(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0161751
(43) 공개일자 2023년11월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 219/08 (2006.01) *C07D 219/10* (2006.01)
C09B 15/00 (2006.01) *C09B 67/00* (2006.01)
C09B 67/42 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 219/08 (2022.08)
C07D 219/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0061506
(22) 출원일자 2022년05월19일
심사청구일자 2022년05월19일

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

전체 청구항 수 : 총 9 항

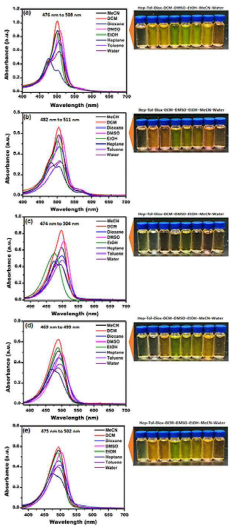
(54) 발명의 명칭 **신규 아크리딘계 화합물 및 이를 포함하는 고가시성 염료 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 염료 조성물로 이용 시, 다양한 범위의 pH에서 변색되지 않고, 우수한 내광성 및 고가시성을 나타낼 수 있는 신규 아크리딘계 화합물에 관한 것이다.

또한, 상기 신규 아크리딘계 화합물을 포함하여, 높은 가시성과 오렌지색을 나타낼 수 있는 염료 조성물에 관한 것으로, 태양광 및 자외선에 노출 시에도 변색이 일어나지 않는 내광성이 우수하며, 시인성이 높은 형광 제품으로 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C09B 15/00 (2013.01)
C09B 67/0001 (2013.01)
C09B 67/0071 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415178159
과제번호 20004439
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 안전보호융복합섬유산업육성
연구과제명 모다크릴과 혼방소재용 고가시성 형광염료 및 이를 적용한 산업용 안전보호복 제품 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1415178961
과제번호 20010470
부처명 산업통상자원부
과제관리(전문)기관명 한국산업기술평가관리원
연구사업명 소재부품기술개발
연구과제명 바이오매스 함량 70% 이상의 열가소성 폴리우레탄 섬유소재 개발
기 여 율 1/2
과제수행기관명 충남대학교 산학협력단
연구기간 2022.01.01 ~ 2022.12.31

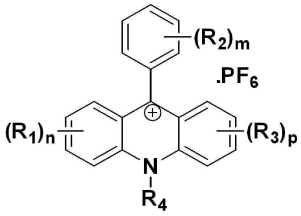
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



여기서,

n 및 p는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

m은 0 내지 5의 정수이며,

R_1 내지 R_4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 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_1 내지 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.

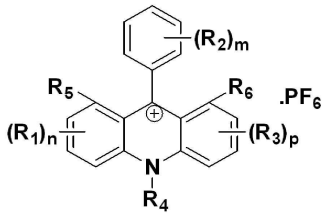
청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는

화합물:

[화학식 2]



여기서,

n, m, p, R_1 내지 R_4는 제1항에서 정의한 바와 같고,

R_5 및 R_6은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 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 1 내지 30의 알콕시기이며, 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

상기 R_5 및 R_6이 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.

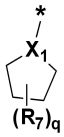
청구항 3

제1항에 있어서,

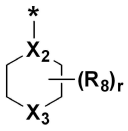
상기 R_1 및 R_3는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는

화합물:

[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



여기서,

q 및 r은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 $C(R_{11})$이며,

X_3은 $N(R_{12})$ 또는 $C(R_{13})(R_{14})$이며,

R_7 내지 R_{14}는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 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_7 내지 R_{14}가 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 4

제1항에 있어서,

상기 R_4는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기인

화합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는

고가시성 염료 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 염료 조성물은 자외선에 대한 우수한 내광성을 갖는

고가시성 염료 조성물.

청구항 7

제5항에 따른 고가시성 염료 조성물을 포함하는

형광 제품.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 형광 제품은 보호 장비 또는 경고판인

형광 제품.

청구항 9

제4항에 따른 고가시성 염료 조성물을 포함하는

생물학적 이미징 및 형광 현미경 검사용 조성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규 아크리딘계 화합물 및 이를 포함하는 고가시성 염료 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 주황색 반응성 염료는 염색 작업에 사용되는 염료로서, 아조 염료가 널리 사용되고 있다.

[0003] 아조 염료는 π-전자의 비편재화를 촉진하는 아조기(-N=N-)라는 발색단을 염료분자 내에 1개 이상 가지고 있는 염료를 통틀어 지칭하는 것으로, 상기 아조염료는 안트라퀴논계 염료와 더불어 가장 많이 사용되는 중요한 합성 염료 중의 하나이다.

[0004] 대부분의 아조 염료는 방향족 아민류를 디아조화(diazotization) 해서 얻는 디아조 화합물과 페놀(phenol)류, 나프톨(naphthol)류, 아닐린(anilin)류, 나프틸아민(naphthylamine)류, 그리고 활성 메틸렌 화합물 등의 성분을 결합시켜서 제조한다.

[0005] 아조 염료의 색상과 일반적인 물성은 디아조 성분과 커플링 성분의 조합에 의하여 결정되는데, 일반적으로 색상은 황, 등, 적, 자, 청, 녹, 회 및 흑색의 전 영역에 걸쳐 있으며, 또 천연섬유 및 합성섬유를 두루 염색할 수 있다.

[0006] 최근 들어 아조 염료에 의한 인체나 환경적인 유해성에 대한 우려가 대두되고 있다. 아조 염료가 분해되면 방향족 아릴 아민류의 화합물이 생성되는데, 이 화합물들이 인체에 접촉하게 될 경우 피부염이나 암을 유발시키는 것으로 알려져 있다.

[0007] 따라서 아조 염료의 유해성에 대한 논란은 아조 염료 자체 보다는 그 염료의 분해물인 방향족 아민 화합물에 의한 것으로, 세계 각국에서는 그 분해물의 독성에 대한 우려로 인하여 일부 아조 염료에 대한 사용을 규제하고 있다.

[0008] 예를 들면 독일에서는 자국 내 관계법의 개정을 통하여 1995년부터 일부 아조 염료의 수입 및 유통을 금지시키고 있으며, EU에서도 2003년부터 일정기준(30 mg/kg)이 초과되는 섬유 및 가죽제품의 유통이 금지되고 있고 2004년부터는 청색 아조 염료도 EU시장에서의 유통이 금지되고 있다.

[0009] 아조 염료를 대체하여, 상업적으로 이용 가능한 주황색 염료 조성물로, 내광성이 우수한 염료 조성물의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) KR 10-0302143 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은 신규 아크리딘계 화합물 및 이를 포함하는 고가시성 염료 조성물을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 염료 조성물로 이용 시, 다양한 범위의 pH에서 변색되지 않고, 우수한 내광성 및 고가시성을 나타낼 수 있는 신규 아크리딘계 화합물을 제공하는 것이다.

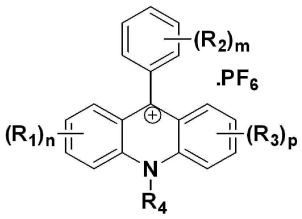
[0013] 본 발명의 다른 목적은 상기 신규 아크리딘계 화합물을 포함하여, 높은 가시성과 오렌지색을 나타낼 수 있는 염

료 조성물에 관한 것으로, 태양광 및 자외선에 노출 시에도 변색이 일어나지 않는 내광성이 우수하며, 시인성이 높은 형광 제품으로 제공할 수 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0015] [화학식 1]

[0016] 

[0017] 여기서,

[0018] n 및 p는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

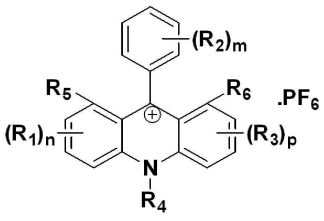
[0019] m은 0 내지 5의 정수이며,

[0020] R_1 내지 R_4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 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,

[0021] 상기 R_1 내지 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.

[0022] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0023] [화학식 2]

[0024] 

[0025] 여기서,

[0026] n, m, p, R_1 내지 R_4는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0027] R_5 및 R_6은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 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 1 내지 30의 알콕시기이며, 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

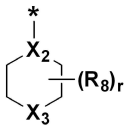
[0028] 상기 R_5 및 R_6이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 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.

[0029] 상기 R_1 및 R_3는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

[0030] [화학식 3]

[0031] 

[0032] [화학식 4]

[0033] 

[0034] [화학식 5]

[0035] 

[0036] 여기서,

[0037] q 및 r은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

[0038] X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 $C(R_{11})$이며,

[0039] X_3은 $N(R_{12})$ 또는 $C(R_{13})(R_{14})$이며,

[0040] R_7 내지 R_{14}는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 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,

[0041] 상기 R_7 내지 R_{14}가 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카

복실기, 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.

[0042] 상기 R_4는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기일 수 있다.

[0043] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 고가시성 염료 조성물은 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0044] 상기 염료 조성물은 자외선에 대한 우수한 내광성을 갖을 수 있다.

[0045] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 형광 제품은 상기 고가시성 염료 조성물을 포함할 수 있다.

[0046] 상기 형광 제품은 보호 장비 또는 경고판일 수 있다.

[0047] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0048] 본 발명에서 “할로겐기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0049] 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.

[0050] 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.

[0051] 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.

[0052] 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.

[0053] 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.

[0054] 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.

[0055] 본 발명에서 “헤테로아릴알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0056] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0057] 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.

[0058] 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

[0059] 본 발명은 염료 조성물로 이용 시, 다양한 범위의 pH에서 변색되지 않고, 우수한 내광성 및 고가시성을 나타낼 수 있는 신규 아크리딘계 화합물을 제공하는 것이다.

[0060] 또한, 상기 신규 아크리딘계 화합물을 포함하여, 높은 가시성과 오렌지색을 나타낼 수 있는 염료 조성물에 관한 것으로, 태양광 및 자외선에 노출 시에도 변색이 일어나지 않는 내광성이 우수하며, 시인성이 높은 형광 제품으로 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0061] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 용매 별 흡수 스펙트럼 측정 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 2-상태 모델 연구의 흡수 스펙트럼 측정 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 용매 별 방출 스펙트럼 측정 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 pH 완충 용액에서의 흡수 스펙트럼 측정 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 pH 완충 용액에서의 방출 스펙트럼 측정 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 흡수 및 방출에 대한 $f_{T/D}$ v/v % 스펙트럼 측정 결과이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 흡수, 방출 및 ACQ에 대한 $f_{T/D}$ v/v % 스펙트럼 측정 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 DMSO 및 글리세롤에 용해시킨 후의 방출 스펙트럼 측정 결과이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 고체 상태에서의 상태에 대한 사진이며, 고체 상태에서의 흡수 스펙트럼 및 방출 스펙트럼 측정 결과이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물로 염색된 모다크릴 직물에 대한 사진이며, 상기 염색된 직물의 색도 점, L*, a* 및 b* 값에 대한 색상 플로팅 다이어그램이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 내광성 평가 결과 및 흡수 스펙트럼 측정 결과이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 용매별 흡수 스펙트럼 측정 결과이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 용매별 방출 스펙트럼 측정 결과이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 pH의 변화 별 흡수 스펙트럼 측정 결과이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물을 이용하여 염색한 모다크릴 직물에 대한 사진과 화합물의 색도점 및 색상 플로팅 다이어그램에 대한 것이다.

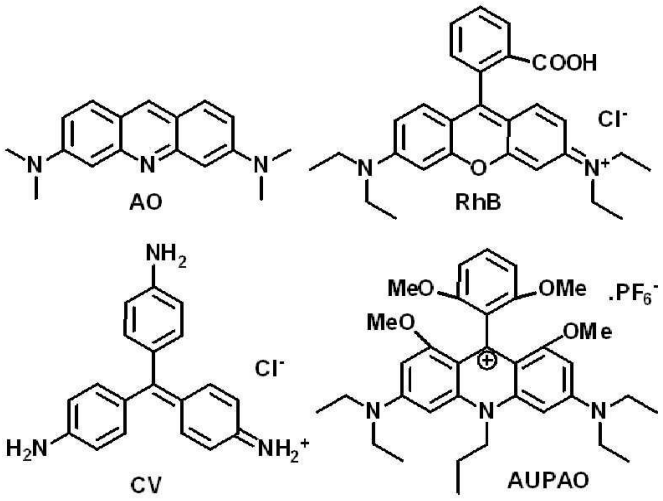
도 16은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 UV 노출 시 시간에 따른 변화를 관찰한 결과이다.

도 17은 본 발명의 일 실시예에 따른 화합물의 내광성을 확인한 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0062] 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.

[0063] 지난 20년 동안 유기 형광 염료는 생물학 및 의학 분야에서 형광 이미징 프로브를 위해 광범위하게 이용되었다. 상기 형광 염료는 UV 및 형광의 빠르고 간단한 작동으로 인해 형광 화학 분야에서 선도적인 위치를 차지했다. 아크리딘 및 로다민 기반 화합물은 높은 몰 흡수 계수 및 형광 양자 수율로 인해 형광 프로브, 임상 연구, 생물학적 염색, 온-오프 형광 금속 센서 등으로 광범위하게 사용될 수 있다. 크리스탈 바이올렛(CV)의 트리페닐메탄(TPM) 염료는 하기와 같이, 로다민과 구조적으로 유사하며, 레이저 염료 및 섬유 산업에서 중요하다.



[0064]

[0065] 상기 TPM은 자유 회전 페닐 그룹이 단일 여기 상태에서 비방사적으로 방출하기 때문에 형광성이 적다. 상기 TPM의 페닐 고리 사이에 가교된 원자의 도입으로, 높은 몰 흡수 계수 및 방출 특성을 갖는 삼각형 염료에 대해서는 종래 문헌에 기재되어 있다.

[0066] 종래 문헌을 참조하면, 매우 안정적인 triazatriangulenium 및 trioxatriangulenium carbenium 염료를 개발했으며, 이는 주변부의 다양한 도너 그룹을 다양하게 포함하고 있다. 구체적으로, 파라 치환 도너를 포함하는 형광단은 특별한 몰 흡수 계수와 형광을 나타낼 수 있다. 상기와 같은 종래 문헌 내용을 토대로, 본 발명의 일 실시예에서는, acridinium과 xanthenium 분자의 9번째 위치에 있는 전자 끄는 그룹에 전자 공여하는 역할에 대해 확인하였다. 구체적으로 전자를 끄는 4-트리플루오로메틸페닐((4-CF3)C-6H4)-, 4-시아노페닐((4-CN)C-6H4)-, 그룹, 중성기로, 벤젠(C6H5) 및 공여기로 tert-부틸페닐 ((4-C(CH3)3)C6H4)-, 트리메톡시페닐 ((2,4,6-(OCH3)3)C6H4)- 기를 사용하여 일련의 아크리디늄 및 크산테늄 염료를 합성하였다. 또한, 상기 화합물에 대한 상세한 광물리학 특성 및 pH 특성에 대해 확인하였다.

