82, 133.96, 131.31, 128.32, 127.44, 126.22, 125.32, 124.50, 123.21, 120.74, 119.50, 116.75, 112.30, 107.75, 67.02, 56.23, 53.80, 36.98. HRMS (ESI) m/z = 417.1718 [M + H]⁺, calcd for C₂₄H₂₅N₄O₃=417.1927.

[0163] <실시예 3> 포스젠 및 DCP 검출 화합물의 제조 3

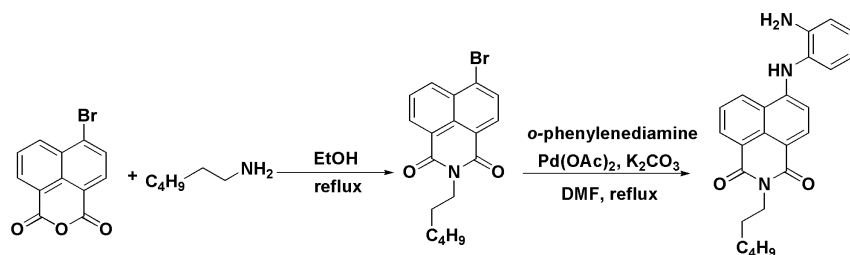


[0164]

[0165] 무수 EtOH(20.0 ml) 중의 4-브로모-1,8-나프탈렌 무수물(1.38 g, 5.0 mmol)의 용액에 실온에서 부틸아민(480 mg, 5.5 mmol)을 첨가하였다. 4시간 동안 환류시킨 후, 반응 혼합물을 냉각시키고 여과하여 4-브로민-1,8-나프탈이미드를 수득하였다. 이 나프탈이미드(332 mg, 1.0 mmol) 및 o-페닐렌디아민(540 mg, 5.0 mmol)을 무수 DMF(20 mL)에 녹인 후, K₂CO₃(550 mg, 4 mmol)과 Pd(OAc)₂(44 mg, 2 mmol)을 질소하에 첨가하였다. 이어서, 반응물을 밤새 환류시켰다. 이어서 용매 DMF를 진공하에 제거하였다. 조 생성물을 물로 처리하고, 디클로로메탄으로 추출하고, 무수 MgSO₄로 건조 시켰다. 유기층을 제거하고, 잔류물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 0.11g의 생성물(황색 고체, 61%)을 수득하였다.

[0166] ¹H NMR (DMSO-d₆, 300MHz) δ (ppm) = 9.01 (s, 1H), 8.91-8.88 (m, 1H), 8.50-8.47 (m, 1H), 8.20 (d, J = 8.6Hz, 1H), 7.78-7.73 (m, 1H), 7.09 (t, J = 7.2Hz, 2H), 6.88-6.84 (m, 1H), 6.69-6.63 (m, 1H), 6.41 (d, J = 8.5Hz, 1H), 5.04 (s, 2H), 4.16-3.89 (m, 2H), 1.58 (d, J = 7.5Hz, 2H), 1.47-1.19 (m, 2H), 0.92 (t, J = 7.3Hz, 3H); ¹³C NMR DMSO-d₆, δ = 164.47, 163.63, 150.48, 145.65, 134.54, 131.47, 130.23, 130.05, 128.82, 128.44, 125.14, 123.99, 122.55, 121.34, 117.19, 116.35, 109.79, 107.01, 55.61, 30.53, 20.51, 14.46. HRMS (ESI) m / z = 360.1706 [M + H]⁺, calcd for C₂₄H₂₅N₄O₃ = 360.1712.

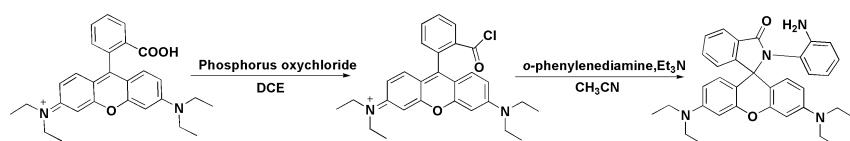
[0168] <실시예 4> 포스젠 및 DCP 검출 화합물의 제조 4



[0169]

[0170] 상기 실시예 3의 부틸아민을 사용하는 대신에, 헥실아민을 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 3과 동일한 합성을 수행하여 목적 화합물을 제조하였다.

