(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0129275
(43) 공개일자 2024년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 241/16 (2006.01) *C07D 241/12* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 241/16 (2013.01)
C07D 241/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0021922
(22) 출원일자 2023년02월20일
심사청구일자 2023년02월20일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
손영아
대전광역시 유성구 지족로 343 반석마을아파트2단지 211동 2201호
칼리얀 프라바카란
대전광역시 유성구 대학로 99, 충남대학교 바이오응용화학연구소(궁동)
(74) 대리인
원대규

전체 청구항 수 : 총 7 항

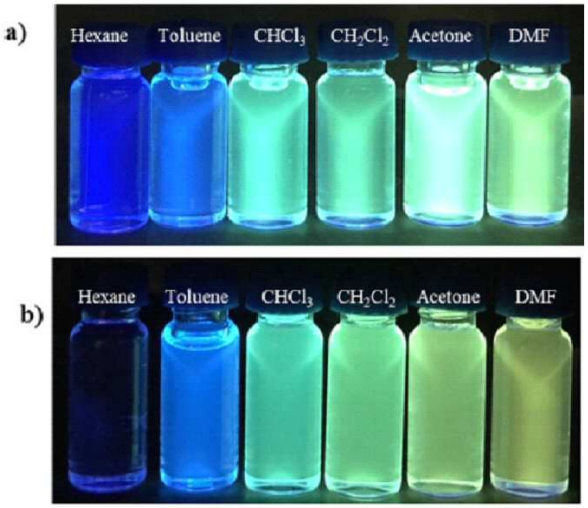
(54) 발명의 명칭 **신규 화합물 및 이를 포함하는 산-염기 변색성 형광 물질**

(57) 요 약

본 발명은 신규 화합물 및 이를 포함하는 산-염기 변색성 형광 물질에 관한 것으로, 상기 신규 화합물은 디아릴아미노-치환 트리페닐아민 (TPA 유형) 기반 선형 피라진 유도체 화합물로, 산 또는 염기의 첨가에 따라 색상 변화를 나타낼 수 있다.

또한, 상기 신규 화합물을 포함하는 것으로, 산 및 염기를 감지하는 반응성 가역 형광 OFF-ON 스위칭 타입의 형광 물질에 관한 것이다.

대 표 도 - 도2



(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2022.01)
C09K 2211/1044 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415181892
과제번호	20021893
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	소재부품기술개발-패키지형
연구과제명	고휘도 고시인성 특성을 가지는 Formaldehyde free type 200nm 이하급 형광안료 조성물 및 응용제품 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	충남대학교 산학협력단
연구기간	2022.07.01 ~ 2025.12.31

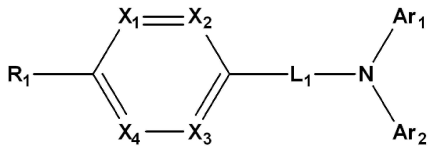
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



여기서,

X_1 내지 X_4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_2)$ 또는 N이며,

L_1은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

Ar_1 및 Ar_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 카복실기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

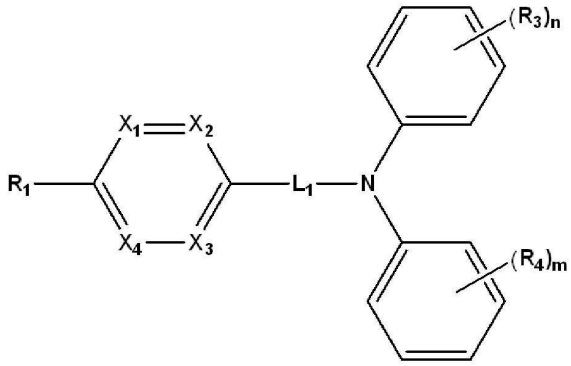
상기 L_1, Ar_1, Ar_2, R_1 및 R_2가 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물:

[화학식 2]



여기서,

X_1 내지 X_4, L_1 및 R_1은 제1항에서 정의한 바와 같고,

n 및 m은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

R_3 및 R_4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 카복실기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

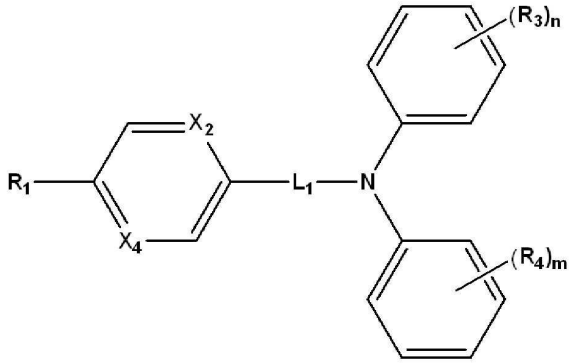
상기 R_3 및 R_4가 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물:

[화학식 3]



여기서,

X_2, X_4, L_1, R_1, R_3 및 R_4는 제2항에서 정의한 바와 같다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 X_2 및 X_4는 N인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 L_1은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기인 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 R_1은 할로겐기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기인 화합물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하며,

산 또는 염기의 존재 하에서 형광 특성이 변화되는

형광 물질.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규 화합물 및 이를 포함하는 산-염기 변색성 형광 물질에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 수소 이온 농도(pH)는 물질의 산성 또는 알칼리성의 정도를 나타내는 수치로 생물학, 화학 또는 다양한 산업체 등 여러 분야에서 정확하고 빠르게 pH를 측정하는 방법이 중요해지고 있다.

[0003] 비정상적인 pH 값은 세포 기능, 성장 및 분열에 영향을 미치며, 이는 일반적으로 병원성 상태에서 관찰된다. 또한, 일부 산업 공정은 염산(HCl) 및 불산(HF)과 같은 산을 만들어 낸다. 강한 산성 화학 물질은 생태계에 치명적이다. 따라서, 이러한 독성종은 작업 현장에서 엄격하게 규제되어야 하며, 이들의 방출은 모니터링 되어야 한다. 따라서, pH 변화에 대한 효과적이고 신속한 센서의 개발이 필요한 실정이다.

[0004] 이에, 유기 염료의 양자화(protonation) 또는 탈양자화(deprotonation)에 의해, pH에 반응하는 유닛들이 팽창(swelling) 혹은 응집(aggregation)함으로써 발광강도의 변화를 보이는 "turn-off" 형태의 형광체로, 색상의 변화를 통해, 쉽게 산의 존재 여부를 감지할 수 있는 형광체의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 10-1922351 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 목적은 신규 화합물 및 이를 포함하는 산-염기 변색성 형광 물질을 제공하는 것이다.

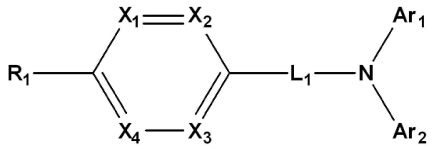
[0007] 본 발명의 다른 목적은 디아릴아미노-치환 트리페닐아민 (TPA 유형) 기반 선형 피라진 유도체 화합물로, 산 또는 염기의 첨가에 따라 색상 변화를 나타낼 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 목적은 상기 신규 화합물을 포함하는 것으로, 산 또는 염기를 감지하는 반응성 가역 형광 OFF-ON 스위칭 타입의 형광 물질을 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0009] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0010] [화학식 1]

[0011] 

[0012] 여기서,

[0013] X_1 내지 X_4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 C(R_2) 또는 N이며,

[0014] L_1은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0015] Ar_1 및 Ar_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

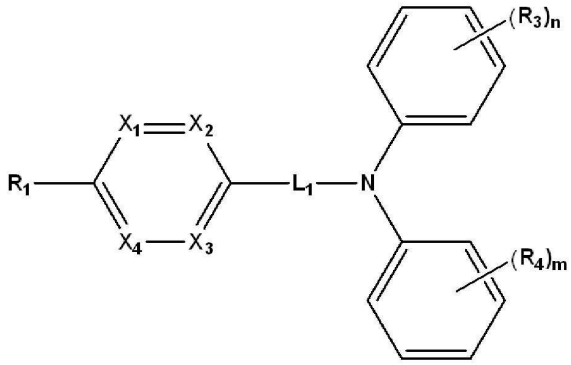
[0016] R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 카복실기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환

또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

[0017] 상기 L_1, Ar_1, Ar_2, R_1 및 R_2가 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0018] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0019] [화학식 2]



[0020]

[0021] 여기서,

[0022] X_1 내지 X_4, L_1 및 R_1은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

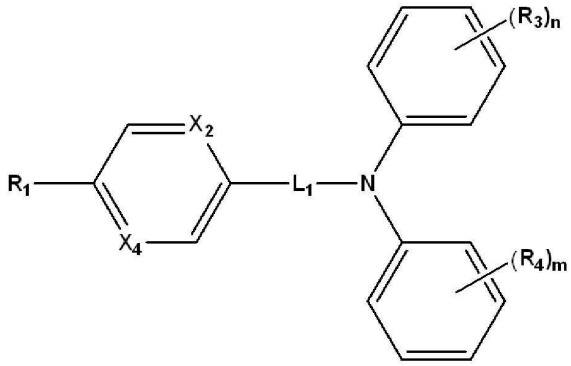
[0023] n 및 m은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

[0024] R_3 및 R_4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 카복실기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

[0025] 상기 R_3 및 R_4가 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0026] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0027] [화학식 3]



[0028]

[0029] 여기서,

[0030] X_2, X_4, L_1, R_1, R_3 및 R_4는 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[0031] 상기 X_2 및 X_4는 N이며, 상기 L_1은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이며, 상기 R_1은 할로겐기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기일 수 있다.