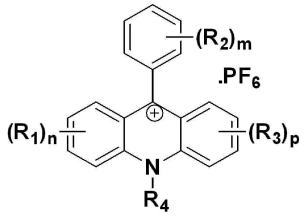
[0067] 또한, 본 발명의 다른 일 실시예에서는, 일련의 포화 고리형 아민을 두 개의 주변부 상에, 공여체기로 도입하였다.

[0068] 내광성은 햇빛에 노출되었을 때 퇴색하는 염료의 저항력이다. 햇빛이나 강제 자외선에 장기간 노출되면 발색단과 기질 사이의 화학적 결합과 화학적 상호작용이 깨지거나 탈색되기 시작하여 광분해라고 하는 색상 손실 또는 색상 변화를 일으킨다. 따라서 형광염료 화합물의 안정성이나 분해에 대한 정량적 검증을 위해 용액 형태의 초기 흡수 및 방출 연구를 일정한 간격으로 강제 자외선에 노출시켜 수행하였다.

[0069] 모다크릴(Modacrylic) 섬유는 강하고 탄력적이며 난연제이며 곰팡이, 나방, 햇빛 등에 강하다. 작업복 및 깔개에 널리 사용되기 때문에 양모, 실크, 면 등에 비해 이점이 있다. 상기 본 발명의 염료 화합물은 높은 몰 흡수 계수 및 양자 수율을 갖는 특성, 우수한 흡수 및 방출을 나타낼 것으로 예상된다. 색도 연구, 색좌표 및 색 강도에 대해서도 검토하였다.

[0070] 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 아크리딘계 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0071] [화학식 1]



[0072]

[0073] 여기서,

[0074] n 및 p는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

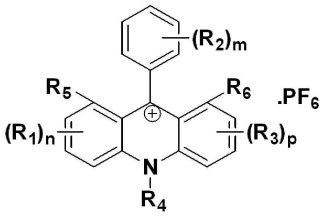
[0075] m은 0 내지 5의 정수이며,

[0076] R_1 내지 R_4는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 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,

[0077] 상기 R_1 내지 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.

[0078] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0079] [화학식 2]

[0080] 

[0081] 여기서,

[0082] n, m, p, R_1 내지 R_4는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0083] R_5 및 R_6은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 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 1 내지 30의 알콕시기이며, 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있고,

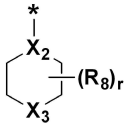
[0084] 상기 R_5 및 R_6이 치환되는 경우, 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 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.

[0085] 상기 R_1 및 R_3는 하기 화학식 3 내지 5로 표시되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

[0086] [화학식 3]

[0087] 

[0088] [화학식 4]

[0089] 

[0090] [화학식 5]

[0091] 

[0092] 여기서,

[0093] q 및 r은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

[0094] X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 또는 $C(R_{11})$이며,

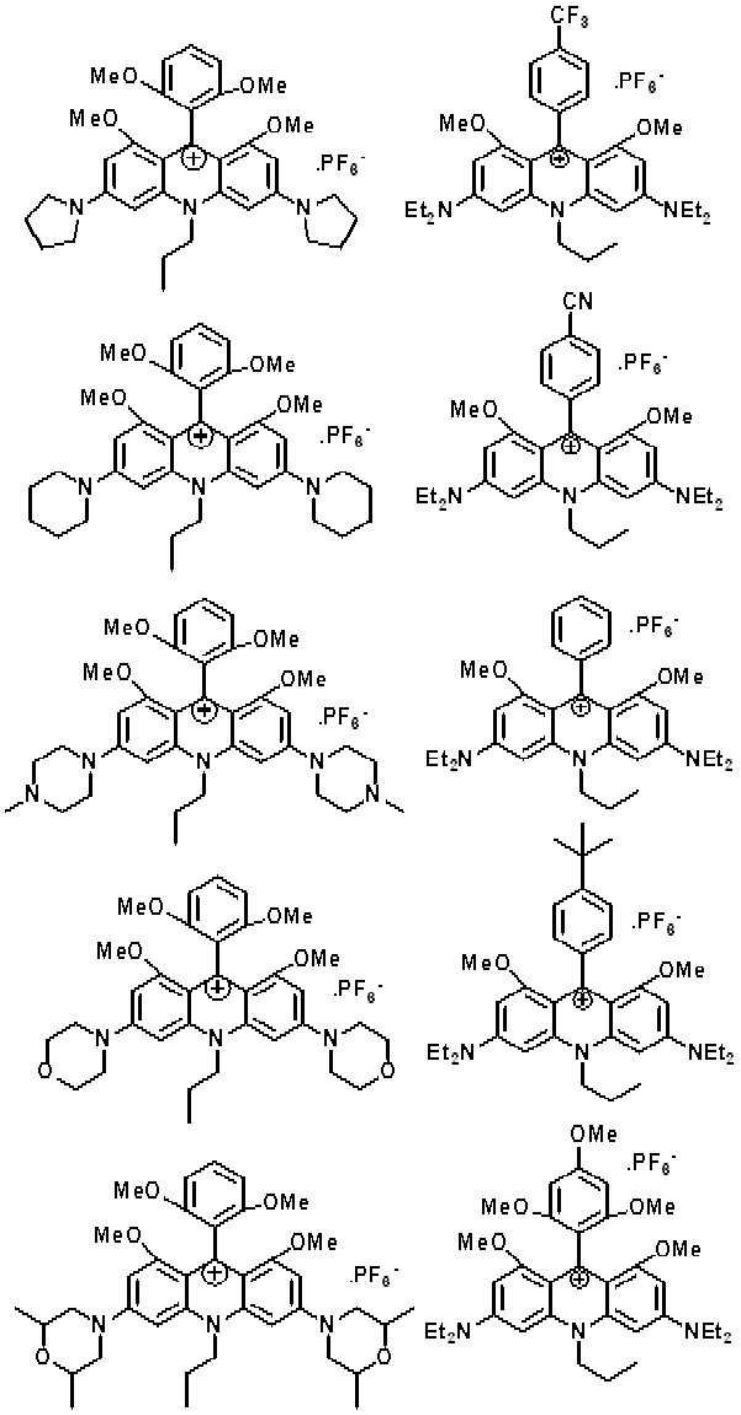
[0095] X_3은 $N(R_{12})$ 또는 $C(R_{13})(R_{14})$이며,

[0096] R_7 내지 R_{14}는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 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,

[0097] 상기 R_7 내지 R_{14}가 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.

[0098] 상기 R_4는 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기일 수 있다.

[0099] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화합물로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다:

[0100] 

[0102] 합성예 및 실험예 1

[0103] 시약

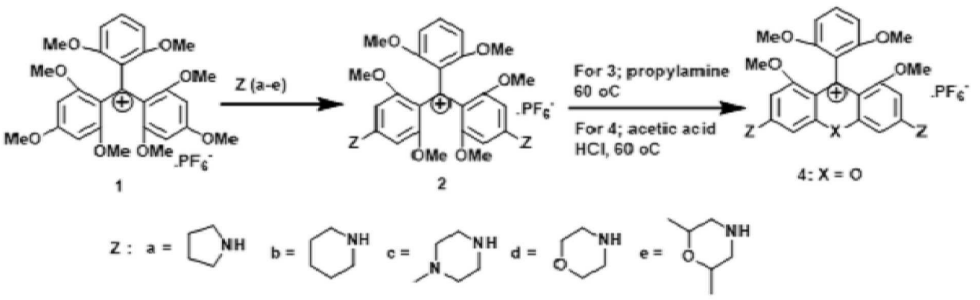
[0104] 모든 실험은 불활성 분위기에서 열풍 오븐 건조 유리 제품에서 수행하였다. 모든 시약은 Aldrich, TCI, Alfa-aesar에서 구입하였다. 결정화 및 크로마토그래피를 위한 다른 모든 용매는 구입하여 사용하였다. 컬럼 크로마토그래피는 실리카겔 230-400 mesh를 사용하여 수행하였다. 반응은 미리 코팅된 실리카겔 60 F254 플레이트(Merck & co.)에서 박막 크로마토그래피로 모니터링하고 UV 램프로 시각화하였다. pH 의존적 평가는 한국 삼천화학에서 공급한 완충액을 사용하여 수행하였다. 합성한 모든 화합물은 1H/13C NMR 및 HRMS로 확인하였다.

[0105] 분석 방법

[0106] Bruker Avance III FT-NMR(600MHz)을 사용하여 CD_3CN, $CDCl_3$ 용매에서 1H, 13C NMR 스펙트럼을 기록하였다. HRMS는 1290 Infinity II/Triple TOF 5600 plus 질량 분석기에서 기록하였다. 화학적 이동은 ppm으로 분석하였으며, 다중도는 s(단일선), d(이중선), t(삼중선), m(다중선) 및 dd(이중선의 이중선)로 표시하였다. 전자 흡수 스펙트럼은 액체 용액의 경우 Agilent UV-Vis 스캐닝 분광 광도계와 고체 상태의 경우 Shimadzu UV-2600 UV-Vis 분광 형광계로 기록하였다. 형광 스펙트럼은 Shimadzu RF-6000 분광형광광도계를 이용하였다. 염색은 ACE - 6000T 적외선 염색기를 이용하였다.

[0107] 합성

[0108] 메톡시 그룹을 대체하여 친핵성 치환을 통해, 포화 고리형 아민을 파라 위치에 도입하였다. 이후, 트리아릴메틸륨 생성물(2)의 프로필아민과 환류시켜 질소로 가교된 아크리디늄 화합물을 수득하였다.



[0109]

[0110] 에틸 2,6-디메톡시벤조에이트(EDMB)의 합성

[0111] 2,6-디메톡시벤조산 1.82g(0.01몰)을 100ml 둥근바닥 플라스크에 넣었다. 4.6g(0.1몰)의 에탄올을 첨가하고 몇 분 동안 교반하였다. 상기 용액에 진한 황산 0.3ml(0.003몰)을 가하고 5시간 동안 환류시켰다. 반응의 완료를 TLC로 모니터링하였다. 반응이 완료되면 과량의 에탄올을 진공하에서 제거하였다. 산성 용액은 CO2 발생이 멈출 때까지 물에 용해된 중탄산나트륨으로 처리하였다. 상기 화합물을 디클로로메탄으로 추출하고, 유기층을 황산나트륨 무수물로 건조시켰다. 에틸 2,6-디메톡시벤조에이트(EDMB)를 투명한 백색 고체로 얻었다.

[0112] 수율(1.79g, 85%). 1H NMR (600 MHz, CDCl3) δ 7.19 (t, 1H), 6.47 (d, J = 7.0 Hz, 1H), 4.31 (q, J = 7.2 Hz, 2H), 3.73 (s, 6H), 1.29 (t, J = 7.2 Hz, 3H); 13C NMR (151 MHz, CDCl3) δ 166.7, 157.4, 131.1, 113.4, 104.1, 61.4, 56.1, 14.4. HRMS for $C_{11}H_{14}O_4$, m/z calculated 211.0970 [MH]+, found 211.0959 [MH]+.

[0113] (2,6-디메톡시페닐)비스(2,4,6-트리메톡시페닐)메틸륨 헥사플루오로포스페이트(1)의 합성

[0114] 질소 또는 불활성 분위기하에서 8.4g(50mmol)의 1,3,5-트리메톡시벤젠을 250ml 둥근 바닥 플라스크에 넣고 건조 디에틸 에테르(50ml)에 녹였다. n-BuLi(헥산 중 1.6M) 31.5ml(50mmol)을 질소 벌룬 하에 실온에서 상기 플라스크에 첨가하고, 반응 혼합물을 폐쇄된 플라스크에서 24시간 동안 교반하였다. 24시간 동안 교반한 후, 에틸 2,6-디메톡시벤조에이트(EDMB)(4.2g, 20mmol)이 용해된 60ml 에테르를 첨가하고, 반응물을 4시간 동안 교반하였다. 상기 반응 혼합물을 1M 수산화칼륨 용액 100ml에 붓고 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기층을 무수 황산나트륨 하에서 건조시켰다. 상기 잔사에 메탄올 25ml를 가한 후, 60% 헥사플루오로인산(HPF6) 4ml(0.028몰)에 이어 0.2M KPF6(350ml)을 가하였다. 상기 용액을 디클로로메탄으로 추출하고 황산나트륨으로 건조시켰다. 짙은 청흑색 고체가 얻어지고 진공 하에 건조하였다. 화합물 1을 에틸 아세테이트 및 디클로로메탄 용매를 사용하여 재결정화하였다.

[0115] 수율 40% 12.5 g; 1H NMR (600 MHz, CDCl3) δ 7.22 (t, J = 7.8 Hz, 1H), 6.43 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 5.96 (s, 4H), 3.95 (s, 6H), 3.50 (s, 18H); additional solvent impurity peaks at 1.2, 2.0, 4.1 were related to ethyl acetate, 5.2 for dichloromethane; 13C NMR (151 MHz, CDCl3) δ 172.9, 168.6, 165.8, 159.0, 133.6, 122.9, 120.7, 104.7, 92.0, 57.1, 56.9, 56.6; additional solvent impurity peaks at 21, 60, 171 were related to ethyl acetate, 53 for dichloromethane; HRMS calculated for $C_{27}H_{31}O_8$ was m/z 483.2013 [M+], found was 483.2014 [M]+.

[0116] 트리아릴메틸륨 화합물 2a-e의 합성을 위한 일반 절차

[0117] 5mmol의 화합물 1을 100mL 둥근 바닥 플라스크에 취하고 15mL 아세토니트릴에 용해시켰다. 4 당량의 사이클릭 아민(a-e)을 질소 분위기 하에 상기 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 교반하였다. TLC로 반응 완료 여부

를 모니터링하였다. 반응 완료 후, 반응 혼합물을 0.2M 포타슘 헥사플루오로포스페이트 용액 100mL에 부어 침전물을 생성시켰다. 침전물을 여과하고 헥산 및 디에틸 에테르로 세척하였다. 생성된 분말을 건조시키고 재결정화 또는 컬럼 크로마토그래피에 의해 추가 정제하였다.

[0118] 비스(2,6-디메톡시-4-(피롤리딘-1-일)페닐)(2,6-디메톡시페닐)메틸륨 헥사플루오로포스페이트(2a)의 합성

[0119] 화합물 1(3.14g, 5mmol)을 100mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고 15mL 아세토니트릴에 용해시켰다. 상기 용액에 질소 분위기하에서 피롤리딘(a) 0.02몰을 첨가하고 밤새 교반하였다. 반응의 완료를 TLC로 모니터링하였다. 반응 완료 후, 반응 혼합물을 0.2M 포타슘 헥사플루오로포스페이트 용액 100mL에 부었다. 용액을 혼합하고 침전물을 형성하도록 하였다. 침전물을 여과하고 헥산 및 디에틸 에테르로 세척하였다. 생성된 분말을 건조시키고 헥산, 에틸 아세테이트, 디클로로메탄 및 메탄올로 컬럼 크로마토그래피로 추가 정제하였다. 화합물 2a를 청흑색 고체로 수득하였다

[0120] 수율 80%, 2.84 g; m.p. = 224-228 ℃; Rf = 0.26 (CH2Cl2 : MeOH - 97 : 3); 1H NMR (600 MHz, CD3CN) δ 7.23 (J = 8.4 Hz, 1H), 6.58 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 5.73 (s, 4H), 3.56 (q, J = 6.9 Hz, 8H), 3.54 (s, 6H), 3.49 (s, 12H), 2.07 (q, J = 7.2 Hz, 8H); 13C NMR (151 MHz, CD3CN) δ 164.8, 159.3, 157.1, 156.4, 130.9, 125.3, 105.7, 90.6, 57.0, 56.6, 49.7, 25.9; additional solvent peaks at 15.6, 66.3 were for diethyl ether; HRMS for $C_{33}H_{41}N_2O_6.PF_6$, m/z calculated 561.2959 [M]+, found 561.2962 [MH]+.