[0172] <실시예 5> 포스젠 및 DCP 검출 화합물의 제조 5

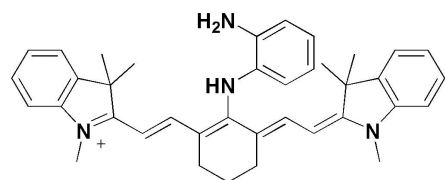


[0173]

[0174] 실온에서 무수 1,2-디클로로에탄(8.0 ml) 중 로다민 B 염기(1.01 g, 2.3 mmol)의 용액에, 옥시염화인(1.06 g, 6.9 mmol)을 5분에 걸쳐 적가하였다. 4시간 동안 환류시킨 후, 반응 혼합물을 냉각시키고 진공하에 농축시켜 로다민 B 산 클로라이드를 수득하였다. 이 산 클로라이드를 무수 아세토니트릴(10 mL)에 용해시키고, 트리에틸아민(8.0 mL)을 함유하는 무수 아세토니트릴(6.0 ml) 중 o-디아미노벤젠(1.5 g, 14 mmol)의 용액에 적가하였다. 실온에서 4시간 동안 교반한 후, 혼합물을 진공하에 농축시키고 조 생성물을 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 최종 화합물 (백색 고체, 83% 수율)을 수득하였다.

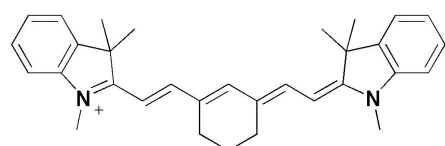
[0175] ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz) δ (ppm) : 8.03-8.05 (m, 1H); 7.53-7.60 (m, 2H); 7.25-7.27 (m, 1H); 6.94 - 6.99 (m, 1H); 6.68 (d, J = 8.7Hz, 2H); 6.58 (dd, J = 7.8Hz, J = 1.2Hz, 1H); 6.40-6.46 (m, 1H); 6.31 (d, J = 8.7Hz, 2H); 6.28 (b, 2H); 6.10 (dd, J = 8.1Hz, J = 1.5Hz, 1H); 3.44 (s, 2H); 3.35 (q, J = 6.9Hz, 8H); 1.16 (t, J = 7.2Hz, 12H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75MHz) δ (ppm) : 166.63, 161.22, 154.20, 152.66, 149.15, 144.75, 132.81, 129.03, 128.97, 128.85, 128.55, 124.51, 123.66, 122.46, 118.43, 117.23, 108.21, 98.28, 68.27, 44.60, 31.15, 12.76. HRMS (ESI) m/z calcd for $\text{C}_{34}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{O}_2$ $[\text{M} + \text{H}]^+$ 533.2565. Found 533.2838.

[0177] <실시예 6> 포스젠 및 DCP 검출 화합물의 제조 6



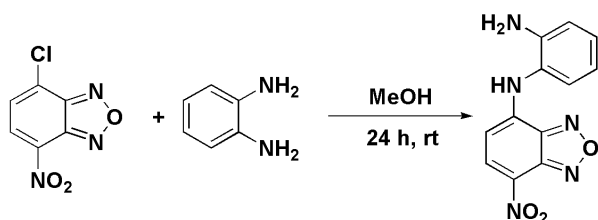
[0178]

[0179] 상기 실시예 1의 단계 1에서



를 사용하는 것을 제외하고, 상기 실시예 1과 동일한 합성을 수행하여 목적 화합물을 제조하였다.

[0181] <실시예 7> 포스젠 및 DCP 검출 화합물의 제조 7

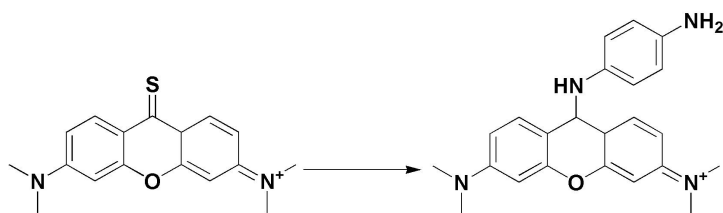


[0182]

[0183] 메탄올(10 mL) 중 o-페닐렌디아민(0.32 g, 3.0 mmol)의 용액에, 메탄올(10 mL) 중의 NBD-Cl(0.20 g, 1.0 mmol)을 실온에서 교반하에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 실온에서 24시간 동안 교반 하였다. 여과하고, 메탄올로 수회 세척하여 고체 생성물(적갈색 고체, 71%)을 수득하였다.