[0032] 본 발명의 다른 일 실시예에 산 존재 하에서 형광 특성이 변화되는 형광 물질로 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0033] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0034] 본 발명에서 “할로겐기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0035] 본 발명에서 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0036] 본 발명에서 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0037] 본 발명에서 “알키닐(alkynyl)”은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0038] 본 발명에서 “아릴”은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오닐, 다이메틸플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0039] 본 발명에서 “헤테로아릴”은 탄소수 6 내지 30개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathienyl), 인돌리지닐(indolizinyl), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(purinyl), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴, 2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0040] 본 발명에서 "아르알킬"은, 아릴 및 알킬이 상기한 바와 같은 아릴-알킬 그룹을 의미한다. 바람직한 아르알킬은 저급 알킬 그룹을 포함한다. 적합한 아르알킬 그룹의 비제한적인 예는 벤질, 2-펜에틸 및 나프탈레닐메틸을 포함한다. 모 잔기에 대한 결합은 알킬을 통해 이루어진다.

[0041] 본 발명에서 “헤테로아릴알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0042] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0043] 본 발명에서 "인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성한다"는 것은 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 지방족 헤테로고리; 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리; 또는 이들의 축합고리를 형성하는 것을 의미한다.

[0044] 본 발명에서 "치환"은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다.

발명의 효과

[0045] 본 발명은 디아릴아미노-치환 트리페닐아민 (TPA 유형) 기반 선형 피라진 유도체 화합물로, 산 또는 염기의 첨가에 따라 색상 변화를 나타낼 수 있으며, 상기 신규 화합물을 포함하는 반응성 가역 형광 OFF-ON 스위칭 타입의 형광 물질로, 산 또는 염기를 감지하여 색상의 변화를 통해, 육안으로 쉽게 확인이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0046] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물의 다양한 용매에서의 흡수 및 방출 스펙트럼이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 다양한 용매에 용해한 용액에 대한 사진이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물의 흡수 및 방출 파장 스펙트럼에 대한 Dimroth-Reichardt 극성 매개변수의 그래프이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물의 스토크 이동 및 Dimroth-Reichardt 극성 매개변수에 대한 그래프이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 다른 신규 화합물을 DMF/물 조합에 용해한 후의 사진이며, 물 분율의 변화에 따른 형광 강도 측정 결과 및 물 분율(Vol%) 대 λmax에 대한 그래프이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 용액의 UV 광 조사에 의한 화합물의 붕괴에 대한 방출 대역 스펙트럼이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물을 포함하는 용액의 UV 광 조사 하에서 화합물의 분해에 대한 UV-vis 흡광도 및 방출 밴드 스펙트럼이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물의 PL 스펙트럼이며, TFA의 추가에 따른 방출 색상의 변화에 대한 사진이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물의 H+ 추가/제거에 따른 양성자화 및 비양성자화에 대한 반응식이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물의 TFA/TEA 첨가 사이클에 따른 고체 방출 스펙트럼 및 가역적 스위칭에 대한 형광 강도 측정 결과이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물의 TFA/TEA 첨가에 따른 색상 변화에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0047] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0048] 최근 몇 년 동안 π 연결 결합으로 연결된 전자 주개기(donor group) 및 받개기(receptor groups)를 포함하는 유기 발색단에 대한 개발이 증가하고 있다. 상기 유기 발색단을 포함하는 화합물의 우수한 광학 특성을 위해선, 적절한 위치에서 주개(D), 받개(A) 및 π-브리지를 형성할 수 있도록 설계해야 한다. 상기 화합물의 특성을 결정하는 가장 일반적인 요인은 D-A(주개-받개)기 및 결합 밴드간의 관계이다. 최적의 광도 세트를 확보하기 위해

선, 상기 화합물의 상호 작용에 대한 이해가 필요하다. 일반적으로 push-pull π-공액 화합물(conjugated compound)은 티오펜, 퓨란, 피롤, 퀴녹살린, 피라진, 피리딘, 티에노피라진(thienopyrazine), 2,3-디페닐퀴녹살린(2, 3-diphenylquinoxaline) 및 피리도피라진(pyridopyrazine)과 같은 전자 주개 작용기를 포함할 수 있다.

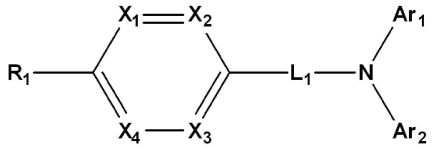
[0049] 상기 화합물들은 다양한 플렛폼에서 염료 감응형 태양 전지(DSSC), OLED, 비선형 광학 재료(NLO), 광전자 공학, 유기 전계 효과 트랜지스터, 센서, 유기 광전지 장치 및 발광 다이오드(LED), 태양 전지, 새로운 발광단 시스템 설계 및 생물 의학와 같은 수많은 응용 분야로 활용될 수 있다. π-결합 공액 유기 및 선형 고분자 화합물은 정보, 에너지 및 기타 기술에서 전자, 광전지 및 광합성 응용의 미래 세대를 개발하는 데 중요하다. 예를 들어, 필수 요소로 π 연결 쌍극자 발색단의 사용은 하이브리드 전자-광학 장치, 벌크 헤테로 접합 태양 전지, 유기 전계 효과 트랜지스터, 폴리머/졸-겔 전기 광학 변조기 및 전기장 센서의 개발에 현저한 발전을 이끌었다. 이 경우 주개-받개 사이에 분자 내 전하 이동이 일어나 높은 광도 양자 수율, 정제 용이성, 소자 제작을 위한 일반적인 유기 용매에 대한 우수한 용해도 등의 응용 분야에서 탁월한 특성을 나타낼 수 있다.

[0050] 상기와 같은 신규 화합물의 광학적 특성은 D-A 구조의 수정에 따라 달라지며 전자 주개(donor), 전자 받개(receiver) 및 π-브리지의 구조를 달리하여, 변경할 수 있다. 종래 선행문헌에서, 다양한 D-A 화합물이 합성되어 광전지 장치의 전계 발광 재료로 사용되었다. 피라진(pyrazine), 카바졸(carbazole), 플루오렌(fluorene), 피렌(pyrene), 안트라센(anthracene), 퀴녹살린(quinoxaline), 피리딘(pyridine) 등은 전자 수용체로 이용될 수 있다.

[0051] 새로운 DSEgens(Dual-State Emission) 개발로 자극에 반응하는 가역 형광 OFF-ON 전환형 형광 센서를 개발하기 위해선, AIE 활성 분자에 대한 개발을 필요로 한다. 본 발명에서는 신규한 PP-1 및 PP-2 화합물을 개발하고, 이의 광학적 광안정성, AIE 효과, 광분해 및 특성화를 주의 깊게 조사하여 강력한 D-A 상관 관계에 대해 확인하였다.