[0121] 비스(2,6-디메톡시-4-(피페리딘-1-일)페닐)(2,6-디메톡시페닐)메틸리움 헥사플루오로포스페이트(bis(2,6-dimethoxy-4-(piperidin-1-yl)phenyl)(2,6-dimethoxyphenyl)methylium hexafluorophosphate) (2b)의 합성

[0122] 수율 40%, 1.46 g (Bluish black solid); m.p. = 184-188 ℃; Rf = 0.23 (CH2Cl2 : MeOH - 97 : 3); 1H NMR (600 MHz, CD3CN) δ 7.24 (J = 8.4 Hz, 1H), 6.58 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 5.99 (s, 4H), 3.62 (q, J = 6.9 Hz, 8H), 3.54 (s, 6H), 3.48 (s, 12H), 1.78 (m, 12H); 13C NMR (151 MHz, CD3CN) δ 165.0, 159.2, 158.6, 156.3, 131.0, 124.9, 119.2, 105.7, 91.4, 56.9, 56.7, 50.1, 26.9, 25.0; HRMS for $C_{35}H_{45}N_2O_6.PF_6$, m/z calculated 589.3272 [M]+, found 589.3284 [MH]+.

[0123] 비스(2,6-디메톡시-4-(4-메틸피페라진-1-일)페닐)(2,6-디메톡시페닐)메틸리움 헥사플루오로포스페이트(bis(2,6-dimethoxy-4-(4-methylpiperazin-1-yl)phenyl)(2,6-dimethoxyphenyl)methylium hexafluorophosphate) (2c)의 합성

[0124] 수율 85%, 3.24 g (bluish black solid); m.p. = 204-208 ℃; Rf = 0.26 (CH2Cl2 : MeOH - 96 : 4); 1H NMR (600 MHz, CDCl3) δ 7.11 (J = 8.4 Hz, 1H), 6.42 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 5.82 (s, 4H), 3.52 (q, J = 6.9 Hz, 8H), 3.49 (s, 6H), 3.45 (s, 12H), 2.52 (q, J = 7.2 Hz, 8H), 2.27 (s, 6H); additional solvent impurity peaks at 5.2 for dichloromethane; 13C NMR (151 MHz, CDCl3) δ 162.9, 157.0, 156.8, 154.6, 129.4, 122.4, 117.9, 103.5, 89.1, 55.5, 55.1, 53.48, 46.7, 44.8; HRMS for $C_{33}H_{41}N_2O_6.PF_6$, m/z calculated 619.3490 [M]+, found 619.3630 [MH]+.

[0125] 비스(2,6-디메톡시-4-모르폴리노페닐)(2,6-디메톡시페닐)메틸리움 헥사플루오로포스페이트(bis(2,6-dimethoxy-4-morpholinophenyl)(2,6-dimethoxyphenyl)methylium hexafluorophosphate) (2d)의 합성

[0126] 수율 60%, 2.21 g (navy blue solid); m.p. = 134-138 ℃; Rf = 0.21 (CH2Cl2 : MeOH - 96 : 4); 1H NMR (600 MHz, CDCl3) δ 7.12 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 6.42 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 5.82 (s, 4H), 3.80 (q, J = 6.9 Hz, 8H), 3.50 (q, J = 6.9 Hz, 8H), 3.46 (s, 6H), 3.44 (s, 12H); 13C NMR (151 MHz, CDCl3) δ 163.0, 157.1, 155.4, 129.5, 122.4, 118.3, 103.5, 89.1, 65.4, 55.5, 55.2, 46.9; HRMS for $C_{33}H_{41}N_2O_6.PF_6$, m/z calculated 593.2857 [M]+, found 593.2986 [MH]+.

[0127] (2,6-디메톡시페닐)비스(4-(2,6-디메틸모르포리노)-2,6-디메톡시페닐)메틸리움 헥사플루오로포스페이트((2,6-dimethoxyphenyl)bis(4-(2,6-dimethylmorpholino)-2,6-dimethoxyphenyl)methylium hexafluorophosphate) (2e)의 합성

[0128] 수율 70%, 2.78 g (navy blue solid); m.p. = 230-234 ℃; Rf = 0.22 (CH2Cl2 : MeOH - 98 : 2); 1H NMR (600 MHz, CDCl3) δ 7.25 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 6.59 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.00 (s, 4H), 3.98 (d, J = 9.6 Hz, 4H), 3.75 (dt, J = 8.4 Hz, 2.4 Hz, 4H), 3.54 (s, 6H), 3.50 (s, 12H), 2.72 (t, J = 9.6 Hz, 4H), 1.25 (d, J = 7.2 Hz, 12H); 13C NMR (151 MHz, CDCl3) δ 165.0, 159.2, 158.9, 157.8, 131.3, 124.7, 119.8,

105.7, 91.6, 72.4, 56.9, 56.9, 53.8, 19.1; HRMS for $C_{37}H_{49}N_2O_8.PF_6$, m/z calculated 649.3483 [M]+, found 649.3498 [MH]+.

[0129] 아크리디늄(acridinium) 화합물의 일반 합성

[0130] 1mmol의 화합물 2를 100mL 둥근 바닥 플라스크에 취하고 아세토나이트릴 10mL에 용해시켰다. 상기 용액에 프로필아민 0.5mL를 첨가하고, 반응 혼합물을 50℃에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 완료를 TLC로 모니터링하였다. 반응 완료 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고 0.2M 포타슘 헥사플루오로포스페이트 용액 100mL에 혼합하였다. 생성된 침전물을 여과하고 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.

[0131] 9-(2,6-디메톡시페닐)-1,8-디메톡시-10-프로필-3,6-디(피롤리딘-1-일)9,10-디하이드로아크리딘-9-일륨 헥사플루오로포스페이트(9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-10-propyl-3,6-di(pyrrolidin-1-yl)-9,10-dihydroacridin-9-ylium hexafluorophosphate)(3a)의 합성

[0132] 화합물 2(706mg, 1mmol)를 100mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고 아세토나이트릴 10mL에 용해시켰다. 상기 용액에 프로필아민 0.5mL를 첨가하고 반응 혼합물을 50℃에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 완료를 TLC로 모니터링하였다. 반응 완료 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 0.2M 포타슘 헥사플루오로포스페이트 용액 100mL에 부었다. 생성된 침전물을 여과하고 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 화합물 3a를 99:1 부피비의 디클로로메탄 및 메탄올로 용리시켰다.

[0133] 수율 70%, 0.490 mg (bright orange solid); m.p. = 240-244 ℃; Rf 0.3 (CH2C12 : MeOH - 99 : 1); 1H NMR (600 MHz, CD3CN) δ 7.34 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 6.71 (d, J = 8.4, 2H), 6.14 (s, 4H), 4.43 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 3.60 (s, 6H), 3.57 (dd, J = 12.6, 2.4 Hz, 8H), 3.41 (s, 6H); 2.10 (dt, J = 15.2, 2.4 Hz, 2H), 2.08 (q, J = 7.8 Hz, 8H), 1.24 (t, J = 7.5 Hz, 3H); 13C NMR (151 MHz, CD3CN) δ 162.6, 157.0, 154.3, 148.9, 144.5, 129.0, 121.7, 110.9, 104.5, 95.1, 88.4, 57.1, 56.6, 52.2, 49.2, 26.0, 19.6, 11.6; HRMS for C34H42N3O4.PF6, m/z calculated 556.3170 [M]+, found 556.3189 [MH]+.

[0134] 9-(2,6-디메톡시페닐)-1,8-디메톡시-3,6-디(피페리딘-1-일)-10-프로필-9,10-디하이드로아크리딘-9일륨 헥사플루오로포스페이트(9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-3,6-di(piperidin-1-yl)-10-propyl-9,10-dihydroacridin-9-ylium hexafluorophosphate)(3b)의 합성

[0135] 수율 60%, 436 mg (orange solid); m.p. = 264-268 ℃; Rf = 0.29 (CH2C12 : MeOH - 99 : 1); 1H NMR (600 MHz, CD3CN) δ 7.34 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 6.72 (d, J = 8.4, 2H), 6.45 (s, 2H), 6.40 (s, 2H), 4.50 (q, J = 7.8 Hz, 2H), 3.67 (t, J = 7.8 Hz, 8H), 3.60 (s, 6H), 3.40 (s, 6H), 2.06 (q, J = 6.6 Hz, 2H), 1.76 (dt, J = 7.2 H, 4H),1.73 (t, J = 7.8 Hz, 8H), 1.20 (t, J = 8.4 Hz, 3H); 13C NMR (151 MHz, CD3CN) δ 162.9, 156.6, 148.7, 144.9, 129.2, 121.4, 111.7, 104.5, 95.7, 89.5, 57.1, 56.6, 50.9, 49.4, 26.5, 25.1, 14.4, 11.5. (hexane solvent 20.1, 23.1, 29.7) HRMS for C36H46N3O4.PF6, m/z calculated 584.3483 [M]+, found 584.3494 [MH]+.

[0136] 9-(2,6-디메톡시페닐)-1,8-디메톡시-3,6-비스(4-메틸피페라진-1-일)-10-프로필-9,10-디하이드로아크리딘-9-일륨 헥사플루오로포스페이트(9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-3,6-bis(4-methylpiperazin-1-yl)-10-propyl-9,10-dihydroacridin-9-ylium hexafluorophosphate)(3c)의 합성

[0137] 수율 70%, 530 mg (orange solid); m.p. = 254-258 ℃; Rf = 0.2 (CH2C12 : MeOH - 99 : 1); 1H NMR (600 MHz, CDC13) δ 7.19 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 6.53 (d, J = 8.4, 2H), 6.38 (s, 2H), 6.22 (s, 2H), 4.46 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 3.55 (t, J = 7.8 Hz, 8H), 3.53 (s, 6H), 3.35 (s, 6H), 2.53 (t, J = 7.8 Hz, 8H), 2.29 (s, 6H), 2.03 (dt, J = 15.2, 7.5 Hz, 2H), 1.20 (t, J = 8.4 Hz, 3H); additional peak at 1.53 for water. 13C NMR (151 MHz, CDC13) δ 160.9, 154.9, 147.6, 142.9, 127.2, 119.3, 110.8, 102.3, 93.5, 88.0, 55.2, 55.0, 53.5, 50.5, 45.8, 44.9, 18.7, 10.4; HRMS for C35H48N5O4.PF6, m/z calculated 614.3701 [M]+, found 614.3846 [MH]+.

[0138] 9-(2,6-디메톡시페닐)-1,8-디메톡시-3,6-디몰포리노-10-프로필-9,10-디하이드로아크리딘-9-일륨 헥사플루오로포스페이트(9-(2,6-dimethoxyphenyl)-1,8-dimethoxy-3,6-dimorpholino-10-propyl-9,10-dihydroacridin-9-ylium hexafluorophosphate)(3d)의 합성

[0139] 수율 75%, 549 mg (orange red solid); m.p. = 300-304 ℃; Rf = 0.23 (CH2C12 : MeOH - 99 : 1); 1H NMR (600 MHz, CD3CN) δ 7.36 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 6.73 (d, J = 8.4, 2H), 6.50 (s, 2H), 6.40 (s, 2H), 4.52

(t, J = 8.4 Hz, 2H), 3.85 (t, J = 7.2 Hz, 8H), 3.64 (t, J = 7.2 Hz, 8H), 3.60 (s, 6H), 3.43 (s, 6H), 1.97 (dt, J = 9.6 Hz, 2.4 Hz, 2H), 1.26 (t, J = 7.8 Hz, 6H). Additional peaks at 2.13 for acetonitrile, 1.94 for water 13C NMR (151 MHz, CD3CN) δ 162.8, 157.4, 149.8, 144.8, 129.3, 121.1, 112.5, 104.5, 95.8, 89.8, 67.1, 57.3, 56.6, 52.5, 47.9, 20.1, 11.5. HRMS for C34H42N3O6.PF6, m/z calculated 588.3068 [M]+, found 588.3077 [MH]+.

[0140] 9-(2,6-디메톡시페닐)-3,6-비스(2,6-디메톡시몰포리노)-1,8-디메톡시-10-프로필-9,10-디하이드로아크리딘-9-일륨 헥사플루오로포스페이트(9-(2,6-dimethoxyphenyl)-3,6-bis(2,6-dimethylmorpholino)-1,8-dimethoxy-10-propyl-9,10-dihydroacridin-9-ylium hexafluorophosphate)(3e)의 합성

[0141] 수율 78%, 614 mg (orange solid); m.p. = 260-264 ℃; Rf = 0.26 (CH2Cl2 : MeOH - 99 : 1); 1H NMR (600 MHz, CD3CN) δ 7.35 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 6.73 (d, J = 8.4, 2H), 6.49 (s, 2H), 6.45 (s, 2H), 4.56 (t, J = 8.4 Hz, 2H), 4.03 (t, J = 8.4 Hz, 4H), 3.76 (dt, J = 7.2 Hz, 2.4 Hz, 4H), 3.59 (s, 6H), 3.43 (s, 6H), 2.77 (t, J = 7.2 Hz, 4H), 2.12 (dt, J = 9.6 Hz, 2.4 Hz, 2H), 1.27 (d, J = 6.6 Hz, 12H),1.25 (t, J = 7.8 Hz, 3H). 13C NMR (151 MHz, CD3CN) δ 162.8, 157.0, 149.6, 144.8, 129.3, 121.2, 112.5, 104.5, 96.0, 89.9, 72.3, 57.3, 56.6, 52.9, 52.1, 20.1, 19.1, 11.6. HRMS for C38H50N3O6.PF6, m/z calculated 644.3694 [M]+, found 644.3707 [MH]+.