[0184] ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) : δ 10.69 (brs, 1H), 8.54 (d, J = 8.7 Hz, 1H), 7.09–7.15 (m, 2H), 6.84 (d, J = 7.2 Hz, 1H), 6.64 (t, J = 7.8Hz, 1H), 5.93 (d, J = 8.7Hz, 1H), 5.27 (brs, 2H). ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75MHz) : δ 145.49, 145.04, 144.96, 144.92, 138.58, 129.44, 128.14, 121.95, 116.77, 116.49, 113.59, 102.34. HRMS (EI) m/z = 270.0640 [M] $^+$, calcd for $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_3$ = 270.0704.

[0186] <비교예 1> N-(9-(4-아미노페닐아미노)-6-(다이메틸아미노)-9,9a-다이하이드록산텐-3-일리덴)-N-메틸메탄아미늄의 제조

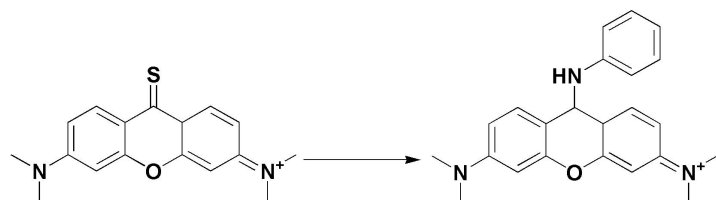


[0187]

[0188] 상기 실시예 1의 단계 1에서 제조된 화합물 50 mg(0.168 mmol)이 녹아있는 CH_2Cl_2 (10 ml)에, 한 방울씩 57 μl (2 당량)의 TiF_3O 를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 10분 동안 저어주고, 235 μl (15 당량)의 페닐아민을 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 밤새 저어주고, 반응이 완전히 종결된 후, 감압하에 CH_2Cl_2 를 제거한 뒤, 상기 고체를 용리제 EA:DCM(1:3)으로 실리카 겔 크로마토그래피 정제하여 70%의 수율로 주황 고체의 순수한 목적 화합물을 제조하였다.

[0189] ^1H NMR (300 MHz, MeOD), δ : 7.67 (d, J = 9.5 Hz, 2H), 7.56 (dd, J = 7.7, 6.6 Hz, 2H), 7.46 (m, 1H), 7.40 (d, J = 7.7 Hz, 2H), 6.80 (dd, J = 9.5, 2.4 Hz, 2H), 6.73 (d, J = 2.4 Hz, 2H), 3.19 (s, 12H). ^{13}C NMR (75 MHz, MeOD), δ : 157.34, 155.65, 153.33, 140.66, 129.94, 127.66, 127.16, 125.05, 110.83, 102.73, 96.32, 38.86. ESI-MS: [M] $^+$ Calcd for 358.19; Found 358.30.

[0191] <비교예 2> N-(6-(다이메틸아미노)-9-(페닐아미노)-9,9a-다이하이드록산텐-3-일리덴)-N-메틸메탄아미늄의 제조



[0192]

[0193]

상기 실시예 1의 단계 1에서 제조된 화합물 100 mg(0.336 mmol)이 녹아있는 CH₂Cl₂(15 ml)에, 한 방울씩 114 μ l(2 당량)의 Tf₂O 를 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 10분 동안 저어주고, 0.54 g(15 당량)의 p-페닐렌다이아민을 첨가하였다. 상기 혼합물을 실온에서 밤새 저어주고, 반응이 완전히 종결된 후, 감압하에 용매를 제거한 뒤, 상기 잔여고체를 용리제 DCM:EtOH(30:1)으로 실리카 겔 크로마토그래피 정제하여 70%의 수율로 황색 고체의 순수한 목적 화합물을 제조하였다.

[0194]

¹H NMR (300 MHz, MeOD) δ 7.74 (s, 2H), 7.13 (m, 2H), 6.84 (m, 4H), 6.70 (d, J = 2.5 Hz, 2H), 3.18 (s, 12H). ¹³C NMR (75 MHz, MeOD) δ 157.01, 154.99, 150.34, 129.75, 128.51, 127.92, 116.80, 112.16, 103.60, 97.75, 40.26. [M]⁺ calcd for 373.20, Found 373.30.