[0052] 구체적으로 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0053] [화학식 1]

[0054] 

[0055] 여기서,

[0056] X_1 내지 X_4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 C(R_2) 또는 N이며,

[0057] L_1은 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0058] Ar_1 및 Ar_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기로 이루어진 군으로부터 선택되며,

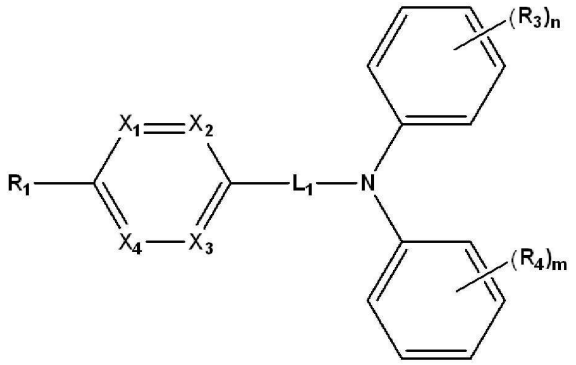
[0059] R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 카복실기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환

된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

[0060] 상기 L_1, Ar_1, Ar_2, R_1 및 R_2가 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0061] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0062] [화학식 2]



[0063]

[0064] 여기서,

[0065] X_1 내지 X_4, L_1 및 R_1은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

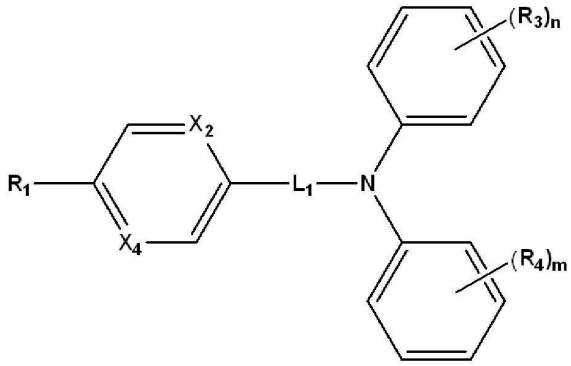
[0066] n 및 m은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 5의 정수이며,

[0067] R_3 및 R_4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 카복실기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

[0068] 상기 R_3 및 R_4가 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0069] 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0070] [화학식 3]



[0071]

[0072] 여기서,

[0073] X_2, X_4, L_1, R_1, R_3 및 R_4는 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 정의한 바와 같다.

[0074] 상기 X_2 및 X_4는 N이며, 상기 L_1은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기이며, 상기 R_1은 할로겐기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기일 수 있다.

[0075] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 산-염기의 감지를 위한 형광 센서는 상기 화합물을 포함할 수 있다. 후술하는 바와 같이, 본 발명의 신규 화합물은 산-염기 증기의 존재에 따라 색상이 변화될 수 있으며, 상기의 색상 변화는 육안으로 쉽게 확인이 가능하다. 이러한 특성을 이용하여, 본 발명의 형광 센서는 산-염기의 감지를 위한 용도로 사용될 수 있으며, 특히 산-염기가 투입되거나, 존재에 즉각적으로 반응성 가역 반응이 일어나, OFF-ON 스위칭 유형의 형광 센서로 이용될 수 있다.

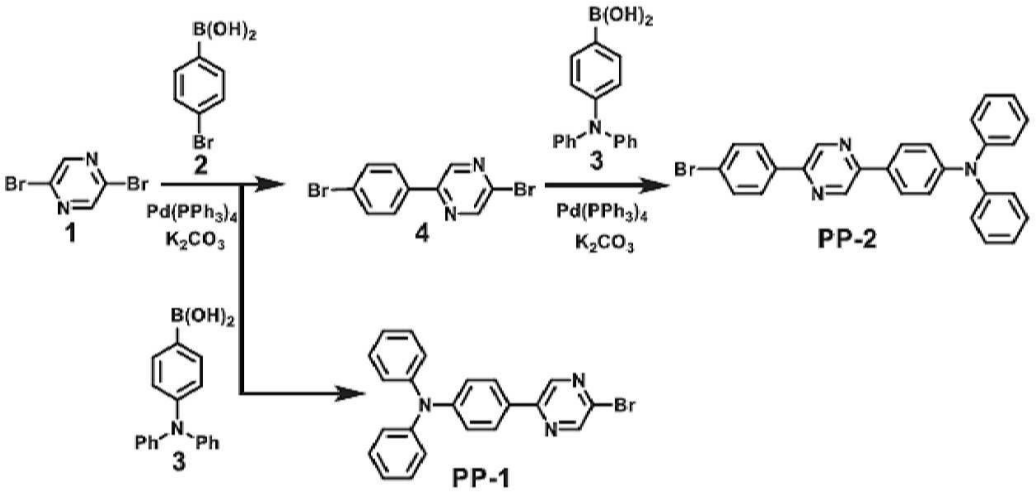
[0076] 즉, 산의 존재 하에 색상이 변화되는 경우, 산이 첨가되거나, 산이 존재하는 경우 본 발명의 형광 센서는 색상이 변화될 수 있으며, 상기의 색상 변화는 육안으로 쉽게 확인이 가능하다.

[0077] 실험

[0078] 전체 재료 및 측정

[0079] 모든 성분은 Sigma Aldrich, Tokyo Chemical Industry Co., ltd 및 Alpha Aesar에서 구입했고, 별도의 언급이 없는 한 추가 처리/정제 없이 사용하였다. 합성된 모든 화합물은 n-hexane 및 CH2C12를 이용한 실리카 겔 60-120 메쉬의 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용하여 정제하였다. 또한, 화합물의 반응 진행 및 컬럼 정제를 알루미늄 시트 실리카 겔 60 F254에서 TLC로 모니터링했으며, 여기서 화합물 도트는 UV 광(365nm) 장비를 이용하여 확인하였다. NMR에서 확인한 정제된 화합물은 Bruker Avance-III 600MHz 분광계를 이용하여 기록하였다. 잔류 중수소화 양성자 용매 $CDCl_3$ 및 테트라메틸사이클린(TMS)을 내부 기준으로 NMR을 확인하였다.

Agilent 8453 Spectrophotometer 및 Spectro Fluorophotometer Shimadzu RF-6000 기기를 이용하여 분광광도계 측정을 하였다.



[0080]

[0081] 2-브로모-5-(4-브로모페닐)피라진(2-bromo-5-(4-bromophenyl)pyrazine) 4 및 PP-1의 합성

[0082] 무수 톨루엔(50mL) 및 에탄올(10mL)에 용해된 화합물 2,5-디브로모피라진 1(5.0mmol) 및 4-브로모페닐브론산 2 또는 (4-(디페닐아미노)페닐)보론산 3(10.0mmol)의 혼합물에 tetrakis [$Pd(PPh_3)_4$](10mol%), 2M K_2CO_3(10mL)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 N_2 분위기 하에서 70℃에서 14시간 동안 교반하였다. 출발 물질을 첨가하기 전에, 톨루엔은 N_2 가스에 의해 건조하였다. 반응 혼합물의 반응 완료는 TLC로 모니터링하고, 반응을 냉각시킨 후, 톨루엔과 에탄올의 반응 혼합물에서 용매를 제거하고, 물로 희석하고, 에틸 아세테이트(3 x 100 mL)로 추출하였다. 또한, 상기 유기층을 N_2SO_4로 건조하고 용매를 진공증류하여 증발시켰다. 상기 미정제 혼합물을 헥산/에틸 아세테이트(10:1%)를 사용하는 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 생성물을 수득하였다.

[0083] 화합물 4: 수율: (5mmol, 1.295g, 82%,); 백색 고체; ^{1}H NMR(600MHz, CD3OD): δ 8.68(d, 1H, J = 1.8Hz, pyrazine-ArH), 8.64(d, 1H, J = 1.8Hz, pyrazine-ArH), 7.80-7.79(dd, 2H, J = 4.8 및 1.8Hz, ArH), 7.58-7.56(dd, 2H, J = 4.8 및 1.8Hz, ArH); ^{13}C NMR(150MHz, DMSO d6): δ 150.1 146.9, 141.4, 139.3, 134.0, 132.4, 128.3, 125.0; HRMS(ESI): .m/z 계산치 = 311.8898, 실측치 = 312.8962 [M + H+].

[0084] 화합물 PPT-1: 수율: (1mmol, 0.109g, 23%,); 짙은 담황색 형광 고체; 융점:203-205℃; ^{1}H NMR(600MHz, $CDCl_3$) δ 8.89(s, 2H, J = 8.4Hz, ArH), 7.85-7.83(dd, 2H, J = 7.8Hz, ArH), 7.23-7.20(m, 4H, ArH), 7.10-7.08(m, 6H, ArH) 7.02-6.99(m, 2H, CHBr); ^{13}C NMR(150MHz, CDC13) δ 149.6, 146.1, 139.4, 131.1, 127.0, 126.6, 126.4, 124.1, 124.0, 122.7, 122.5, 121.7, 121.5. HRMS(ESI): .m/z 계산치 = 401.0528, 실측치 = 401.1610 [M+].