[0142] 합성

[0143] 아크리딘계 염료 화합물의 합성은 상기 반응식과 같이 진행하였다. 최초 트리페닐메틸리움(triphenylmethylium) 화합물은 종래 합성 방법을 이용하였다. 1,3,5-트리메톡시 벤젠 및 2,6- 디메톡시벤조산(EDMB)의 에틸 에스테르 간의 친핵성 치환 반응으로 화합물 1을 합성하였다. 헥사플루오로포스포릭 산(hexafluorophosphoric acid)으로 처리하여 트리아릴메틸리움(triarylmethylium) 분자와 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate)의 배위 착물을 형성하였다. 반대 음이온은 테트라플루오로보레이트 또는 헥사플루오로포스페이트와 같이 다양한 화합물을 이용할 수 있으며, 상기 예시에 국한되지 않는다. 3개의 모든 주변부로부터의 전자 공여는 형광 양자 수율을 감소시킬 것이다. 이에 본 발명에서는, 2,6-디메톡시벤조익 산(dimethoxybenzoic acid, EDMB)의 에틸 에스테르를 사용하여 3개의 주변부 모두가 아닌 2개의 변두리(파라 위치)에서 공여자 그룹을 도입하였다(파라 위치). 합성된 화합물 1을 추가 정제 없이 다음 반응 단계에 사용하였다. 순도 99.9%의 순수한 화합물이 필요한 경우 연속적인 재결정으로 인해 수율이 40%로 감소하였다.

[0144] 이후, 트리아릴카르베늄 시스템(1)으로 다양한 헤테로사이클의 친핵성 치환을 실온에서 아세토니트릴 용매에서 수행하였다. 피롤리딘(a), 피페리딘(b), N-메틸 피페라진(c), 모르폴린(d) 및 2,6-디메틸 모르폴린(e)과 같은 일련의 포화 고리형 아민 화합물을 화합물 2a-e의 합성에 이용하였다. 초기에는 5원 헤테로고리인 피롤리딘을 4당량 사용하여 친핵성 치환을 통해 파라 위치의 메톡시 그룹을 피롤리딘으로 쉽게 대체하여 화합물 2a를 합성하였다. 또한, 트리아릴 카르베늄 이온 상의 파라-치환된 메톡시 그룹은 방향족 친핵성 치환(SNAr)에 의해 2차 아민으로 쉽게 치환하였다. 다만, 오르쏘 위치의 메톡시기는 대체되지 않았다. 상기 반응 혼합물을 0.2M 포타슘 헥사플루오로포스페이트 용액에 첨가하였을 때, 생성물이 침전되었고 85-95%의 우수한 수율로 수득되었다. 보다 순수한 화합물을 얻기 위해 컬럼 크로마토그래피 또는 재결정화 절차를 수행하여 수율을 40-80%로 낮췄다. 유사하게, 화합물 2b-e는 다른 헤테로사이클(b-e)을 사용하여 합성하였다. 디에틸 아민과 피롤리딘 및 모르폴린과 같은 고리형 아민 화합물의 친핵성 치환 반응에 의해 trioxatriangulenium 및 triazatriangulenium 화합물을 합성하였으며, 상온(room temperatures)에서 심플하게 p-메톡시 그룹이 1개 또는 2개의 디알킬 아민으로 치환되는 것을 확인하였다. 다만, 세 번째 위치에서 치환하려면 더 많은 열과 과량의 아민이 필요하며, EDMB를 사용하면 세 번째 위치에서 친핵성 치환을 피할 수 있다.

[0145] 또한, 화합물 2a-e는 아크리디늄(acridinium) 화합물의 합성에 사용하였다. 상기 반응은 단순한 친핵성 치환 반응이다. 각 헤테로고리에 부착된 아릴 부분의 o-메톡시 그룹은 1차 아민으로 대체되어 질소 다리 또는 아크리디늄 분자를 형성하였다. 상기 반응은 50-60 ℃에서 수행하였다. 상기 반응 온도는 고리 폐쇄가 한쪽 면에서만 발생하고 양면 또는 3면에서는 발생하지 않는다. 완전한 고리 폐쇄에는 과량의 1차 아민과 촉매를 사용하고, 추가 열이 필요하다. 종래 문헌에서는, 과량의 1차 아민을 사용하고 N-methyl-2-pyrrolidone에서 환류된 triazatriangulenium 평면 분자의 형성에 대해 기재하고 있다. 또한 환류 온도를 높이기 위해 벤조산을 첨가했습니다. 아크리디늄 화합물의 합성과 유사하게 화합물 2a-e를 60℃에서 빙초산 및 진한 염산하에 환류시켜 화합물 4a-e를 생성했습니다. 그들은 적색 고체로 얻었다. 상기 반응 온도에서는 한 쪽 고리 폐쇄만 관찰되었다. TOT 골격에서와 같이 완전한 삼면 폐쇄를 위해서는 리튬 요오드화물, N-메틸-2-피롤리돈 및 200 ℃의 고온이 필

요하다. triangulene 분자는 중심 카르베늄 이온이 hexafluorophosphate 음이온 또는 tetrafluoroborate 음이온과 배위되었을 때 강렬한 색상과 형광 양자 수율을 보였다. 반면, 중심 카르베늄 이온이 수산기 또는 메틸기에 배위되면 무색 생성물이 얻어졌다.

[0146] triangulenium 분자는 평면이었고 아크리디늄(acridinium) 분자의 열린 고리 시스템과 비교하여 상대적으로 낮은 형광성을 가졌다. 더욱이, triangulenium 화합물은 평면성 때문에 ACQ 분자로 예상된다. 반면에 9-아릴 아크리디늄(aryl acridinium) 화합물은 평면 화합물이 아니다. 종래 문헌에서 자유 회전 제한에 대한 그룹은 응집을 유도하는 AIE 활성을 나타냄에 대해 기재하고 있다. 상기 종래 문헌과 유사하게, 응집을 통해 9번째 위치에 있는 자유 회전 아릴 그룹의 회전 제한을 통해, AIEE를 산출할 수 있다. 이에 본 발명에서는 열린 고리 9-아릴 아크리디늄 화합물을 합성하였다.

[0147] 광물리적 성질

[0148] 초기에 아크리디늄(3a-e) 및 잔테늄(4a-e) 화합물의 흡수 특성은 다양한 극성 용매에서 분석하였다. 용매에는 비극성, 극성 비양자성, 극성 양성자, 염소화 용매, 즉 헵탄, 디클로로메탄(DCM), 1,4-디옥산, 디메틸 설폭사이드(DMSO), 에틸 알코올(EtOH), 아세토니트릴(MeCN), 톨루엔 및 물을 이용하였다. 서로 다른 용매에서의 아크리디늄 화합물의 흡수 스펙트럼은 도 1과 같다. 상기 화합물은 매우 높은 몰 감쇠 계수(ε)를 나타냅니다. 대부분의 아크리디늄 및 로다민 분자는 다른 용매보다 에탄올에서 최대 몰 감쇠 계수를 나타냅니다. 다만 본 발명의 화합물은 에탄올보다 디클로로메탄에서 더 많은 몰 감쇠계수를 나타내어 종래 화합물들과는 다른 양상을 나타냈다. 디클로로메탄 및 기타 극성 용매에서 최대 흡수는 ~502 nm에서 하나의 피크로 관찰되었다. 그러나 극성이 덜한 헵탄 용매에서 피크는 ~475 nm(더 큰 ε)와 ~502 nm(더 작은 ε)의 두 가지 최대 여기로 분할되었다. 톨루엔에서 ~475 nm의 숄더 피크가 관찰되었다. 상기와 같은 현상은 에틸 바이올렛, D3-대칭 트리(아미노-아릴)메탄, 톨루엔 및 벤젠의 크리스탈 바이올렛 염료의 흡수 스펙트럼과 유사하다. 상기와 같은 특징은 대칭성이 낮은 가까운 이온 쌍이 형성되어 여기 상태의 소산이 해제되기 때문이다. 두 피크 중 더 낮은 파장의 피크는 더 높은 파장의 ε보다 더 많다. ε의 이러한 변화는 이온 쌍의 이량체화에 기인한 것이다.

[0149] 이온쌍 형성의 역할을 이해하기 위해 헵탄과 에탄올을 사용하여 2-상태 모델을 분석하였다. 상기 화합물 3a이 용해된 헵탄 용액에 극성 용매, 즉 에탄올을 점진적으로 첨가하면 더 높은 파장에서 새로운 피크가 출현하였다. 초기에는 더 낮은 파장과 더 높은 에너지, 즉 ~477 nm의 피크가 지배적이었으나, 에탄올을 첨가하면 더 높은 파장, 즉 ~498 nm에서 새로운 피크가 나타났고 ~477 nm에서 피크가 감소하기 시작했다. 상기와 같은 분석을 진행하는 동안, 285, 304, 486 및 518 nm에서 등방성 점(빨간색 표시로 표시)이 관찰되었으며, 이는 (i) 유리 또는 용매화된 이온 쌍 및 (ii) 이온 쌍의 이량체라는 두 종의 평형을 나타낸다. 헵탄에서 화합물 3a는 이온 쌍의 이량체로 존재한다. 극성 용매를 첨가하면 용매화된 이온쌍 또는 자유 이온쌍으로 인한 새로운 피크의 출현이 관찰되었다. 3b, 3e와 같은 다른 분자에서도 유사한 특징이 관찰되었다. 화합물 3c의 경우, 3d isosbestic point는 표시되지 않았지만 최대 흡수의 이동이 관찰되었다. 2-상태 모델의 흡수 스펙트럼은 도 2와 같다.

[0150] 또한, 서로 다른 용매에 화합물 3-4를 용해한 10^{-5} M 용액에서 방출 연구를 수행하였다. 디클로로메탄(530 nm) 및 물(557 nm)과 같이, 극성이 증가함에 따라 화합물 3a는 27 nm의 적색편이가 나타났다. 초기에는 극성이 낮은 용매에서 화합물이 이량체 이온 또는 단단한 이온 쌍으로 존재할 것으로 예상되어 더 높은 파장에서 방출을 나타냈다. 이는 디옥산의 화합물이 디클로로메탄보다 더 높은 파장에서 최대 방출을 나타내는 이유이다. 그러나 디클로로메탄 및 아세토니트릴과 같은 더 극성인 용매에서 화합물은 용매 이온과 상호작용하여 자유 용매화된 이온 쌍 또는 분자 이온을 생성하여 더 낮은 파장에서 방출을 나타내는 것으로 예상하였다. 또한 화합물이 분자간을 형성할 것으로 예상하였다. 다만, 수소 결합으로 인해 물에서 상당한 적색 편이가 발생하였다. 헵탄과 톨루엔에서 양자 수율은 불용성으로 인해 낮았다. 에탄올에서 디클로로메탄과 아세토니트릴 양자 수율은 좋은 용해도로 인해 더 높았다. N-메틸 피페라진(N-methyl piperazine)으로 치환된 화합물(3c)은 광유도전자이동(PET) 메커니즘으로 인해 가장 낮은 양자수율을 보였다. 디메틸 모르폴린 치환 화합물(3e)이 모르폴린 치환 화합물(3d)보다 양자 수율이 더 높았다. 양자 수율의 이러한 변화는 모르폴린의 산소 원자와 상기 산소 원자 내 전자쌍에 대해 오르쏘(ortho)에 위치한 두 개의 메틸기의 존재에 기인한 것이다. 메틸 그룹의 존재는 메틸 그룹과 인접 분자의 파이 시스템 간의 상호 보조 작용으로 인해 열 안정성에 기여하였다. 상기 화합물 3a-e는 상용 아크리딘 오렌지 및 로다민 B에 비해 우수한 몰 감쇠 계수 및 방출 특성을 나타낼 수 있다. 상기 화합물 3a-e에 대한 이러한 더 높은 몰 흡광 계수는 아크리딘 오렌지에 비해 효율적인 전자 공여 사이클릭 아민 그룹을 갖는 안정적인 아크리디늄 화합물 구조에 의한 것이다. 다른 용매에서 화합물 3의 방출 스펙트럼 및 특성은 도 3과 같다.

[0151] pH의 영향

[0152] 본 발명에 따른 화합물은 극성 용매에서 형광 특성을 나타낼 수 있다. 상기와 같은 특성을 이용하여, 생물학적 이미징 및 형광 현미경 검사에 적용할 수 있다. 대부분의 생물학적 분석은 완충 용액과 수성 매질에서 수행되기 때문에 다양한 pH에서 본 발명의 화합물에 대한 거동을 분석하였다. 쉽게 구할 수 있는 pH 완충액을 사용하여 pH 연구를 수행하였다. 화합물 3a의 경우 pH 4 및 5에서 470 nm으로 최대 흡수가 나타났으며, 더 높은 pH에서 506 nm로 이동하였다. 상기와 같은 이동은 분자내 전하 이동에 기인한 것일 수 있다. 화합물 3c의 경우도 유사한 효과 때문에 각각 20nm와 14nm의 적색 편이가 나타났다. 그러나 다른 분자에서는 염기성 완충 이온과 함께 헥사플루오로포스페이트 반대 이온의 용매화로 인해 pH가 증가함에 따라 무시할 수 있는 4nm의 청색 이동을 나타냈다(도 4).

[0153] 또한, 광학 강도는 pH 변화에 따라 크게 변하지 않았다. 대신, 헥사플루오로포스페이트(hexafluorophosphate) 및 triangulenium 화합물의 배위 복합체의 양성자화로 인해 산성 pH에서 형광 강도가 상대적으로 감소하였다. 대조적으로, 로다민 B는 산성 pH에서 우수한 형광을 나타내고 염기성 pH에서 형광을 나타내지 않는다. 상기와 같은 산성 pH에서의 로다민 B의 우수한 형광 특성은 고리 오픈(open ring system)에 의한 것이며, 염기성 pH에서의 형광이 없는 것은 고리 닫힘(closed ring system) 또는 스파이로락탐(spirolactam) 형성에 기인한 것이다. 상기의 경우, 거의 모든 분자가 pH 6-10의 범위에서 좋은 형광을 나타냈다(도 5). 상기와 같은 특징을 이용하면, 본 발명의 화합물은 생물학적 이미징 및 형광 현미경에 쉽게 적용될 수 있음을 의미한다.

[0154] 집계 연구

[0155] 응집된 상태의 형광은 액체 상태의 형광보다 몇 가지 장점이 있다. 종래 문헌에서 비극성 용매에서 2,6,10-tris(dialkylamino)trioxatriangulenium 염의 응집체 형성을 제안하였다. 또한, 디히드로아크리딘 유도체는 AIE 활성이 있는 것으로 알려져 있다. 응집 연구를 수행하기 위한 실험 모델에 톨루엔 및 DMSO 용매를 고려하였다. 초기, 분자 형태의 형광단 방출 때문에 100% DMSO 용매에서 우수한 형광을 관찰하였다. 톨루엔 용매의 백분율이 점진적으로 증가함에 따라 형광 강도의 증가가 관찰되었다. 상기와 같은 형광 강도의 향상은 응집체의 형성에 기인한 것이다. 도 6k에서 형광 강도는 지점 A인 0% v/v에서 30% v/v까지 톨루엔 백분율이 점진적으로 증가하였다. 또한, 증가된 톨루엔 백분율은 형광 강도를 향상시켰고 80% v/v에서 최대 형광 강도를 나타냈다. 형광 강도의 이러한 향상은 응집에 의해, 향상된 방출 때문이다. 상기와 같은 형광 특성의 향상은 C-C 결합을 통한 자유 회전 아릴기의 회전 제한에 기인한다. 톨루엔 부피 백분율이 추가로 증가함에 따라 형광 강도의 감소가 관찰되었다. 상기와 같은 특성은, (a) 비정질 및 결정질 입자를 모두 포함하는 톨루엔 함량의 증가와 함께 나노입자 현탁액의 형성, (b) 분자의 용해도는 톨루엔 함량이 높을수록 감소하여 형광 강도가 감소하였다. 흡수 스펙트럼에서 화합물 3a의 최대 흡수는 508 nm에서 처음에 관찰되었다. 톨루엔 함량이 증가함에 따라 4 nm의 청색 이동이 관찰되었다. 상기와 같은 9 nm의 청색 이동은 응집체의 형성으로 인해 증가된 톨루엔 함량과 함께 방출 스펙트럼에서도 관찰되었다. 상기와 같은 실험 결과는 로다민 화합물과 유사한 특징에 해당된다.