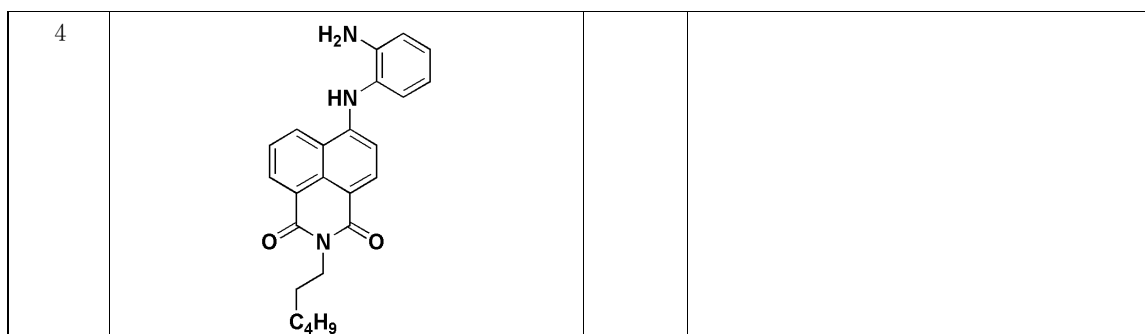
[0196]

상기 실시예 1-7에서 제조한 화합물의 화학구조를 아래 표 1에 정리하여 나타내었다.

표 1

[0197]

실시예	화학구조	실시예	화학구조
1		5	
2		6	
3		7	



[0199] <실험예 1> 실시예 1 화합물의 포스젠 검출능력 평가

[0200] 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조한 화합물의 포스젠 검출 능력을 평가하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0202] 구체적으로, 상기 실시예 1에서 제조한 화합물로 실험의 안전을 위해 휘발성 포스젠을 대신하여 포스젠과 동등한 검출평가를 할 수 있으며, 비-휘발성이고 상대적으로 독성이 적고, 포스젠의 전구체인 트리포스젠(triphosgen)을 사용하였으며, 상기 본 발명의 실시예 1 화합물을 클로로폼에 10 μ M가 되도록 만들어, 상기 트리포스젠을 농도별(0-2 당량)로 첨가하면서 형광 및 흡광 변화를 측정하여 포스젠 검출 평가하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 실험시, 여기 파장은 580nm로 하고, 슬릿 폭은 1.5 nm이고, 각각의 스펙트럼은 2분 간격으로 측정하였다.

[0204] 도 1의 (a)는 본 발명의 실시예 1의 포스젠 농도에 따른 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이고 이의 형광 사진을 그래프의 우측에 나타내었고, 도 1의 (b)는 본 발명의 실시예 1의 포스젠 농도에 따른 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이고 이의 발색 사진을 그래프의 우측에 나타내었다.

[0206] 도 1의 (a)를 살펴보면, 본 발명에 따른 실시예 1 화합물은 포스젠 농도의 증가에 따라 형광 강도가 강해지는 것을 알 수 있고, 붉은 형광이 나타남을 육안으로 확인할 수 있다. 도 1의 (b)를 살펴보면, 본 발명에 따른 실시예 1 화합물은 포스젠 농도의 증가에 따라 흡수 스펙트럼의 파장대가 변하는 것을 알 수 있고, 노랑의 발색으로부터 자주색의 발색으로 변화가 일어나는 것을 육안으로 확인할 수 있다.

[0208] 따라서, 본 발명에 따른 포스젠 검출용 화합물은 포스젠을 형광 및 발색 변화로부터 육안으로 관찰할 수 있어, 이를 포함하는 포스젠 검출용 조성물로 유용하게 사용될 수 있다.

[0210] <실험예 2> 실시예 1 화합물의 DCP 검출능력 평가

[0211] 본 발명에 따른 실시예 1에서 제조한 화합물의 DCP 검출 능력을 평가하기 위하여 포스젠을 사용하는 대신 DCP를 사용하는 것을 제외하고, 상기 실험예 1과 동일한 방법으로 실험을 수행하였다. 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0213] 도 2(a)는 본 발명의 실시예 1의 DCP 농도에 따른 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이며, 이의 형광 샘플 사진은 우측 상단에 나타내었다.

[0214] 도 2(b)는 본 발명의 실시예 1의 DCP 농도에 따른 흡수 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

[0216] 도 2(a)를 살펴보면, 본 발명에 따른 실시예 1 화합물은 DCP 농도의 증가에 따라 형광 강도가 강해지는 것을 알

수 있고, 초록 형광이 나타남을 육안으로 확인할 수 있다.