[0085] 4-(5-(4-브로모페닐)피라진-2-일)-N,N-디페닐아닐린(4-(5-(4-bromophenyl)pyrazin-2-yl)-N,N-diphenylaniline, PP-2)의 합성

[0086] 무수 톨루엔(50mL) 및 에탄올(10mL)에 용해한 화합물 4(5.0mmol) 및 (4-(디페닐아미노)페닐)보론산 3(10.0mmol)의 혼합물에 tetrakis [$Pd(PPh_3)_4$](10mol%), 2M K_2CO_3(10mL)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 N_2 대기하에 70℃에서 밤새 교반하였다. 출발 물질을 첨가하기 전에, 톨루엔은 N_2 가스로 건조하였다. 냉각 후, 톨루엔과 에탄올의 반응 혼합물에서 용매를 제거하고 물로 희석하고 에틸 아세테이트(3 x 100 mL)로 추출하였다. 또한, 상기 유기층을 N_2SO_4로 건조하고 용매를 진공증류하여 증발시켰다. 상기 미정제 혼합물을 (10:1%) 헥산/에틸 아세테이트를 사용하는 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 PP-2의 생성물을 수득하였다.

[0087] 화합물 PPT-2: 수율: (1mmol, 0.267g, 56%,); 담황색 형광 고체; 융점:203-205℃; ^{1}H NMR(600MHz, $CDCl_3$) δ 8.92(dd, 2H, J = 1.8Hz, ArH), 7.87-7.84(m, 4H, ArH), 7.57(d, 2H, J = 8.4Hz, ArH), 7.24- 7.18(m, 4H, ArH), 7.09(d, 6H, J = 8.4Hz, ArH), 7.02(d, 2H, J = 7.2Hz, ArH); ^{13}C NMR(150MHz, $CDCl_3$) δ 148.5, 146.0, 139.7, 139.6, 131.2, 131.1, 128.4, 127.2, 127.0, 126.5, 124.1, 122.7, 121.4. HRMS(ESI): .m/z 계산치 =

477.0841, 실측치 = 478.0888 [M + H+].

[0088] 합성

[0089] PP-1 및 PP-2의 TPA 기반 선형 피라진 유도체는 전형적인 Suzuki 가교 반응을 사용하여 합성하였다. TPA 기반 선형 피라진 유도체에 대한 합성 반응은 상기 반응식과 같다. 전구체 PP-1는 2,5-디브로모피라진(2,5-dibromopyrazine) 1의 반응에 의해 합성하였다. Suzuki 가교 반응은 $Pd(dppf)Cl_2$ 촉매를 이용하여 화합물 1과 4-브로모페닐폰산 2을 가교 결합시켜 화합물 4를 합성하였다. 또한 화합물 4와 (4-(디페닐아미노)페닐)보론산 5를 가교 결합시켜 우수한 수율로 PP-2를 합성하였다.

[0090] 광 물리학(Photophysical) 분석

[0091] 헥산, 톨루엔, 클로로포름($CHCl_3$), 디클로로메탄(DCM), 아세톤 및 디메틸 포름아미드(DMF)와 같은 다양한 최음제 용매 하에서 화합물 PP-1 및 PP-2 발색단의 UV-vis 흡수 및 광발광 스펙트럼을 측정하여, 광학적 특성을 확인하였다. Lambert-Beer 법칙을 사용하여 서로 다른 비양성자성 용매의 흡광 계수를 평가하기 위해 비양자성 용매에 대한 Stokes 이동과 Dimroth-Reichardt 극성 매개변수(ET(30)) 값을 계산하였으며, 그 결과는 하기 표 1과 같다.

표 1

[0092]

Dye	Solvent E_T (30)[a] (kcal·mol − 1) [36]	Absorption λ^{max} ε_{max} X 10^{-5} M (M^{-1} cm^{-3})	Photoluminescence		Stokes shift $\Delta\nu_{St}$ (cm^{-1})	Φ_F[c]
			Excitation λ^{max} (nm)	Emission λ^{max} (nm)		
PP-1	Hexane[b] 30.9	394 (0.33)	396	429	2070	0.57
	Toluene 33.9	298 (0.13), 405 (0.29)	290, 405	450	2469	0.46
	Chloroform 39.1	281 (0.58), 406 (0.34)	281, 405	482	3883	0.27
	DCM 40.7	285 (0.33), 405 (0.51)	281, 405	487	4157	0.30
	Acetone 42.2	282 (0.45), 405 (0.37)	281, 405	509	5044	0.28
	DMF 43.8	295 (0.21), 405 (0.35)	290, 405	525	5704	0.38
PP-2	Hexane[b] 30.9	299 (0.33), 394 (0.41)	300, 395	420	1506	0.06
	Toluene 33.9	296 (0.34), 393 (0.38)	297, 395	453	3241	0.43
	Chloroform 39.1	297 (0.59), 395 (0.54)	297, 395	495	5114	0.34
	DCM 40.7	296 (0.39), 391 (0.45)	297, 392	507	5786	0.32
	Acetone 42.2	295 (0.32), 388 (0.30)	297, 390	519	6373	0.27
	DMF 43.8	297 (0.60), 390 (0.59)	297, 390	534	6914	0.23

[0093] [a] Dimroth-Reichardt 극성 파라미터, kcal/mol.

[0094] [b] 난용성(Poorly soluble).

[0095] [c] 상대 양자 수율은 표준 Rhodamine B에 대해 계산함.

[0096] 상기 분석은, 형광체의 광물리적 특성에 대한 용매 극성에 의한 결과를 검토하고, 검토 결과에 따른 효과를 구조와 관련하여 분석한 것이다. 피라진 화합물 PP-1 및 PP-2는 281-298 nm 및 380-405 nm 영역에서 두 개의 광범위한 흡수 최대값을 나타냈다(ε = 13194-60014 및 29504-59383 $M^{-1}.cm^{-1}$). 이는 공액 벤젠을 통해 트리페닐 모이어티에서 전자 결핍 피라진 고리로의 분자 내 전하 이동 자극이 일어남에 의한 것이다(표 1 및 도 1). 더 작은 밴드는 n-π* 전이를 일으키고 내장된 D-A 시스템으로 인해 π-π*와 유사한 다른 하나의 밴드는 분자 내 전하 이동 상호 작용으로 인해 π-전자 시스템과 함께 비편재화될 수 있다. 상기 화합물 PP-2는 강한 D-π-A-π-A 관계로 인해 296nm 흡수에서 상당한 적색 변화가 나타날 수 있다.

[0097] 상기 본 발명의 신규 화합물과 같이, TPA 기반 선형 피라진 유도체에 주개- 받개 기를 도입하는 것은 비양성자성 용매에서 흡수 및 방출 스펙트럼을 적색 이동시키는 데 중요한 역할을 할 수 있다. 상기 화합물 PP-1 및 PP-2는 헥산에서 DMF로 용매의 극성이 증가함에 따라, 방출 밴드가 현저한 적색 이동을 나타냈으며, 이는 바닥 상태보다 여기 상태에서 현저한 전하 분리 및 우수한 쌍극자 모멘트가 나타났다. 상기 TPA 기반 선형 피라진 화합

물 PP-1 및 PP-2의 방출 스펙트럼은 모든 용매에서 방출 파장에 대한 범위를 조정할 수 있다(도 1).

[0098] 용매 극성이 헥산에서 DMF로 증가함에 따라 방출 강도가 지속적으로 감소하는 PP-2 화합물에 대해 방출 밴드는 뚜렷한 적색 이동이 관찰되었다. 상기 방출 밴드는 용매 극성이 증가함에 따라 적색 편이를 나타내며 넓은 스펙트럼 범위를 포괄하여 파란색에서 황록색까지 다양한 색상을 나타냈다. 구체적으로 상기 방출 밴드는 도 2와 같이 용매의 극성을 헥산에서 DMF로 증가시켜 파란색에서 녹황색 방출까지 여러 색상의 용매를 제공하는 보다 포괄적인 스펙트럼 범위를 나타냈다.