[0156] 화합물 3b-e의 경우 방출 강도는 처음에 지점 A인 0% v/v에서, 10% v/v로 증가함에 따라, 형광 강도가 감소한 다음 추가할수록 형광 강도가 증가하였다. 분자 형태에서 형광 강도의 초기 감소는 낮은 위치에 있는 꼬인 분자내 전하 이동에 기인한 것이다. 상기 모든 화합물은 응집 시 형광의 향상을 나타내므로 AIEE 활성으로 간주할 수 있다. 이들의 흡수 스펙트럼, 방출 스펙트럼, 톨루엔 및 DMSO의 다른 부피 백분율에서의 최대 방출은 도 6과 같다.

[0157] 또한 AIEE에서 9번째 위치에서 아릴 부분의 역할에 대한 특성을 확인하였다. DMSO 및 톨루엔을 사용하여 아크리딘 오렌지와 로다민 B에 대한 응집 연구를 수행하였다. 100% DMSO의 AO는 분자 형태로, 형광단의 방출 특성으로 인해 형광을 나타낸다. DMSO에서 톨루엔 부피 백분율이 증가함에 따라 형광이 점진적으로 소멸하였다(도 8). 상기와 같은 현상은 응집 유발 소광(ACQ)에 의한 것이다. 응집된 상태에서 아크리딘 분자는 서로 겹쳐져 비방사성 경로에서 에너지가 방출된다. 대조적으로, 로다민 B는 100% DMSO에서 우수한 형광성을 나타냈다. 형광 강도는 응집체 형성 및 응집 유발 강화 방출로 인해 톨루엔 함량이 증가함에 따라 점진적으로 개선되었다(도 7). 이러한 형광 강도의 향상은 잔텐 골격의 9번째 위치에서 아릴기의 회전 제한에 의한 것이다. 따라서 분자 형태의 9번째 위치에서 자유롭게 회전하는 아릴 그룹의 회전은 응집 시 제한되어 형광이 향상되었다.

[0158] 응집 유도 방출이 운동 제한으로 인한 것이라는 사실을 뒷받침하기 위해 점도 테스트 또는 점색성 테스트를 수행하였다. 글리세롤과 DMSO를 사용하여 점도가 형광에 미치는 영향을 확인하였다. DMSO에 용해된 화합물 3a는 분자 형태의 형광단 방출로 인해 약간의 형광을 보였다. 글리세롤 함량이 증가함에 따라 50% v/v까지 형광 강도가 약간 증가하는 것이 관찰되었다. 그런 다음 형광 강도의 지속적인 증가는 글리세린에 대한 낮은 용해도로 인

해 응집체를 형성함에 의한 것이다. 상기와 같은 향상은 점성 글리세롤에 의한 자유 아릴 회전자 그룹의 회전 또는 운동 제한으로 인한 것이다(도 8). 따라서, 상기 9-아릴 분자는 제한된 회전으로 인해 응집된 상태에서 향상된 형광을 나타냈다.

[0159] 고체 상태에 대한 연구

[0160] 본 발명의 화합물은 AIEE 활성이므로 고체 상태에서 형광을 나타낼 수 있다. 고체 상태의 형광성 화합물은 액체 상태에서 형광성을 나타내는 화합물에 비해 유출, 용이한 전위, 장기 보관 등에서 이점이 있다. 높은 가시성은 원거리에서 색상을 나타낼 수 있다. 넓은 흡수 스펙트럼은 더 넓은 파장 영역 또는 다중 색상 영역을 초래하므로 높은 가시성에 적합하지 않다. 가시성이 높은 염료의 경우 높은 몰 흡수 계수가 요구된다. 로다민과 유사하게 상기 화합물은 높은 몰 흡수 계수를 가지고 있다. 모든 아크리디늄(acridinium) 화합물은 밝은 주황색 음영을 나타냈다. 아크리디늄 화합물에 대한 흡수 스펙트럼은 480 및 510 nm 범위에서 최대 흡수를 나타냈다. 결과적으로, 상기 화합물은 고체 상태에서 우수한 시각적 효과를 나타낼 수 있다. 도 9는 화합물 3, AO, RhB의 고체 흡수 및 방출 스펙트럼과 가시광선 및 UV 365광에서 상기 화합물의 고체 상태에 대한 사진이다.

[0161] 염색 응용

[0162] 본 발명의 화합물은 AIEE 활성이고 고체 상태에서 매우 가시적이며 높은 몰 흡수 계수를 가지고 있다. 본 발명의 화합물은 가시성이 높은/(형광)직물에 적용하고자 하였다. 염색 연구를 위해 10개의 모다크릴 천(각각 300mg)을 이용하였다. 5% w/w의 아크리디늄(3a-e) 염료를 1:50의 액비로 상용 분산제에 일관되게 분산시켰다. 그런 다음 모다크릴 천을 염색기에서 중성 pH에서, 50℃, 90℃ 및 60℃로 180분간 염색하였다. 구체적으로 처음에는 온도를 50℃로 60분간 설정하였다. 90℃까지 90분간 더 승온한 후, 염색 용액을 60℃로 냉각하여 30분간 염색하였다. 염색이 끝난 후 모다크릴 천을 분리하여 물로 여러 번 세척하였다. 천은 습기를 제거하기 위해 그늘에서 건조하였다. 이후, 염색된 샘플에 대한 색도를 분석하였다.

[0163] CIE-LAB 시스템에서 L*은 색상의 명도를 나타낸다. 범위는 0에서 100 사이이다. L* 값이 더 크면 반사율 또는 백색도가 더 많고 흡광도 또는 흑색도가 적음을 의미한다. 그리고 L* 값이 작으면 입사광을 더 많이 흡수하고 빛을 덜 반사하므로 색상이 어둡거나 더 검은색임을 나타낸다. *는 적색 값을 나타낸다. 상기 값의 범위는 +127에서 -127이다. 양수 값은 적색을 나타내고 음수 값은 녹색을 나타낸다. 마찬가지로 황색도 값은 b*로 표시된다. 상기 값의 범위는 +127에서 -127 사이이다. 양수 값은 황색을 나타내고 음수 값은 청색을 나타낸다. 색상의 채도는 C*로 표시된다. C* 값이 높으면(중앙 L축에서 멀수록) 이미지나 색점이 더 밝고 선명해지고, C* 값이 낮으면(중앙 L축에 가까울수록) 색점이 더 칙칙하거나 창백하다. Hue는 h로 표시되며 색조를 나타낸다. 좌표 L*, a*, b*, C*, h는 도 9와 같다. 형광 염료는 전자기 스펙트럼의 근자외선 가시 청색 및 녹색 영역에서 에너지를 흡수하고 이 에너지를 매우 좁은 스펙트럼 대역에서 재방출한다. 기존의 안료는 입사광을 흡수하고 반사한다. 반사율은 염료의 밝기와 색상을 나타낸다. 반사율이 높을수록 밝기 또는 시인성이 높아질 수 있다. 색상 강도는 염료가 직물에 결합하는 능력을 나타낸다. 강렬한 색상은 높은 색상 강도를 나타내고 덜 강렬하거나 옅은 색상은 색상 강도가 낮다.

[0164] 염색 후 색좌표를 측정하였다. 색좌표 데이터로부터 모든 오렌지 염색 직물(3a-e)은 밝은 명도 값 L*(58.22-67.22)을 보인 반면, 아크리딘 오렌지의 반사는 더 적었다(38.96). 즉, 3a-e 염색은 입사되는 빛의 약 2/3를 반사하고, AO 염색은 1/3을 반사한다. 이는 직물이 더 적은 흑색도(적은 흡광도) 및 더 많은 백색도(더 많은 반사율)를 나타냄을 의미한다. 또한, 황색도* 및 적색도 b*도 계산하였다. 일반적으로 주황색의 경우 황색과 적색의 정도는 양의 영역에 비례하여 위치하며 색조는 30-60의 범위에 있어야 한다. 주황색으로 염색된 직물 3a-e의 경우 주황색 색조의 직물을 나타내는 색조(h)가 30에서 60 사이인 양의 영역에서 적색도 a*와 황색도 b* 값을 관찰하였다. 또한 상기 화합물은 우수한 포화 C* 값(3c: 68.06)을 보인 반면, AO는 낮은 채도 및 밝기(36.02)를 나타냈다.

[0165] 또한, 모든 화합물은 우수한 색강도(K/S)(4.08-8.96)를 나타냈다. 아크리디늄-기반(3a-e) 염색 직물의 반사율과 방출을 측정하였다. 상기 염색된 직물은 우수한 반사율과 방출을 나타냈다. 합성된 화합물이 채도가 높고 밝은 밝기를 나타냈다. 상기와 같은 높은 밝기와 투명도는 염료와 기질의 특성 때문이다. 염료는 양이온성이며, 모다크릴 섬유는 음이온성 결합 부위를 가지고 있어 효율적인 결합이 가능하다.

[0166] 내광성 연구

[0167] 형광 및 염색 연구에서 유망한 결과로 우리는 상업적으로 이용 가능한 아크리딘 오렌지와 내광성을 비교하기 위해 화합물 3e를 선택하고, 이에 대해 평가하였다. 화합물 3e 및 AO가 용해된 10^{-5} M의 에탄올 용액을

제조하였다. 상기 샘플을 15분마다 강제 자외선에 노출시키고 흡광도 및 형광 강도를 측정하였다. 유리는 UV 영역에서 에너지를 흡수하는 것으로 잘 알려진 반면 석영은 전체 UV 광을 완전히 투과시키기 때문에 유리 바이알 대신 석영 큐벳에 샘플을 로드하였다. AO는 90분 만에 완전히 분해되었다. 반면에, 화합물 3e는 완전히 분해되는 데 150분이 걸렸다(도 11 a-c). 또한, 방출 스펙트럼도 측정하였으며, 유사한 특성을 나타냄을 확인하였다. 상기 실험 결과는, 화합물 3e가 아크리딘 오렌지보다 더 큰 내광성을 갖는다는 것을 의미한다. 상기와 같이 개선된 내광성은 분해를 늦추는 확장된 접합에 기인한다. 따라서 상기 본 발명의 화합물은 가시성이 높은 경고판, 안전 장비, 내광성이 개선된 보호복 등에 적용이 가능하다.

[0168] 합성예 및 실험예 2

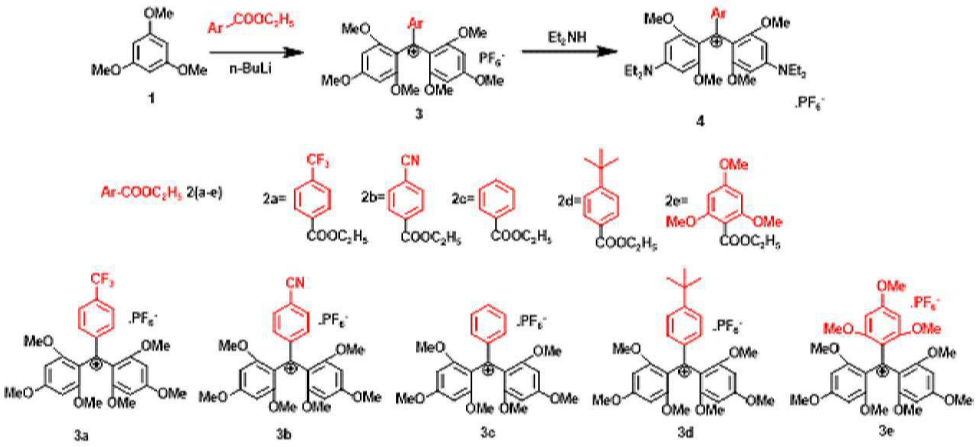
[0169] 시약

[0170] 모든 실험은 불활성 분위기에서 열풍 오븐 건조 유리 제품에서 수행하였다. 모든 시약은 Aldrich, TCI, Alfa-aesar에서 구입하였다. 결정화 및 크로마토그래피를 위한 다른 모든 용매는 구매하여 사용하였다. 컬럼 크로마토그래피는 실리카겔 230-400 mesh를 사용하여 수행하였다. 반응은 미리 코팅된 실리카겔 60 F254 플레이트(Merck & co.)에서 박막 크로마토그래피로 모니터링하고 UV 램프로 시각화하였다. pH 의존적 연구는 한국 삼천화학에서 공급한 완충액을 사용하였다. 모든 화합물은 1H/13C NMR 및 HRMS를 이용하여 분석하였다.

[0171] 분석 방법

[0172] Bruker Avance III FT-NMR(600MHz)을 사용하여 CD3CN, CDCl3 용매에서 1H, 13C NMR 스펙트럼을 측정하였다. HRMS는 1290 Infinity II/Triple TOF 5600 plus 질량 분석기를 이용하였다. 화학적 이동은 ppm으로 표시하였으며, 다중도는 s(단일선), d(이중선), t(삼중선), m(다중선) 및 dd(이중선의 이중선)로 표시하였다. 전자 흡수 스펙트럼은 액체 용액의 경우 Agilent UV-Vis 스캐닝 분광 광도계와 고체 상태의 경우 Shimadzu UV-2600 UV-Vis 분광 형광계를 이용하였다. 형광 스펙트럼은 Shimadzu RF-6000 분광형광광도계를 이용하였다. 염색은 ACE - 6000T 적외선 염색기를 이용하였다.

[0173] 화합물 3a-e의 합성을 위한 일반적인 절차

[0174] 

[0175] 50mmol의 1,3,5-트리메톡시벤젠(1)을 250mL 둥근 바닥 플라스크에 넣고 불활성 분위기 또는 질소 하에 건조 디에틸 에테르(50ml)에 용해했습니다. n-BuLi(헥산 중 1.6M) 31.5ml(50mmol)을 질소 벌룬 하에 실온에서 상기 플라스크에 첨가하고, 상기 반응 혼합물을 폐쇄된 플라스크에서 48시간 동안 교반하였다. 48시간 동안 교반한 후, 60mL 에테르에 용해된 20mmol 에스테르 화합물의 용액을 첨가하고, 반응물을 밤새 교반하였다. 상기 반응 혼합물을 1M 수산화칼륨 용액 100ml에 붓고 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기층을 무수 황산나트륨 하에서 건조시켰다. 상기 잔사에 메탄올 25ml를 가한 후, 60% 헥사플루오로인산(HPF6) 4ml(0.028몰)에 이어 0.2M KPF6(350ml)을 가하였다. 상기 용액을 디클로로메탄으로 추출하고 황산나트륨으로 건조시켰다. 생성된 혼합물(3)을 진공 하에 건조시키고 재결정화 또는 컬럼 크로마토그래피를 사용하여 정제하였다.