[0217] 또한, 도 2의 (b)를 살펴보면, 본 발명에 따른 실시예 1 화합물은 포스젠 농도의 증가에 따라 흡수 스펙트럼의 파장대가 변하는 것을 알 수 있다.

[0219] 따라서, 본 발명에 따른 DCP 검출용 화합물은 DCP를 형광 및 발색 변화로 부터 육안으로 관찰할 수 있어, 이를 포함하는 DCP 검출용 조성물로 유용하게 사용될 수 있다.

[0221] <실험예 3> 실시예 1 화합물의 기체상 포스젠 및 DCP 검출능력 평가

[0222] 본 발명에 따른 실시예 1 화합물로 기체상의 포스젠 및 DCP 검출 능력을 평가하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0224] 구체적으로, 상기 실시예 1에서 제조한 화합물이 실질적인 센서로써 기체상의 포스젠 및 DCP를 효율적으로 검출할 수 있는지 평가하기 위해, 폴리에틸렌 옥사이드 막에 본 발명의 실시예 1 화합물을 고정시킨 키트(kit)를 제작하였다. 상기 키트에 포스젠과 DCP를 다양한 농도(0-20 ppm)로 노출시켜 실시예 1 화합물의 발색 및 형광 변화를 관찰하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0226] 도 3(a)는 본 발명에 따른 실시예 화합물을 센서로써 제작하고, 이를 기체상 포스젠 또는 기체상 DCP에 노출시켰을때 발생하는 형광 변화를 관찰한 이미지이다.

[0227] 도 3(b)는 본 발명에 따른 실시예 화합물을 센서로써 제작하고, 이를 기체상 포스젠 또는 기체상 DCP에 노출시켰을때 발생하는 발색 변화를 관찰한 이미지이다.

[0229] 도 3에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 화합물은 센서로써 기체상의 포스젠 및 DCP를 발색 및 형광 변화를 통해 용이하게 검출할 수 있음을 알 수 있다.

[0231] <실험예 4> 실시예 2 화합물의 포스젠 검출능력 평가 1

[0232] 본 발명에 따른 실시예 2 화합물이 기체상 포스젠 검출이 용이한지 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0234] 필터페이퍼를 2cm×1cm로 자른 후, 실시예 2 화합물이 용해되어 있는 DCM 용액(1mg/mL)에 담지하고, 용매를 제거하기 위하여 건조하였다. 이후, 상기 필터페이퍼를 0.2 mg의 펜안트리딘(phenanthridine) 및 0.2 mg의 트리포스젠(triphosgene)을 함유하는 봉인된 플라스크에 위치시켰다. 사용한 포스젠의 농도는 0.8 mg/L(도 4) 또는 8 mg/L(도 5)이다. 상기 0.8 mg/L 또는 8 mg/L 농도의 포스젠에 노출시키거나 노출시키지 않은 필터페이퍼를 365nm에서 영상화(photographed)하였다(도 6-8).

[0236] 도 4는 0.8 mg/L의 포스젠 농도에, 실시예 2 화합물이 흡수되어 있는 필터페이퍼를 접속시키는 실험단계를 나타내는 사진이다.

[0237] 도 5는 8 mg/L의 포스젠 농도에, 실시예 2 화합물이 흡수되어 있는 필터페이퍼를 접속시키는 실험단계를 나타내는 사진이다.

[0238] 도 6은 포스젠에 노출시키지 않은, 실시예 2 화합물이 흡수되어 있는 필터페이퍼를 365nm에서 영상화(photographed)한 이미지를 나타내는 사진이다.

[0239] 도 7은 0.8 mg/L의 포스젠에 노출시킨, 실시예 2 화합물이 흡수되어 있는 필터페이퍼를 365nm에서 영상화

(photographed)한 이미지를 나타내는 사진이다.

[0240] 도 8은 8 mg/L의 포스젠에 노출시킨, 실시예 2 화합물이 흡수되어 있는 필터페이퍼를 365nm에서 영상화(photographed)한 이미지를 나타내는 사진이다.

[0242] 상기 도 6-8에 나타난 바와 같이,

[0243] 포스젠에 노출되지 않은 실시예 2 화합물이 흡수되어 있는 필터페이퍼와 비교하여, 포스젠에 노출된 실시예 2 화합물이 흡수되어 있는 필터페이퍼의 발색이 변화하였음을 알 수 있다.