[0099] 피라진 화합물은 비극성 비양성자성 용매보다 극성 비양성자성 용매에서 상대적으로 더 긴 파장에 걸쳐 더 높은 방출을 나타냈다. 또한, 표 1에 예시된 바와 같이 극성 비양자성 용매에서 가장 적색 편이된 방출 프로파일과 막대한 스톡스(Stoke) 이동이 나타났다. 극성 용매에서 본 발명의 피라진 유도체에 대해 상당한 스톡스 돌연변이가 발견되었으며, 이는 분자내 전하 이동(ICT)과 극성 용매 사이의 관계에 의한 것일 수 있다.

[0100] 용질-용매간의 상호 작용을 확인하기 위해, 흡광도, 방출 및 스톡스 이동에 대한 Dimroth-Reichardt 용매 극성 ET(30) 플롯을 확인하였다. 측정 결과는 우수한 선형 관계를 나타냈다(도 3 및 도 4). 이는 유전체 용질-용매 접촉이 비극성 용매에 비해 극성 용매에서 더 높다는 것을 의미한다. 본 발명에서는, Dimroth-Reichardt 극성 매개변수와 방출 대역 파장 간의 상관 관계를 확인하였으며, 상기 결과에 의하면, 분자 내 광 유도 전자 이동 하에서 용매에 의해 안정화된 편광 상태를 증가시킬 수 있음을 확인하였다(도 3과 4). 상기 화합물 PP-2는 높은 회귀선 기울기 R2를 나타냈다.

[0101] PP-1 및 PP-2의 응집 유도 방출(AIE) 거동

[0102] 응집된 상태에서 TPA 기반 선형 피라진 화합물의 광학적 특성을 확인하기 위해, $1X10^{-5}$M 농도의 다중 물 분율(fw)과 DMF/물 조합에서 방출 성능을 확인하였다. 도 5의 스펙트럼 및 디지털 이미지는 DMF/물 조합에서 TPA 기반 선형 피라진 화합물 PP-1 및 PP-2의 방출 스펙트럼에 관한 것이다. 피라진 화합물은 응집성 소광(ACQ) 특성을 나타낼 수 있다. 이러한 특성에 의해 DMF에는 녹지만 물에는 녹지 않는다. 상기 본 발명의 화합물이 적절한 용매에 용해됨에 따라 DMF 용액은 UV 방사선에서 밝은 하늘색-녹색 및 황록색 빛(도 5a 및 c)을 방출하였다. 물이 추가되면 방출이 서서히 약해지며, 상기 화합물은 응집체를 형성하여 적색 편이 된다(도 5와 같이, fw = 0~40%). 상기와 같이 응집체의 형성으로 인해, 피라진 화합물 사이의 ð-ð 공면 상호작용은 비방사성 완화 경로를 통해 종 붕괴가 일어날 수 있다. 물 분율이 50에서 90%(fw)로 증가함에 따라 본 발명의 TPA 기반 선형 피라진 PP-1 및 PP-2의 각 방출 피크는 광 강화 강도로 501에서 498 nm로, 538에서 471 nm로 청색 이동된 후 점차 감소하였다. DPA 기반 선형 피라진 화합물은 DMF 용액에서 강렬한 광도를 나타낸다. 그러나 수분 함량이 높을수록 분자가 고르게 합쳐져 균질한 나노 크기의 응집체를 형성하고 방출 강도가 감소하였으며, 이는 기존의 응집으로 인한 소광(ACQ) 효과와 유사하다. ICT 공정이 형광을 소멸시키는 역할을 하기 때문에 TPA 코어에 부착된 디페닐 그룹은 응집 후 페닐 고리의 회전을 효과적으로 제어할 수 없는 상당한 자유 부피를 형성할 수 있고, 물의 증가에 의해, 낮은 용해도(fw = 50-90 %)를 가진다.

[0103] 광분해

[0104] 본 발명의 화합물 PP-1과 PP-2에, USHIO Sp-7 기기를 사용하여 365nm에서 강렬한 광선 UV 램프로 UV광선을 조사하여 광분해 특성을 확인하였다. 상기 화합물이 용해된 용액을 포함하는 병을 UV 램프 앞의 방사선 챔버에 두어 조사하는 동안 빛이 전체 용액에 균일하게 노출되도록 하였다. 방사성 용액 전의 PP-1과 PP-2의 측정 스펙트럼은 각각 최대 흡수가 관찰되었으며, 해당 피크는 284(abs OD = 0.33)와 405 nm(abs OD = 0.51), 296 nm(abs OD = 0.39) 및 391 nm(abs OD = 0.45)이다(표 1 및 도 6). 상기 전자 밴드는 피라진의 질소 원자와 공액 π 시스템을 지원하는 n-π* 전이와 관련이 있다. 대조적으로, 후자는 분자내 전하 이동(ICT) 및 트리페닐아민과 피라진 모이어티가 있는 공액 시스템 사이의 π-π* 전이와 관련이 있다. 상기 두 흡수 밴드의 강도는 UV 광의 방사 시간이 증가함에 따라 점차 감소하였다. 2시간 후, 흡광도 피크가 거의 아래로 내려갔다. 그러나 284nm에서 PP-1 화합물은 OD = 1까지 강도가 갑자기 증가하였다. 분자 내 전하 이동 또는 π-π* 밴드는 UV 조사 2시간 후 391-405nm, OD = 0.51에서 0.17(PP-1 & PP -2)로 흡수가 거의 감소하였다. 이는 피라진 잔기 부분의 선택적 분해를 의미한다. 디클로로메탄 용액에서 동일한 농도($1X10^{-5}$ M)에서 방출 스펙트럼을 UV 광 아래에서 조사하였다. 비방사성 용액에서의 방출 스펙트럼은 487 nm(PP-1)와 507 nm(PP-2)에서 측정하였다. 상기 2개의 방출 대역은 조사 시간이 증가함에 따라 점진적으로 감소하고 최종적으로 조사 2시간 후에 방출을 84-94%까지 감소하였다(도 6과 7).

[0105] 산변색(Acidochromism)

[0106] 트리플루오로아세트산(TFA)의 존재 하에서 TPA 의존 선형 피라진 화합물의 산변색 효과를 검토하고, 비색 및 형광 H+ 센서 활성에 대한 피라진 화합물의 흡수 및 방출 스펙트럼의 변화를 확인하였다. 상기 실험 결과는 도 8과 같다.

[0107] TFA 농도가 증가할 때마다 PP-1의 405 nm 및 PP-2의 297 nm 및 391 nm에서의 최대 흡수 피크가 감소하였다. 한편, 흡광도 스펙트럼은 PP-1의 526 nm와 PP-2의 498 nm에서 새로운 피크가 증가하면서 확인되었다.

[0108] TFA 1eq가 11eq로 증가함에 따라 과잉 TFA는 양성자(protonated) 종과 관련된 흡수 스펙트럼에서 장기간의 적색 편이를 유발할 수 있다. 405(PP-1) 및 391 nm(PP-2)의 장파장 대역은 각각 526 및 498 nm에서 적색 편이된 121 nm 및 93 nm로 점진적으로 변환되었고, 녹색-노란색에서 적색으로 변경되었다.

[0109] 또한, 더 높은 당량의 TFA를 첨가하여 양성자화가 완료되었을 때 487 nm(PP-1) 및 507 nm(PP-2)에서 방출 대역이 점차 감소하였다. 그 후, TFA 첨가는 흡수 및 방출 스펙트럼에 큰 영향을 미치지 않았다.

[0110] 양성자화가 완료되면 방출 색상이 365 nm의 UV-vis 램프 아래에서 녹색을 띤 노란색에서 하늘색 형광으로 변경되었다(도 8 참조). 이는 TFA에 의한 양성자화로 인해 방출 스펙트럼의 강도가 감소되고, 전하 이동을 위한 질소 원자의 전자 공여 능력이 방해됨에 의한 것이다.

[0111] 강한 전자는 도 9와 같이 전체 분자의 광물리적 특성에 영향을 미치는 공여체와 수용체 사이의 분자 내 교환을 유도할 수 있다. 양성자화 과정의 반응성 가역성은 ^{1}H NMR 분석을 통해 확인하였다.

[0112] 화합물 PP-2를 $CDCl_3$에 용해시키고 과량의 TFA로 처리한 다음, 동일한 용액에서 TEA로 처리하여 PP-2 구조를 회복시켰다. 또한 용액에 TEA를 추가하고 고체에 TEA를 훈증하면 실제 방출 및 흡수 피크가 복원되었다(도 10).