[0176] (4-(트리플루오로메틸)페닐)비스(2,4,6-트리메톡시페닐)메틸륨 헥사플루오로포스페이트((4-(trifluoromethyl)phenyl)bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)methylium hexafluorophosphate)(3a)의 합성

[0177] 8.4g(50mmol)의 1,3,5-트리메톡시벤젠, 31.5mL(50mmol)의 n-BuLi(1.6M의 헥산 용액), 및 4-36g(20mmol)의 에틸 4-(트리플루오로메틸)벤조에이트(2a)를 이 반응에 사용하였다. 화합물은 헥산 및 에틸 아세테이트로 재결정화하

였다.

[0178] 수율 80%, 10.17 g; mp:168-170℃; 1H NMR (600 MHz, CDCl3) δ 7.54 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.04 (s, 4H), 4.00 (s, 6H), 3.46 (s, 12H); trimethoxy benzene impurities at 6.0 and 3.7 ppm. 13C NMR (151 MHz, CDCl3) δ 174.4, 165.9, 161.7, 148.4, 132.9 (q, 2JCF = 33 Hz), 131.2, 126.6, 122.9 (q, 1JCF = 272 Hz), 120.0, 92.6, 57.3, 56.7; trimethoxy benzene 159.9, 93.0, 55.4; HRMS for C26H26F3O6.PF6, m/z calculated 491.1676 [M]+, found 491.1627 [M]+.

[0179] (4-시아노페닐)비스(2,4,6-트리메톡시페닐)메틸륨 헥사플루오로포스페이트((4-cyanophenyl)bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)methylium hexafluorophosphate)(3b)의 합성

[0180] 8.4g(50mmol)의 1,3,5-트리메톡시벤젠, 31.5mL(50mmol)의 n-BuLi(1.6M의 헥산 용액) 및 3.5g(20mmol)의 에틸 4-시아노벤조에이트(2b)를 이 반응에 사용하였다.

[0181] 수율 78%, 9.25 g; mp:190-192 ℃; 1H NMR (600 MHz, CDCl3) δ 7.57 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.27 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.04 (s, 4H), 4.00 (s, 6H), 3.47 (s, 12H); 13C NMR (151 MHz, CDCl3) δ 173.5, 171.9, 164.7, 148.7, 130.6, 130.1, 118.7, 117.3, 113.2, 91.6, 56.2, 55.6; HRMS for C26H26NO6.PF6, m/z calculated 448.1755 [M]+, found 448.1722 [M]+.

[0182] 페닐비스(2,4,6-트리메톡시페닐)메틸륨 헥사플루오로포스페이트(phenylbis(2,4,6-trimethoxyphenyl)methylium hexafluorophosphate)(3c)의 합성

[0183] 8.4g(50mmol)의 1,3,5-트리메톡시벤젠, 31.5mL(50mmol)의 n-BuLi(1.6M의 헥산 용액) 및 3.0g(20mmol)의 에틸 벤조에이트(2c)를 이 반응에 사용하였다.

[0184] 수율 75%, 8.52 g; mp:158-160 ℃; 1H NMR (600 MHz, CDCl3) δ 7.45 (t, J = 7.2 Hz, 1H), 7.29 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 7.19 (d, J = 7.2 Hz, 2H), 6.04 (s, 4H), 3.98 (s, 6H), 3.45 (s, 12H); 13C NMR (151 MHz, CDCl3) δ 176.9, 172.4, 164.7, 143.8, 132.0, 130.8, 127.2, 118.3, 91.3, 56.0, 55.5; HRMS for C25H27O6.PF6, m/z calculated 423.1802 [M]+, found 423.1772 [M]+.

[0185] (4-(tert-부틸)페닐)비스(2,4,6-트리메톡시페닐)메틸륨 헥사플루오로포스페이트((4-(tert-butyl)phenyl)bis(2,4,6-trimethoxyphenyl)methylium hexafluorophosphate)(3d)의 합성

[0186] 8.4g(50mmol)의 1,3,5-트리메톡시벤젠, 31.5mL(50mmol)의 n-BuLi(1.6M의 헥산 용액), 및 4.12g(20mmol)의 에틸 4-(tert-부틸)벤조에이트(2d)를 반응에 사용하였다.

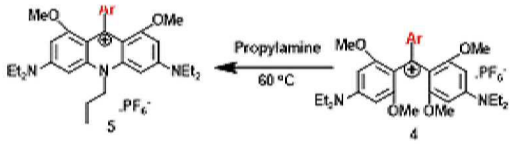
[0187] 수율 78%, 9.48 g; mp:120-122 ℃; 1H NMR (600 MHz, CD3CN) δ 7.51 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.28 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.25 (s, 4H), 4.04 (s, 6H), 3.51 (s, 12H), 1.37 (s, 9H); 13C NMR (151 MHz, CD3CN) δ 174.1, 166.7, 159.7, 143.2, 133.7, 126.6, 119.9, 93.7, 57.9, 57.4, 36.1, 31.2; HRMS for C29H35O6.PF6, m/z calculated 479.2428 [M]+, found 479.2514 [M]+.

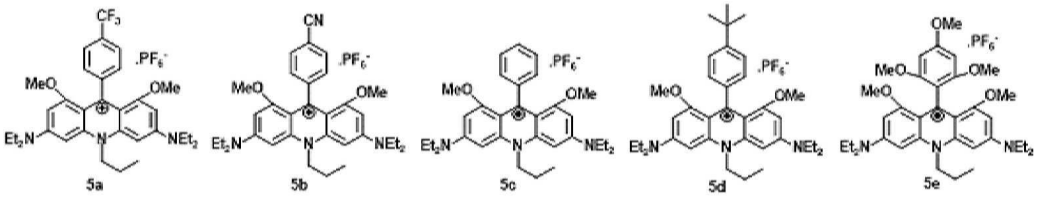
[0188] 트리스(2,4,6-트리메톡시페닐)메틸륨 헥사플루오로포스페이트(tris(2,4,6-trimethoxyphenyl)methylium hexafluorophosphate)(3e)의 합성

[0189] 8.4g(50mmol)의 1,3,5-트리메톡시벤젠, 31.5mL(50mmol)의 n-BuLi(1.6M의 헥산 용액) 및 4.8g(20mmol)의 에틸 2,4,6-트리메톡시벤조에이트(2e)를 이 반응에 사용하였다.

[0190] 수율 70%, 9.21 g; mp:126-128 ℃; 1H NMR (600 MHz, CD3CN) δ 6.15 (s, 6H), 3.96 (s, 9H), 3.56 (s, 18H); 13C NMR (151 MHz, CD3CN) δ 171.0, 169.0, 165.2, 119.8, 92.9, 57.3, 57.2; DCM 55.4; HRMS for C28H33O9.PF6, m/z calculated 513.2119 [M]+, found 513.2075 [M]+.

[0191] 아크리디늄(acridinium) 화합물 5a-e의 합성을 위한 일반적인 절차





[0192]

[0193] 1mmol의 화합물 4를 100mL 둥근 바닥 플라스크에 취하고 10mL 아세토니트릴에 용해하였다. 상기 용액에 프로필아민 0.33mL(4mmol)를 첨가하고, 반응 혼합물을 50℃에서 2-6시간 동안 교반하였다. 프로필아민의 끓는점이 47.8℃이므로 프로필아민 0.33mL(4mmol)를 추가로 첨가하였다. TLC를 이용하여, 반응 완료 여부를 모니터링하였다. 반응 완료 후, 반응 혼합물을 실온으로 냉각하고 0.2M 포타슘 헥사플루오로포스페이트 용액 100mL에 혼합하였다. 생성된 침전물을 여과하고 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다.

[0194] 3,6-비스(디에틸아미노)-1,8-디메톡시-10-프로필-9-(4-(트리플루오로메틸)페닐)-9,10-디히드로아크리딘-9-일륨 헥사플루오로포스페이트(3,6-bis(diethylamino)-1,8-dimethoxy-10-propyl-9-(4-(trifluoromethyl)phenyl)-9,10-dihydroacridin-9-ylium hexafluorophosphate)(5a)의 합성

[0195] 이 반응에 화합물 4a 0.718g(1mmol), 프로필아민 0.66mL(8mmol) 및 아세토니트릴을 첨가하였다.

[0196] 수율 75%, 0.534 g; mp:224-228 ℃; 1H NMR (600 MHz, CDCl3) δ 7.55 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.18 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.17 (s, 2H), 5.99 (s, 2H), 4.37 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 3.52 (q, J = 8.4 Hz, 8H), 3.22 (s, 6H), 2.01 (dt, J = 7.8 Hz, 2.4 Hz, 2H), 1.25 (t, J = 8.4 Hz, 12H), 1.04 (t, J = 8.4 Hz, 3H); 13C NMR (151 MHz, CDCl3) δ 160.1, 153.1, 149.5, 145.8, 142.7, 127.0 (q, 2JCF = 33 Hz), 124.3 (q, 1JCF = 272 Hz), 125.6, 122.3, 108.1, 91.9, 86.2, 54.5, 50.4, 44.5, 18.7, 11.6, 10.1; HRMS for C33H41F3N3O2.PF6, m/z calculated 568.3145 [M]+, found 568.3147 [M]+.

[0197] 9-(4-시아노페닐)-3,6-비스(디에틸아미노)-1,8-디메톡시-10-프로필-9,10-디히드로아크리딘-9-일륨 헥사플루오로포스페이트(9-(4-cyanophenyl)-3,6-bis(diethylamino)-1,8-dimethoxy-10-propyl-9,10-dihydroacridin-9-ylium hexafluorophosphate)(5b)의 합성

[0198] 이 반응에 화합물 4b 0.675g(1mmol), 프로필아민 0.66mL(8mmol) 및 아세토니트릴을 첨가하였다.

[0199] 수율 78%, 0.522 g; mp:240-242 ℃; 1H NMR (600 MHz, CDCl3) δ 7.59 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.18 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.15 (s, 2H), 6.00 (s, 2H), 4.35 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 3.52 (q, J = 8.4 Hz, 8H), 3.25 (s, 6H), 2.00 (dt, J = 7.8 Hz, 2.4 Hz, 2H), 1.25 (t, J = 8.4 Hz, 12H), 1.20 (t, J = 8.4 Hz, 3H); 13C NMR (151 MHz, CDCl3) δ 159.8, 153.1, 148.5, 147.2, 142.6, 129.3, 126.2, 118.2, 108.4, 107.8, 92.0, 86.2, 54.6, 50.5, 44.5, 18.6, 11.6, 10.1; HRMS for C33H41N4O2.PF6, m/z calculated 525.3224 [M]+, found 525.3222 [M]+.

[0200] 3,6-비스(디에틸아미노)-1,8-디메톡시-9-페닐-10-프로필-9,10-디히드로아크리딘-9-일륨 헥사플루오로포스페이트(3,6-bis(diethylamino)-1,8-dimethoxy-9-phenyl-10-propyl-9,10-dihydroacridin-9-ylium hexafluorophosphate)(5c)의 합성

[0201] 이 반응에 화합물 4c 0.65g(1mmol), 프로필아민 0.66mL(8mmol) 및 아세토니트릴을 첨가하였다.

[0202] 수율 70%, 0.451 g; mp:242-246 ℃; 1H NMR (600 MHz, CD3CN) δ 7.39 (t, J = 8.4 Hz, 1H), 7.36 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.11 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.25 (s, 2H), 6.20 (s, 2H), 4.43 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 3.63 (q, J = 8.4 Hz, 8H), 3.32 (s, 6H), 2.04 (dt, J = 7.8 Hz, 2.4 Hz, 2H), 1.29 (t, J = 8.4 Hz, 12H), 1.25 (t, J = 8.4 Hz, 3H); 13C NMR (151 MHz, CD3CN) δ 162.6, 155.1, 153.7, 144.8, 143.9, 127.3, 127.2, 126.8, 110.5, 94.5, 87.8, 56.7, 52.1, 46.1, 20.4, 12.9, 11.4; HRMS for C32H42N3O2.PF6, m/z calculated

500.3272 [M]+, found 500.3297 [M]+.

[0203] 9-(4-(tert-부틸)페닐)-3,6-비스(디에틸아미노)-1,8-디메톡시-10-프로필-9,10-디히드로아크리딘-9-일륨 헥사플루오로포스페이트(9-(4-(tert-butyl)phenyl)-3,6-bis(diethylamino)-1,8-dimethoxy-10-propyl-9,10-dihydroacridin-9-ylium hexafluorophosphate)(5d)의 합성

[0204] 이 반응에 화합물 4d 0.706g(1mmol), 프로필아민 0.66mL(8mmol) 및 아세토니트릴을 첨가하였다.

[0205] 수율 72%, 0.504 g; mp:242-244 ℃; 1H NMR (600 MHz, CD3CN) δ 7.39 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.00 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 6.23 (s, 2H), 6.18 (s, 2H), 4.41 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 3.63 (q, J = 8.4 Hz, 8H), 3.30 (s, 6H), 2.04 (dt, J = 7.8 Hz, 2.4 Hz, 2H), 1.29 (t, J = 8.4 Hz, 12H), 1.25 (t, J = 8.4 Hz, 3H); 13C NMR (151 MHz, CD3CN) δ 162.7, 155.1, 154.2, 149.9, 144.8, 140.9, 126.9, 124.1, 110.7, 94.5, 87.8, 56.7, 52.1, 46.1, 35.2, 31.8, 20.4, 13.0, 11.4; HRMS for C36H50N3O2.PF6, m/z calculated 556.3898 [M]+, found 556.3900 [M]+.

[0206] 3,6-비스(디에틸아미노)-1,8-디메톡시-10-프로필-9-(2,4,6-트리메톡시페닐)-9,10-디히드로아크리딘-9-일륨 헥사플루오로포스페이트(3,6-bis(diethylamino)-1,8-dimethoxy-10-propyl-9-(2,4,6-trimethoxyphenyl)-9,10-dihydroacridin-9-ylium hexafluorophosphate)(5e)의 합성

[0207] 이 반응에 화합물 4e 0.74g(1mmol), 프로필아민 0.66mL(8mmol) 및 아세토니트릴을 첨가하였다.