[0245] 이로부터, 본 발명에 따른 실시예 2 화합물은 기체상 포스젠을 육안으로도 검출할 수 있는 현저한 효과가 있음을 알 수 있다.

[0247] <실험예 5> 실시예 2 화합물의 포스젠 검출능력 평가 2

[0248] 본 발명에 따른 실시예 2 화합물이 기체상 포스젠 검출이 용이한지 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0250] 얇은 유리판을 사용하는 것을 제외하고 상기 실험예 4와 동일한 방법으로 수행하여 실시예 2 화합물의 기체상 포스젠 검출능력을 평가하였다. 그 결과를 도 9-11에 나타내었다.

[0252] 도 9은 포스젠에 노출시키지 않은, 실시예 2 화합물이 코팅되어 있는 유리판의 발광을 관찰한 사진이다.

[0253] 도 10은 0.8 mg/L의 포스젠에 노출시킨, 실시예 2 화합물이 코팅되어 있는 유리판의 발광을 관찰한 사진이다.

[0254] 도 11은 8 mg/L의 포스젠에 노출시킨, 실시예 2 화합물이 코팅되어 있는 유리판의 발광을 관찰한 사진이다.

[0256] 상기 도 9-11에 나타난 바와 같이,

[0257] 포스젠에 노출되지 않은 실시예 2 화합물이 코팅되어 있는 유리판과 비교하여, 포스젠에 노출된 실시예 2 화합물이 코팅되어 있는 유리판의 형광 특성이 변화하였음을 알 수 있다.

[0259] 이로부터, 본 발명에 따른 실시예 2 화합물은 형광 특성의 변화를 통해 기체상 포스젠을 용이하게 검출할 수 있는 현저한 효과가 있음을 알 수 있다.

[0261] <실험예 6> 실시예 2 화합물의 포스젠 검출능력 평가 3

[0262] 본 발명에 따른 실시예 2 화합물이 액체상 포스젠 검출이 용이한지 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

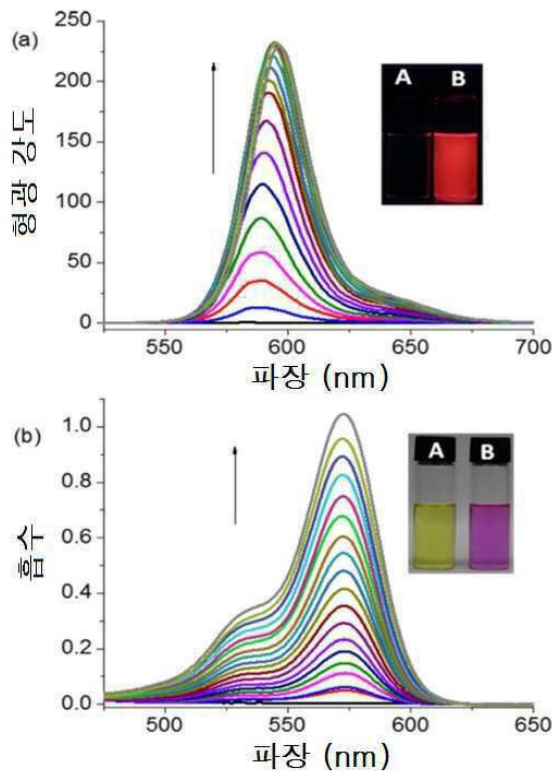
[0264] 30mg의 실리카겔에 실시예 2 화합물 30 μg을 흡수시킨 후, 클로로포름에 용해된 3 μg 또는 30 μg의 트리포스젠(triphosgene)을 처리하였다. 이후, 형광 특성의 변화를 관찰하였으며 이중 하나의 결과를 도 12에 나타내었다.

[0266] 도 12는 실시예 2 화합물이 흡수된 실리카겔에, 30 μg의 트리포스젠(triphosgene)을 처리한 후 형광 특성을 관찰한 사진이다.