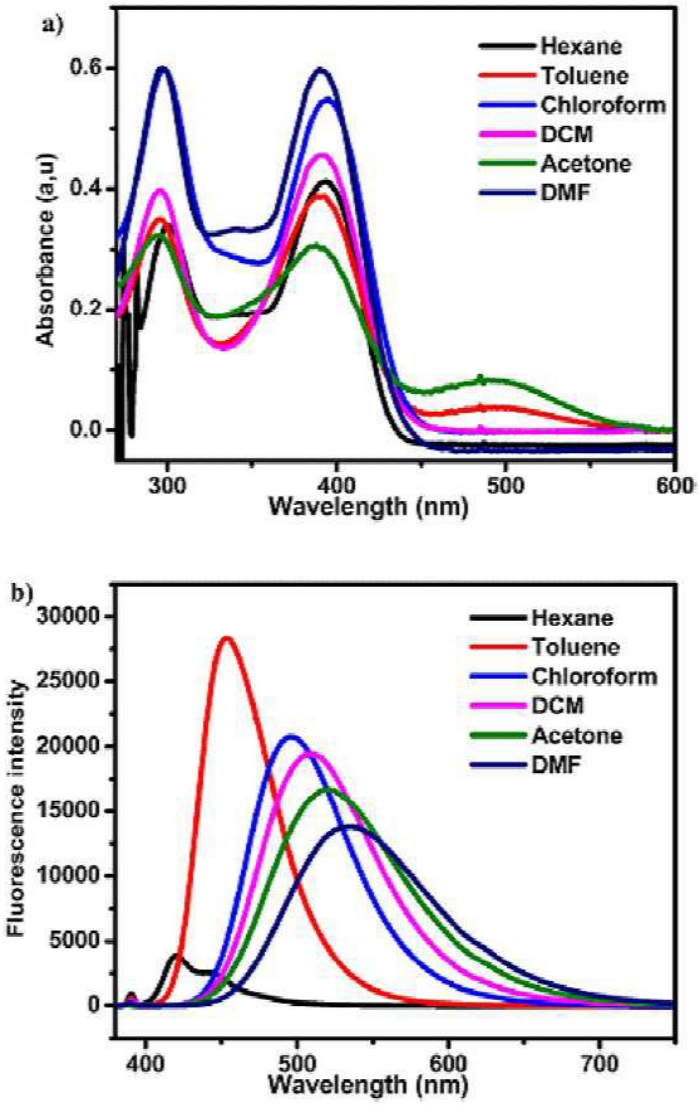
[0113] 이러한 본 발명의 화합물은 산 및 염기 증기를 감지하는 "반응성 가역 형광 OFF-ON 스위칭 유형 형광 센서"로 지정된 DSEgens에 적용할 수 있다. 이들은 산/염기 첨가 시 형광 OFF-ON 스위칭 방출 성능을 나타낼 수 있다.

[0114] 밝은 녹황색 발광은 TFA 용액을 첨가할 때 소멸되었지만 발광단은 도 11에서와 같이 TEA 첨가 후 원래의 발광 밝기와 색상을 되찾았다.

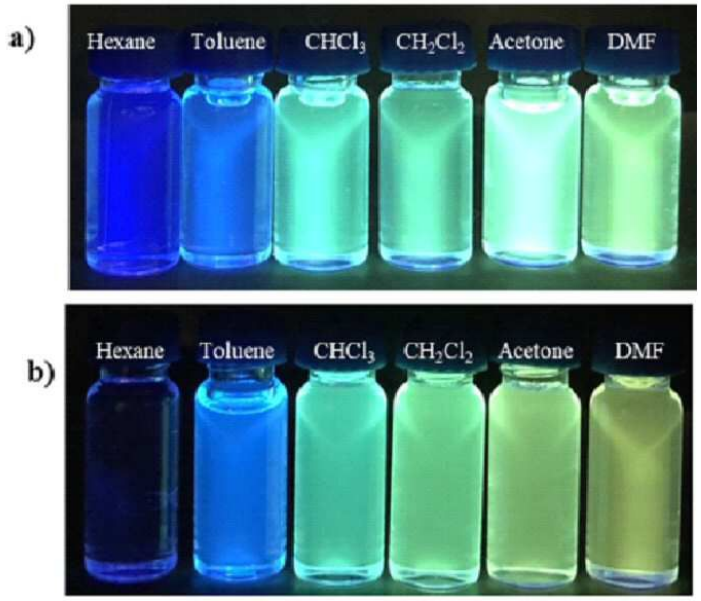
[0115] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

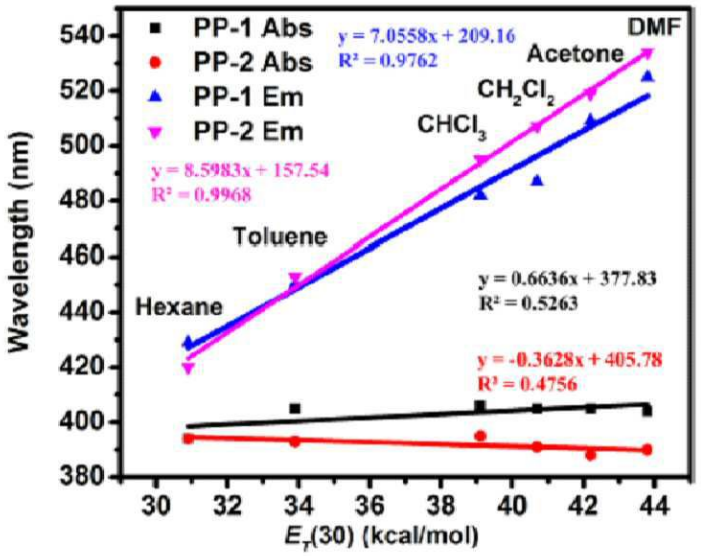
도면1


a)
Absorbance (a,u)
0.0
0.2
0.4
0.6
300
400
500
600
Wavelength (nm)
Hexane
Toluene
Chloroform
DCM
Acetone
DMF
b)
Fluorescence intensity
0
5000
10000
15000
20000
25000
30000
400
500
600
700
Wavelength (nm)
Hexane
Toluene
Chloroform
DCM
Acetone
DMF

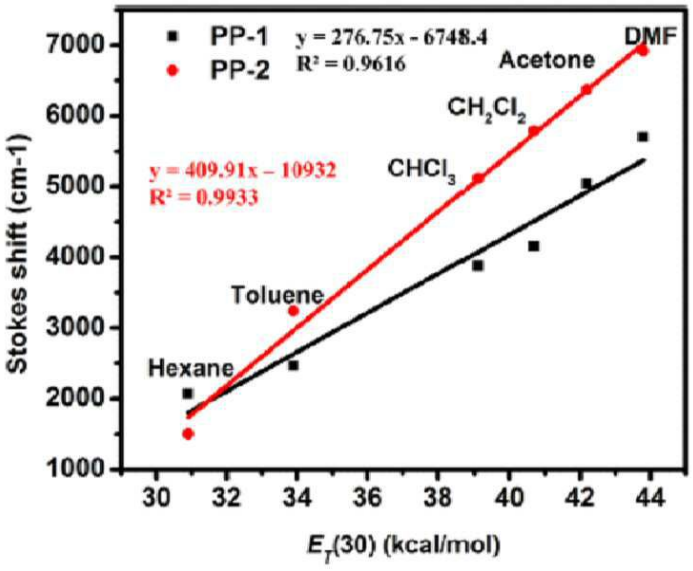
도면2


a)
Hexane
Toluene
CHCl3
CH2Cl2
Acetone
DMF
b)
Hexane
Toluene
CHCl3
CH2Cl2
Acetone
DMF