[0208] 수율 68%, 0.499 g; mp:204-208 ℃; 1H NMR (600 MHz, CD3CN) δ 6.31 (s, 2H), 6.24 (s, 4H), 4.42 (q, J = 7.8 Hz, 2H), 3.91 (s, 3H), 3.64 (q, J = 8.4 Hz, 8H), 3.59 (s, 6H), 3.49 (s, 6H), 2.07 (dt, J = 7.8 Hz, 2.4 Hz, 2H), 1.30 (t, J = 8.4 Hz, 12H), 1.25 (t, J = 8.4 Hz, 3H); 13C NMR (151 MHz, CD3CN) δ 163.0, 161.9, 157.5, 154.7, 148.9, 144.8, 114.1, 111.3, 94.3, 91.4, 87.9, 57.2, 56.6, 56.2, 52.4, 46.0, 20.4, 13.0, 11.4; HRMS for C35H48N3O5.PF6, m/z calculated 590.3588 [M]+, found 590.3606 [M]+.

[0209] 합성

[0210] 트리아릴메틸륨 화합물의 합성은 상기 반응식과 같이 수행하였다. 초기에 1,3,5-트리메톡시 벤젠과 상이한 벤조산의 에틸 에스테르(2a-e) 사이에 친핵성 치환 반응을 수행하여 트리아릴메틸륨 중간체를 얻었다. 광물리적 특성에 미치는 영향을 고려하여 전자 끌기 그룹으로 에틸 4-(트리플루오로메틸)벤조에이트(2a), 에틸 4-시아노벤조에이트(2b), 중성 그룹으로 에틸 벤조에이트(2c) 및 공여 그룹으로 에틸4-(tert-부틸)벤조에이트(2d), 에틸 2,4,6-트리메톡시벤조에이트(2e)와 같은 전자 공여 및 전자 끌기 용량을 기반으로 다른 벤조에이트를 고려하였다. 이들 중간체를 헥사플루오로 인산으로 처리하여 각각의 트리아릴메틸륨 헥사플루오로포스페이트 생성물(3a-e)을 얻었다. 반대 이온은 또한 테트라플루오로보레이트로 형성할 수 있다. 화합물을 정량적 수율로 얻었다. 99% 순도의 화합물이 필요한 경우 연속적인 재결정으로 인해 수율이 65%로 감소하였다.

[0211] 또한, 화합물 3a-e를 디에틸아민으로 친핵성 치환 반응시켜 화합물 4a-e를 합성하였다. 상기 합성 반응은 실온에서 수행하였다. 상기 반응 온도에서는 메톡시기의 친핵성 치환이 오르쏘 위치가 아닌 파라 위치에서만 발생하였다. 오르쏘 위치에서의 치환을 위해서는 고온 및 더 많은 당량의 디에틸아민이 필요하다. 그러나 전자를 주는 그룹과 끄는 그룹은 우회하여, 세 번째 방향족 고리에서 친핵성 치환 반응이 일어났다.

[0212] 이후, 화합물 4a-e를 사용하여 아크리디늄 화합물을 합성하였다. 60 ℃에서 트리아릴메틸륨 화합물의 오르쏘 메톡시 그룹을 프로필아민으로 친핵성 치환하면 아크리디늄 화합물(5a-e)을 합성할 수 있다. 상기 반응 단계에서 고리 폐쇄가 일어나고 질소 원자가 두 개의 페닐 그룹을 연결하여 단단한 아크리디늄 골격을 만든다. 상기 합성 반응에서 화합물 5e에 대한 부분적인 고리 폐쇄를 확인하였다. 상기 고리 폐쇄는, 반응 온도에서 양쪽 또는 세 면이 아닌 한 면에서만 고리 폐쇄가 나타났다. 완전한 고리 폐쇄에는 과량의 1차 아민과 촉매를 사용한 추가 반응 열을 필요로 한다. 환류 온도를 높이기 위해 벤조산을 첨가하였다. triangulene 분자에서는 중심 carbenium 이온이 hexafluorophosphate 음이온이나 tetrafluoroborate anion과 배위할 때 강렬한 색을 보였다. 반면, 중심 카르베늄 이온이 히드록실기 또는 메틸기와 배위될 때 무색 생성물이 얻어졌다.

[0213] 광물리적 성질

[0214] 첫째, 아크리디늄 (5a-e) 화합물의 흡수 연구를 위해 극성을 기반으로 다양한 용매를 이용하였다. 용매에는 비극성 헵탄, 톨루엔, 1,4-디옥산과 같은 중간 극성 폐쇄 에테르, 염소화 디클로로메탄(DCM), 극성 비양성자성 디메틸 설폭사이드(DMSO), 아세토니트릴(MeCN) 및 극성 양성자성 에틸 알코올(EtOH), 물을 이용하였다. 용매에서의 화합물 5의 흡수 스펙트럼은 도 12과 같다. 본 발명의 화합물은 매우 높은 몰 감쇠 계수(ε)를 나타낸다. 대

부분의 아크리디늄 및 로다민 분자는 다른 용매보다 에탄올에서 최대 몰 흡광 계수를 나타낸다. 그러나 에탄올보다 디클로로메탄에서 더 많은 몰 감쇠계수를 나타내어 알려진 바와 다른 양상을 보였다. 종래 유사한 연구에서 화합물 6과 구조적으로 동일한 로사민이 에탄올보다 디클로로메탄에서 더 큰 몰 감쇠 계수를 나타냈다고 보고되어 있다. 극성이 증가함에 따라 일반적인 적색편이 경향은 관찰되지 않았다. 다른 용매보다 더 높은 에너지 또는 더 낮은 파장 영역에서 디클로로메탄, 아세토니트릴 및 에탄올에서 화합물의 최대 흡수를 관찰했다. 더 낮은 파장에서 이러한 최대 흡수는 다른 용매보다 상기 용매에 대한 용해도가 더 높기 때문일 수 있다. 화합물 5a의 경우 DMSO 용매에서 약간의 적색 편이가 관찰되었다.

[0215] 470 nm에서 숄더 피크가 모든 화합물의 용매에서 관찰되었는데, 이는 단단한 이온 쌍에 기인하는 것이다. 그리고 ~500 nm와 ~550 nm 부근의 피크는 자유 용매화 이온 쌍에 기인하는 것이다. 이러한 현상은 크리스탈 바이올렛 염료인 톨루엔과 벤젠 및 D3-대칭 트리(아미노-아릴)메탄에서 에틸 바이올렛의 흡수 스펙트럼에서도 관찰되었다. 이 세그먼트는 낮은 대칭성을 가진 가까운 이온 쌍의 형성에 기인하여 여기 상태의 소산이 해제된다. 흡수 특성은 아크리딘 오렌지와 비교하였다. 아크리디늄 기반 오렌지 화합물 5a-e는 다음과 같은 특징을 보였다. 대부분의 용매에서 아크리딘 오렌지보다 우수한 몰 흡수율을 나타냈다. 화합물 5의 이러한 높은 몰 감쇠 계수는 가시성이 높은 염료에 이상적이다.

[0216] 또한, 다른 용매에서 10^{-5}M 농도의 용액으로 제조하고, 화합물 5에 대해 방출 연구를 수행하였다. 흡수 스펙트럼에서와 같이 최대 방출에서 유사한 경향을 나타냈다. 디클로로메탄, 에탄올 및 아세토니트릴과 같은 용매는 다른 용매보다 낮은 파장 영역에서 최대 방출이 나타났다. 더 낮은 파장에서 이러한 방출은 이러한 용매에서 더 많은 용해도에 기인한 것이다. 다른 용매에 대한 용해도가 낮기 때문에 이러한 화합물은 응집체로 변하여 더 높은 파장에서 최대 흡수 및 방출을 나타낼 것으로 예상된다. 전자를 끄는 부분이 도입되면 일반적으로 형광이 감소하고 전자 공여 부분이 제공되면 형광이 향상된다. 유사한 효과를 관찰했는데, 전자를 빼는 부분을 포함하는 부분(5a-b)에 대해 형광이 적고 전자 공여 화합물 5e에 대해 형광이 더 많다. 대조적으로, 화합물 5c-d에 대해 약한 형광을 관찰하였다. 5e와 같이 3개의 주변부로부터의 전자 공여 그룹을 갖는 화합물은 2개의 변두리에 공여 그룹을 갖는 화합물에서 방출되는 형광보다 적은 형광을 가지고 있음을 관찰하였다. 2개의 오르쏘 그룹의 존재는 3개의 그룹에 의해 생성된 형광보다 더 많은 형광을 보였다. 또한, 파라 위치에 공여 그룹이 없는 triangulenium 염료는 파라 위치 또는 주변부에 더 강한 공여 그룹을 가진 화합물보다 상대적으로 감소된 형광을 보였다. 화합물 5a-d에 대한 이러한 형광 감소는 트리페닐메탄 염료에서 관찰된 바와 같이 단일 여기 상태에서 비방사적으로 방출하는 페닐기의 연속 회전에 기인하는 것이다. 반면에, 화합물 5e의 두 개의 오르쏘 메톡시기는 AUPAO에 대해 이전에 관찰한 것처럼 회전을 제한하여 형광성을 증가시킨다. 따라서 형광이 증가하였다. 이 분자의 형광은 기대에 미치지 못하지만, 높은 가시성을 위한 몰 흡수율의 좋은 결과를 나타내, 다른 pH의 특성을 확인하였다. 다양한 용매에서 화합물 5의 방출 스펙트럼 및 특성은 도 13과 같다.

[0217] pH의 영향

[0218] 가시성이 높은 염색과 더불어, 다양한 날씨 및 상태 조건 등에 노출될 때 본 발명의 화합물을 사용할 때에 변화가 나타나는지를 확인하기 위해, 다양한 pH 조건에서의 특성을 확인하였다. 쉽게 접근할 수 있는 pH 버퍼를 이용하여, pH에 의한 영향을 확인하였다. 다양한 용매에서 피크와 유사한 숄더 피크를 관찰하였다. pH가 증가함에 따라 헥사플루오로포스페이트 반대 이온인 염기성 완충 이온의 용매화로 인한 약간의 파란색 이동을 나타났다(도 14). 거의 모든 화합물에서 몰 흡광 계수가 유사하고 높았다. 그러나 다른 pH에서의 방출은 미미하다. 로다민 분자는 고리 폐쇄로 인해 염기성 pH에서 무색이 되기 때문에 잘 알려져 있다. pH 변화에 따른 유의미한 색상 변화나 색상 소실은 관찰되지 않았다. 따라서 본 발명의 화합물은 다양한 pH 조건 하에서 색상 변화나 색상 소실이 나타나지 않음을 확인하였다.

[0219] 염색 응용

[0220] 본 발명의 화합물은 고체 상태에서 잘 보이며 높은 몰 흡수 계수를 가지고 있다. 이에, 가시성이 높은 직물 염색에 본 발명의 화합물을 적용할 수 있는지 여부에 대해 확인하였다. 모다크릴 섬유는 거칠고, 끈질긴 질감을 가진 특성으로, 염색 실험에 이용하였다. 무게가 300mg이고, 크기가 3cm x 3츠인 모다크릴 직물 10개를 이용하였다. 적절한 5% w/w의 아크리디늄(5a-e) 염료를 1:30의 액비로 상용 분산제에 분산시켰다. 그런 다음 모다크릴 섬유는 50 ℃, 90 ℃ 및 60 ℃의 수조 온도로 중성 pH에서 3 시간 동안 ACE 염색기를 이용하여 염색하였다. 먼저, 온도를 50℃로 60분간 설정하였다. 90℃까지 90분간 더 승온한 후, 60℃로 냉각하여 30분간 염색하였다. 염색 후 모다크릴 천을 분리하여 물로 여러 번 세척하였다. 직물은 습기를 제거하기 위해 그늘에서 건조하였다. 이후 염색된 샘플에 대해, 색도를 연구하였다.

[0221] CIE-LAB 시스템에서 L*은 색상의 명도를 나타낸다. 범위는 0에서 100까지이다. L* 값이 크면 반사율이나 백색도가 높고 흡광도 또는 흑색도가 적음을 의미한다. 그리고 L* 값이 작으면 빛을 덜 반사하고 입사광을 더 많이 흡수하므로 색상이 어둡거나 더 회색 음영임을 나타낸다. *는 적색 값을 나타낸다. 이 값의 범위는 +127에서 -127이다. 양수 값은 적색을 나타내고 음수 값은 녹색을 나타낸다. 이에 따라 황색도 값은 b*로 표시된다. 이 값의 범위는 +127에서 -127 사이이다. 양수 값은 황색을 나타내고 음수 값은 청색을 나타낸다. 색상의 채도는 C*로 표시된다. C* 값이 높으면(중앙 L축에서 멀수록) 이미지나 색점이 더 밝고 선명하게 나타나며, C* 값이 낮으면(중앙 L축에 가까울수록) 색상 점이 더 흐릿하거나 옅어질 것이다. Hue는 h로 표시되며 색조를 나타낸다. 좌표 L*, a*, b*, C*, h는 도 15C-D와 같다.

[0222] 염색 후 색좌표를 측정하였다. 색좌표 데이터에서 모든 주황색 염색 직물(5a-e)은 밝은 명도 값 L*(52.91-76.92)을 보인 반면, AO의 빛 반사는 더 적었다(38.96). 즉, 5a-e 염색 직물은 입사되는 빛의 약 2/3를 반사하고 AO 염색 직물은 1/3을 반사함을 의미한다. 염색된 직물은 흑색도(흡광도)가 적고 백색도(반사율)가 높았다. 일반적으로 주황색의 경우 노란색과 빨간색의 정도는 양의 영역에서 비례적으로 나타나며 색조는 30-60의 범위에 있어야 한다. 주황색으로 염색된 직물 5a-e의 경우 주황색 색조의 직물을 나타내는 색조(h)가 30에서 60 사이인 양의 영역에서 적색도 a*와 황색도 b* 값을 관찰하였다. 또한 상기 화합물은 우수한 포화 C* 값(5c: 60.28)을 보인 반면, AO는 낮은 채도 및 밝기(36.02)를 나타냈다.

[0223] 또한, 본 발명의 화합물은 우수한 색강도(K/S)(2.90-7.30)를 나타냈다. 염색된 직물의 반사율과 방출을 측정하였다(도 15A). 상기 염색된 직물은 우수한 반사율 및 방출을 나타냈다. 합성된 화합물은 높은 채도 및 우수한 밝기를 나타냈. 상기와 같은 특성은 염료와 기질의 특성 때문이다. 염료는 양이온성이며, 모다크릴 섬유는 음이온성 결합 부위를 가지고 있어 효율적인 결합이 가능하다.