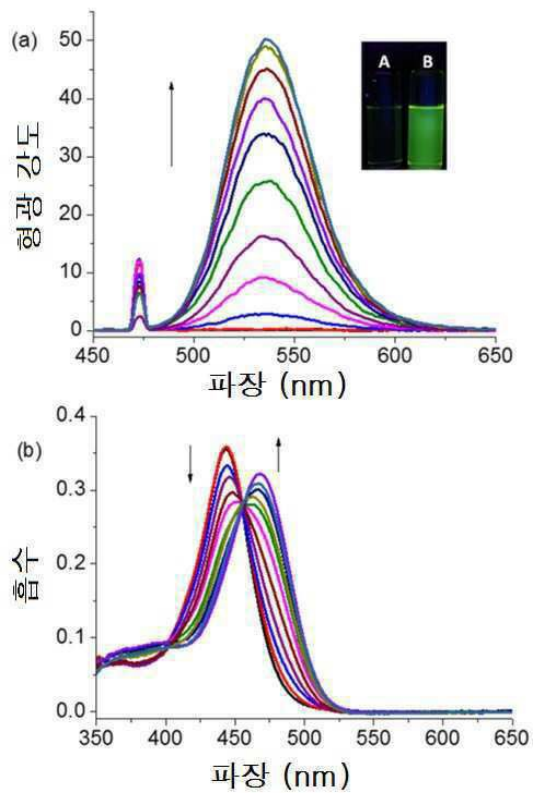
- [0268] 상기 도 12에 나타난 바와 같이,
- [0269] 포스젠을 처리하지 않은 실시예 2 화합물을 함유하고 있는 실리카겔과 비교하여, 포스젠을 처리한 실시예 2 화합물을 함유하고 있는 실리카겔의 형광 특성이 변화하였음을 알 수 있다.
- [0271] 이로부터, 본 발명에 따른 실시예 2 화합물은 형광 특성의 변화를 통해 용액상 포스젠을 용이하게 검출할 수 있는 현저한 효과가 있음을 알 수 있다.
- [0273] 상기의 실험에 1-6을 통해 본 발명에 따른 화합물은 기체 또는 액체 상태의 포스젠 또는 DCP와 반응하여, 형광 및 발색 변화가 유도됨을 알 수 있었고, 또한 상기의 형광 및 발색 변화는 검출 대상이 포스젠 또는 DCP인지에 따라 발광하는 색이 상이한 바, 본 발명의 화합물, 또는 이를 포함하는 포스젠 또는 DCP 검출용 조성물로 사용되어, 포스젠 및 DCP 각각 또는 혼합물을 포함하는 검출 대상인 액체 또는 기체로부터 선별적인 검출을 할 수 있고, nM 농도의 노출에도 민감한 검출이 가능한 바, 검출 민감도, 선택도 등이 우수한 검출용 조성물, 키트 등으로 산업 전반에서 사용될 수 있다.

도면

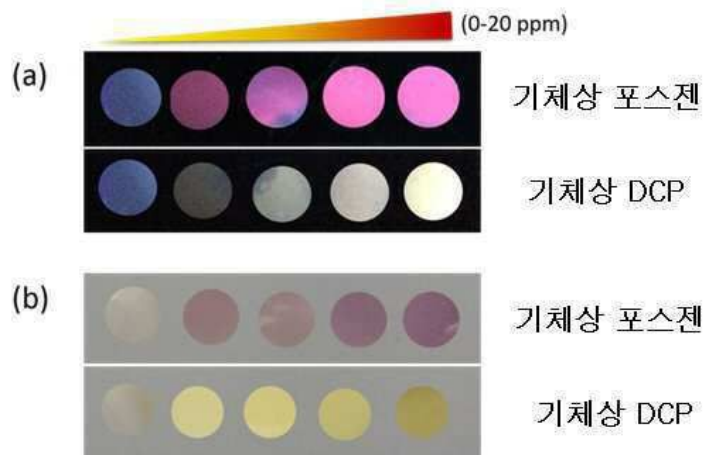
도면1



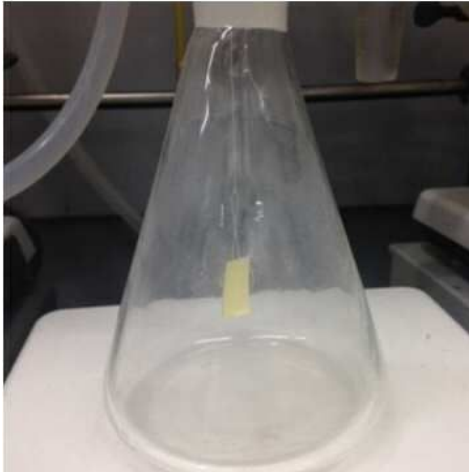
도면2



도면3



도면4



도면5



도면6



도면7



도면8



도면9



도면10



도면11



도면12