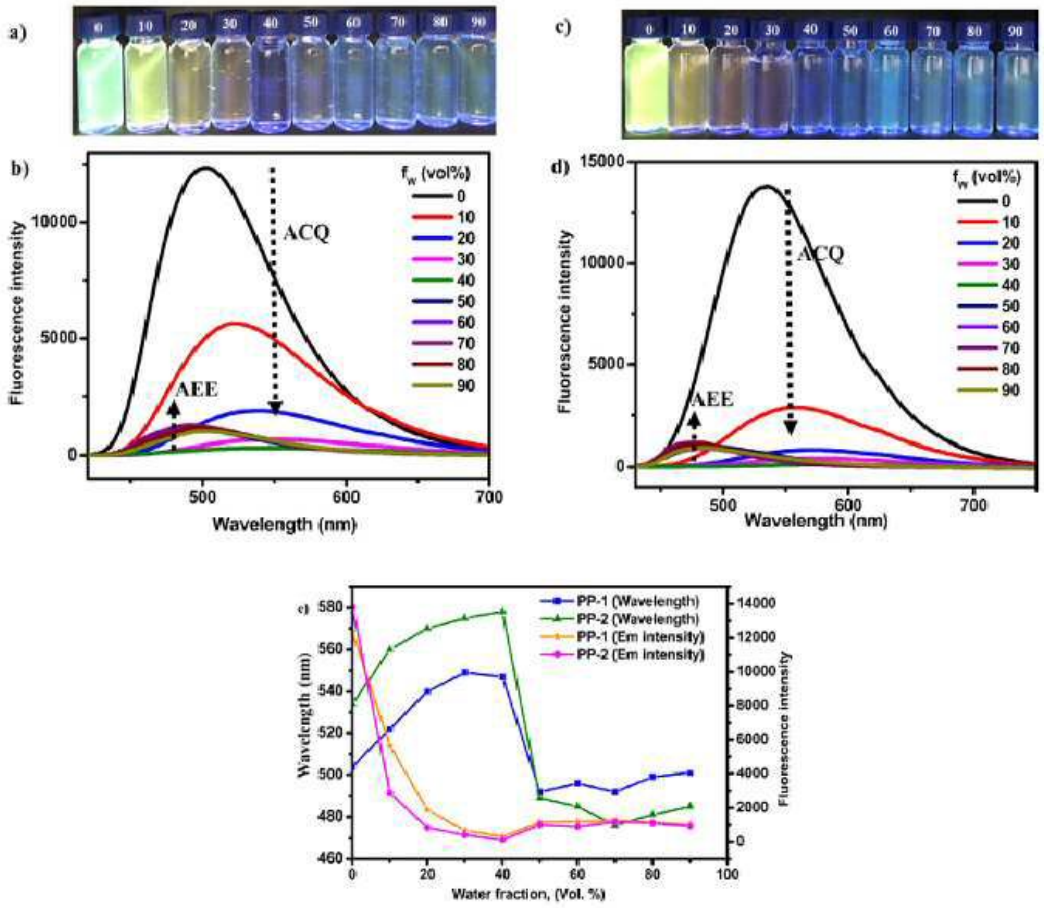
도면3


PP-1 Abs
PP-2 Abs
PP-1 Em
PP-2 Em
y = 7.0558x + 209.16
R² = 0.9762
y = 8.5983x + 157.54
R² = 0.9968
y = 0.6636x + 377.83
R² = 0.5263
y = -0.3628x + 405.78
R² = 0.4756
DMF
Acetone
CH2Cl2
CHCl3
Toluene
Hexane
Wavelength (nm)
ET(30) (kcal/mol)
540
520
500
480
460
440
420
400
380
30
32
34
36
38
40
42
44

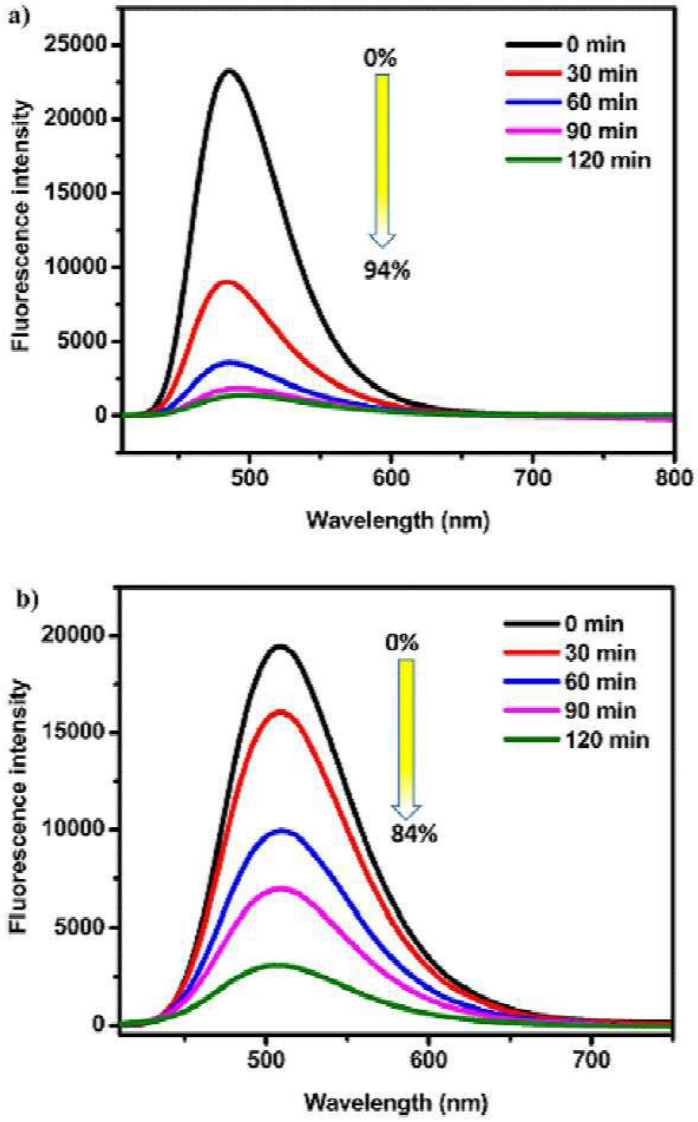
도면4


PP-1
PP-2
y = 276.75x - 6748.4
R² = 0.9616
y = 409.91x – 10932
R² = 0.9933
DMF
Acetone
CH2Cl2
CHCl3
Toluene
Hexane
Stokes shift (cm-1)
ET(30) (kcal/mol)

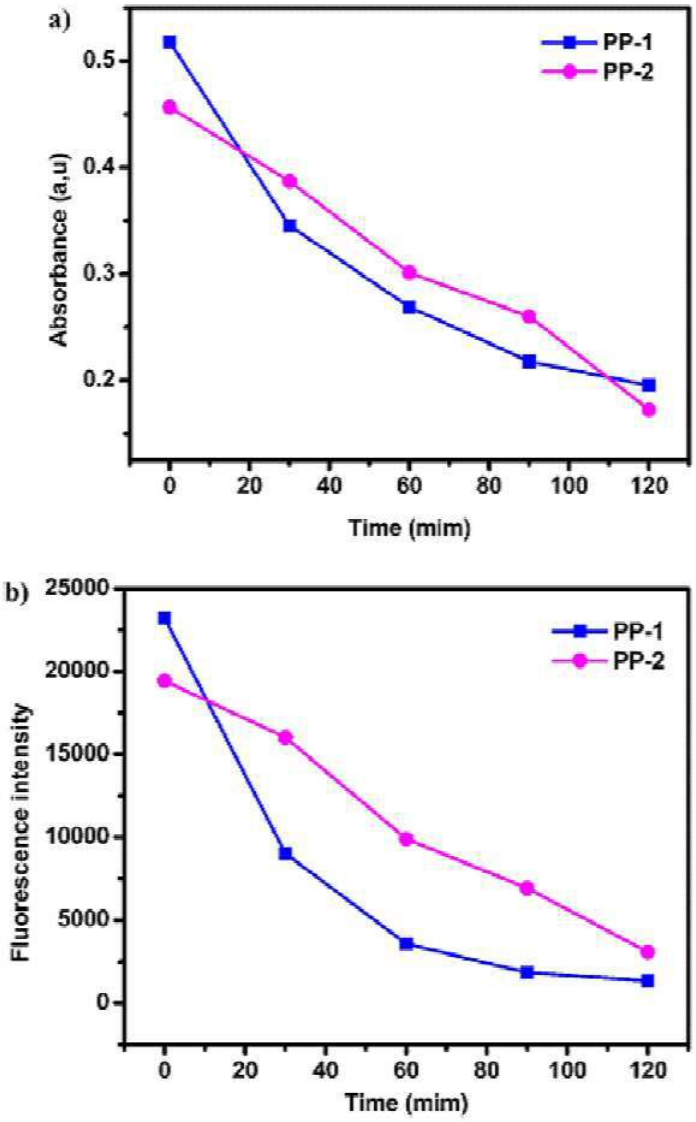
도면5


a)
c)
b)
d)
fw (vol%)
ACQ
AEE
Fluorescence intensity
Wavelength (nm)
e)
PP-1 (Wavelength)
PP-2 (Wavelength)
PP-1 (Em intensity)
PP-2 (Em intensity)
Wavelength (nm)
Fluorescence intensity
Water fraction, (Vol. %)

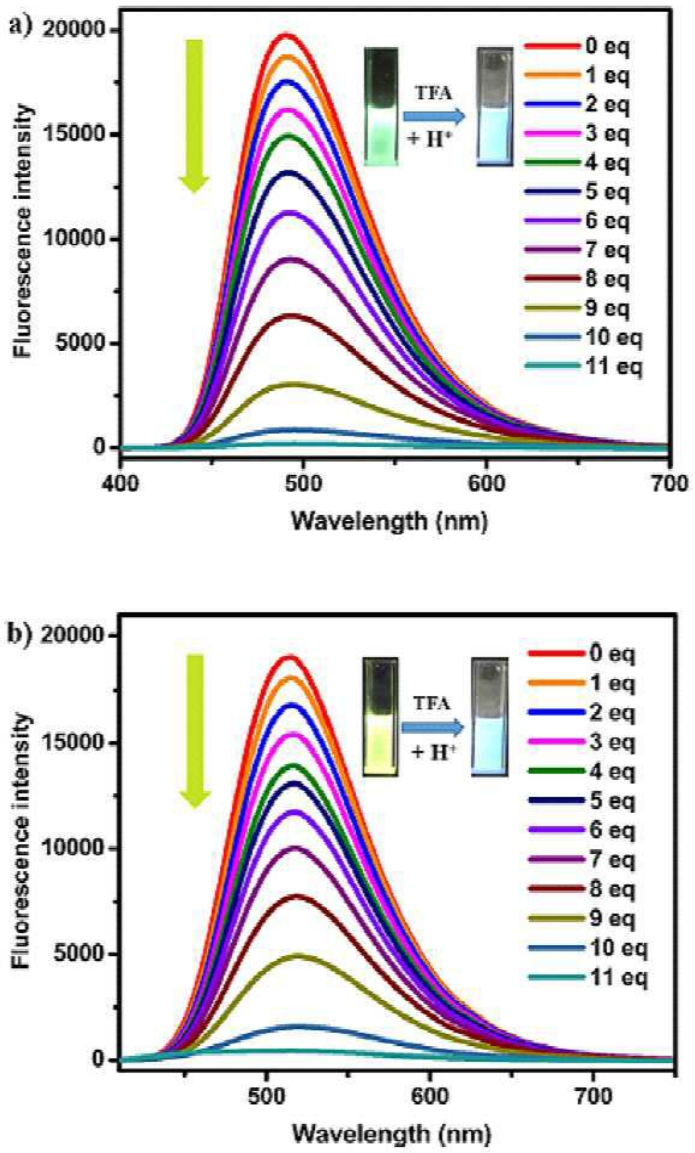
도면6


a)
Fluorescence intensity
25000
20000
15000
10000
5000
0
500
600
700
800
Wavelength (nm)
0%
94%
0 min
30 min
60 min
90 min
120 min
b)
Fluorescence intensity
20000
15000
10000
5000
0
500
600
700
Wavelength (nm)
0%
84%
0 min
30 min
60 min
90 min
120 min

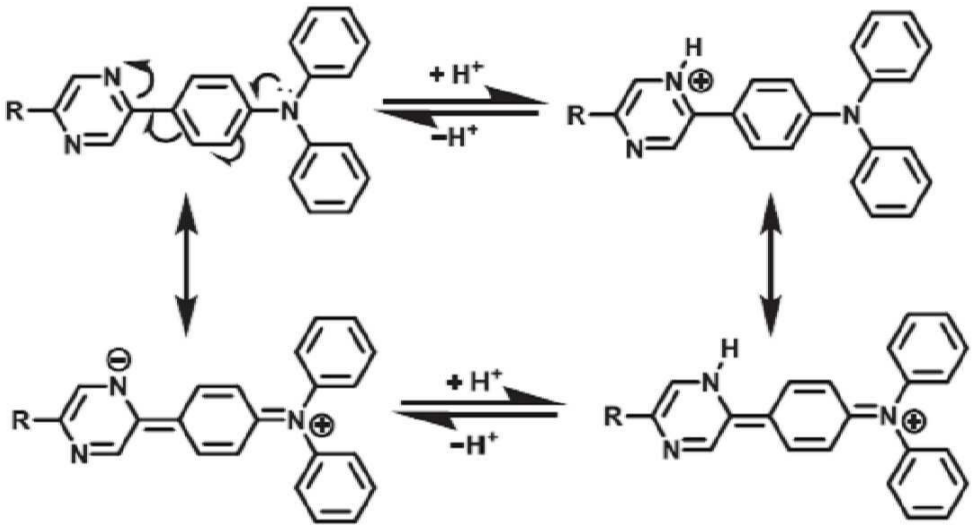
도면7


a)
PP-1
PP-2
Absorbance (a.u)
0.5
0.4
0.3
0.2
0
20
40
60
80
100
120
Time (mim)
b)
PP-1
PP-2
Fluorescence intensity
25000
20000
15000
10000
5000
0
0
20
40
60
80
100
120
Time (mim)

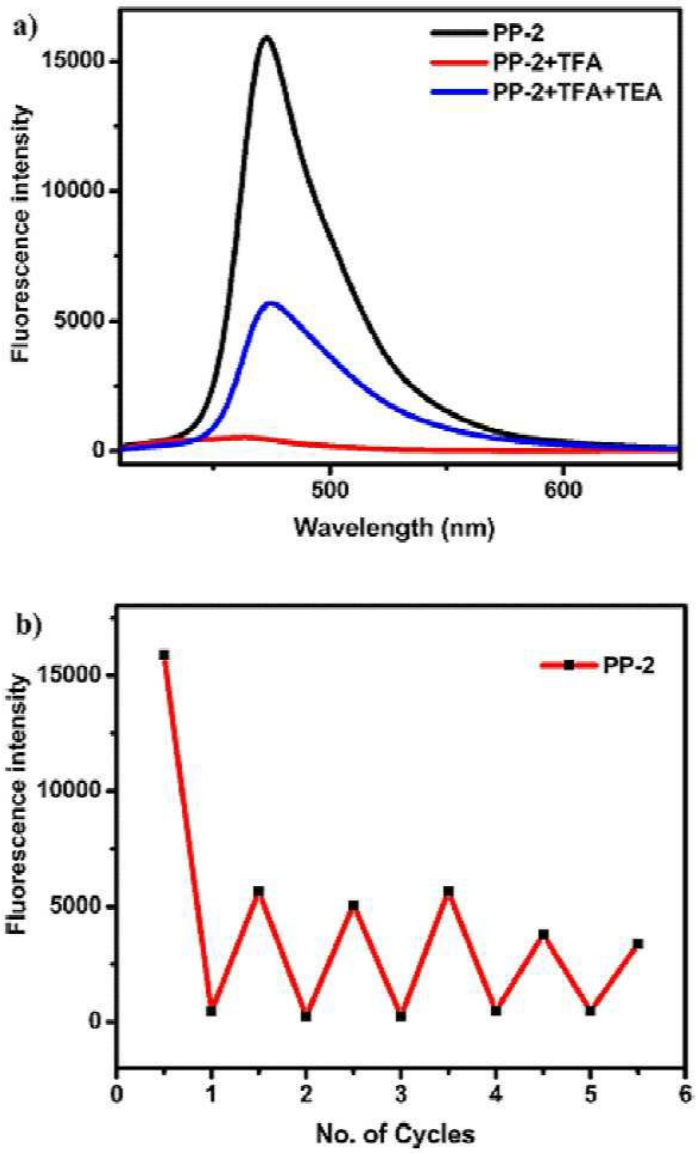
도면8


a)
Fluorescence intensity
Wavelength (nm)
TFA
+ H+
0 eq
1 eq
2 eq
3 eq
4 eq
5 eq
6 eq
7 eq
8 eq
9 eq
10 eq
11 eq
b)
Fluorescence intensity
Wavelength (nm)
TFA
+ H+

도면9


+ H+
-H+
+ H+
-H+

도면10


a)
PP-2
PP-2+TFA
PP-2+TFA+TEA
Fluorescence intensity
15000
10000
5000
0
500
600
Wavelength (nm)
b)
PP-2
Fluorescence intensity
15000
10000
5000
0
0
1
2
3
4
5
6
No. of Cycles

도면11