[0224] 내광성 연구

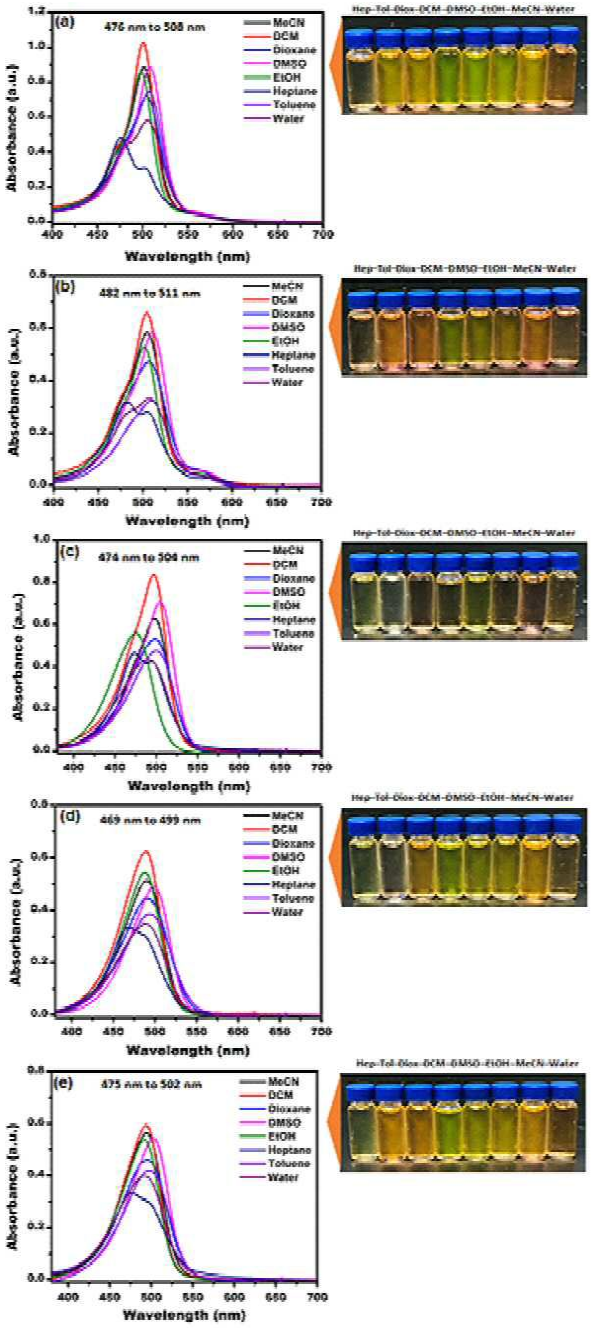
[0225] 형광 및 염색 연구에서의 우수한 효과를 기반으로 하여, 추가적으로 상업적으로 이용 가능한 아크리딘 오렌지 및 로다민 B와 내광성에 대한 비교 실험을 진행하였다. 내광성 실험을 위해, 본 발명의 화합물 5e 화합물 6d-e를 선정하였다.

[0226] 구체적으로, 화합물 5e, 6d-e, AO 및 RhB를 용해한 10^{-5}M의 에탄올 용액 준비하였다. 상기 샘플을 30분 간격으로 강제로 UV 광에 노출하고, 흡광도 및 형광 강도를 측정하였다. 유리는 UV 영역에서 에너지를 흡수하는 것으로 잘 알려진 반면 석영은 전체 UV 광을 완전히 투과시키기 때문에 유리 바이알 대신 석영 큐벳을 이용하였다. AO는 90분 만에 완전히 분해되었다. 반면에 화합물 5e는 완전히 분해되는 데 180분이 걸렸다(도 16 및 17). 유사하게, RhB는 90분 내에 완전히 분해된 반면, 화합물 6d 및 6e는 각각 180분 및 120분 내에 분해되었다(그림 6 및 8). 방출 스펙트럼도 측정한 결과 유사한 결과가 관찰되었다. 이는 화합물 5e 및 6-de가 아크리딘 오렌지 및 로다민 B에 비해 개선된 내광성을 갖는다는 것을 의미한다. 상기 특징에 의해, 본 발명의 화합물은 가시성이 높은 경고판, 안전 장비, 내광성이 개선된 보호복의 염색에 이용될 수 있다.

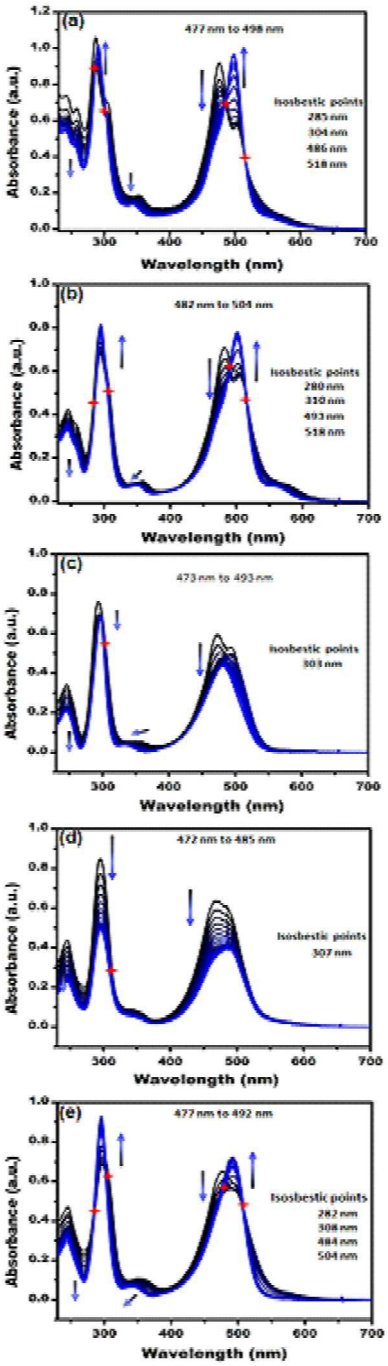
[0227] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

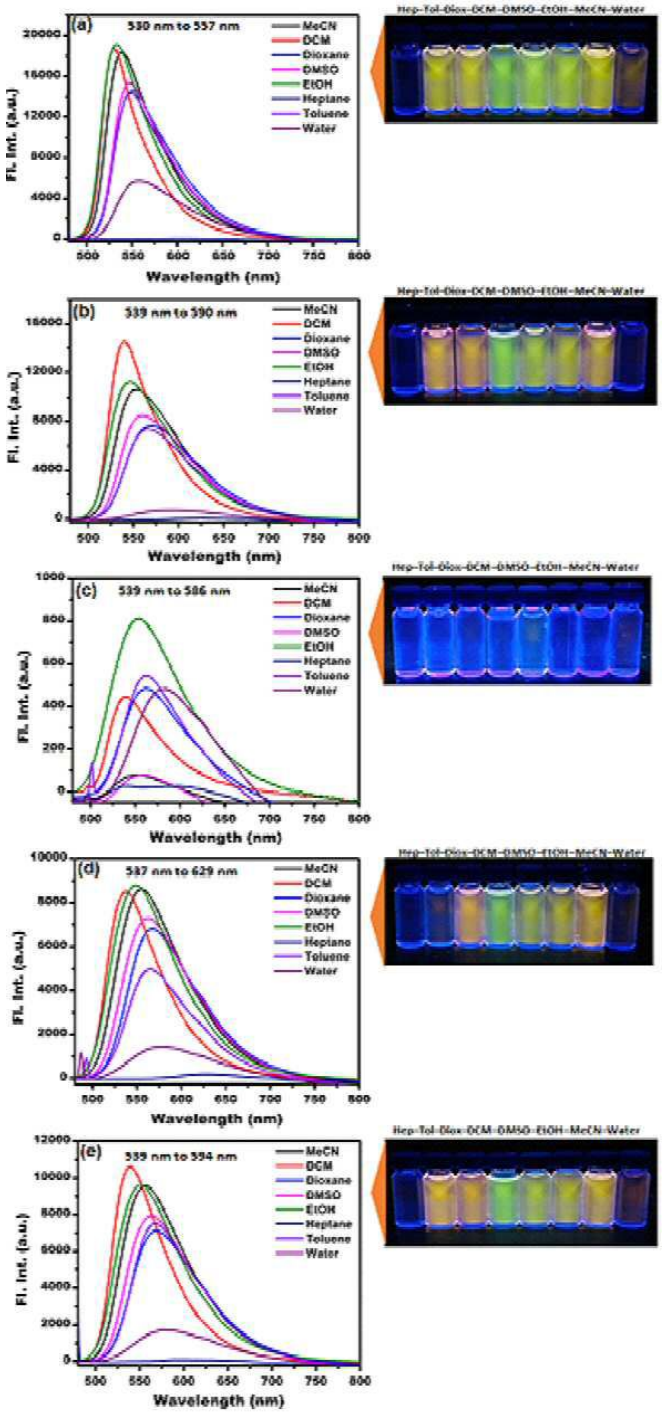
도면1


(a)
476 nm to 508 nm
(b)
482 nm to 511 nm
(c)
474 nm to 504 nm
(d)
469 nm to 499 nm
(e)
475 nm to 502 nm
MeCN
DCM
Dioxane
DMSO
EtOH
Heptane
Toluene
Water
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
Hep-Tol-Diox-DCM-DMSO-EtOH-MeCN-Water

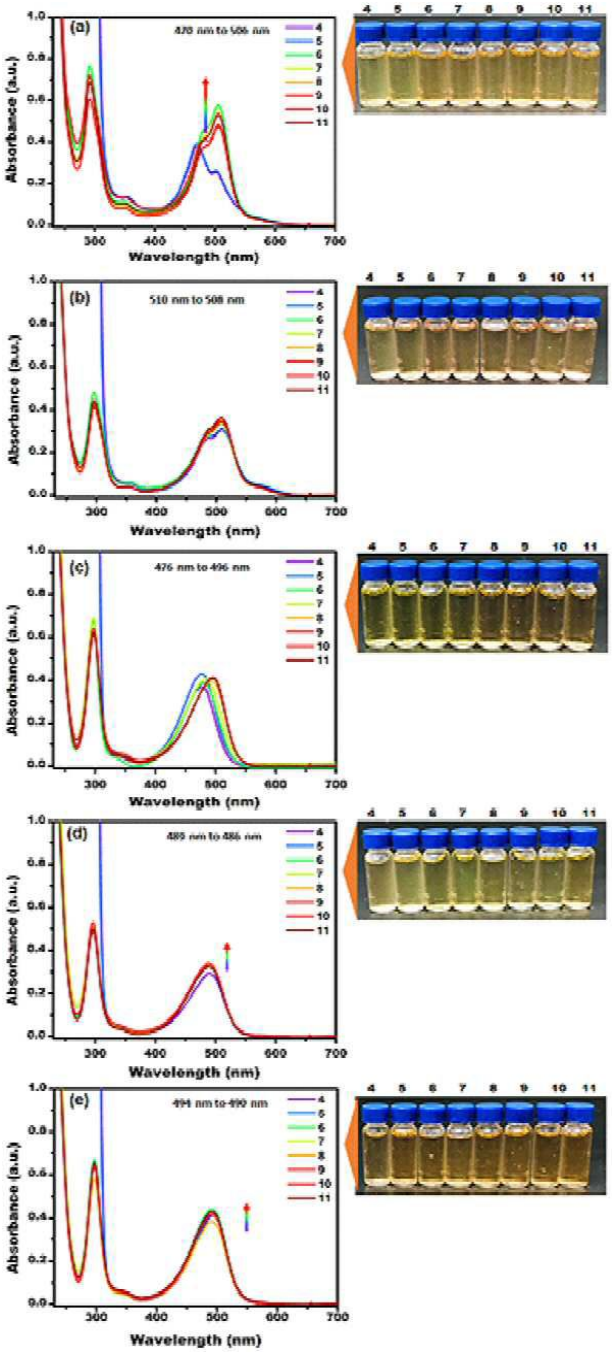
도면2


(a)
477 nm to 498 nm
Isosbestic points
285 nm
304 nm
486 nm
518 nm
(b)
482 nm to 504 nm
Isosbestic points
280 nm
310 nm
493 nm
518 nm
(c)
473 nm to 493 nm
Isosbestic points
303 nm
(d)
472 nm to 485 nm
Isosbestic points
307 nm
(e)
477 nm to 492 nm
Isosbestic points
282 nm
308 nm
484 nm
504 nm
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)

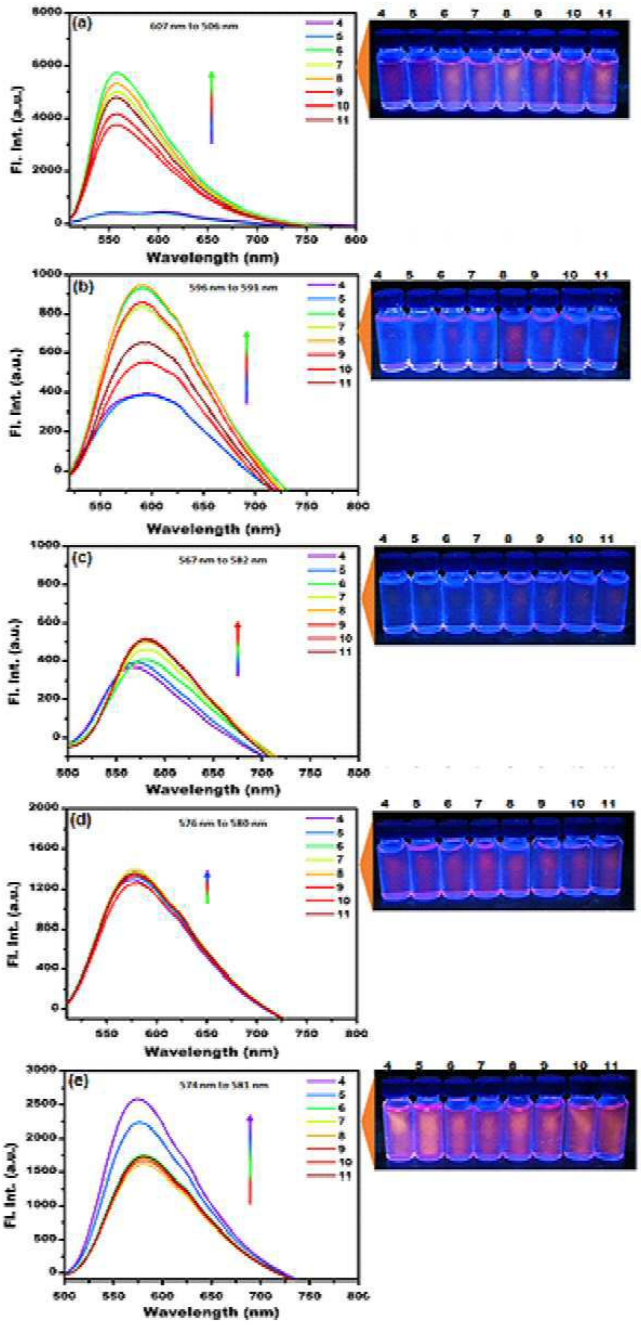
도면3


(a)
530 nm to 557 nm
(b)
539 nm to 590 nm
(c)
539 nm to 586 nm
(d)
587 nm to 629 nm
(e)
539 nm to 594 nm
MeCN
DCM
Dioxane
DMSO
EtOH
Heptane
Toluene
Water
Fl. Int. (a.u.)
Wavelength (nm)
Hep-Tol-Diox-DCM-DMSO-EtOH-MeCN-Water

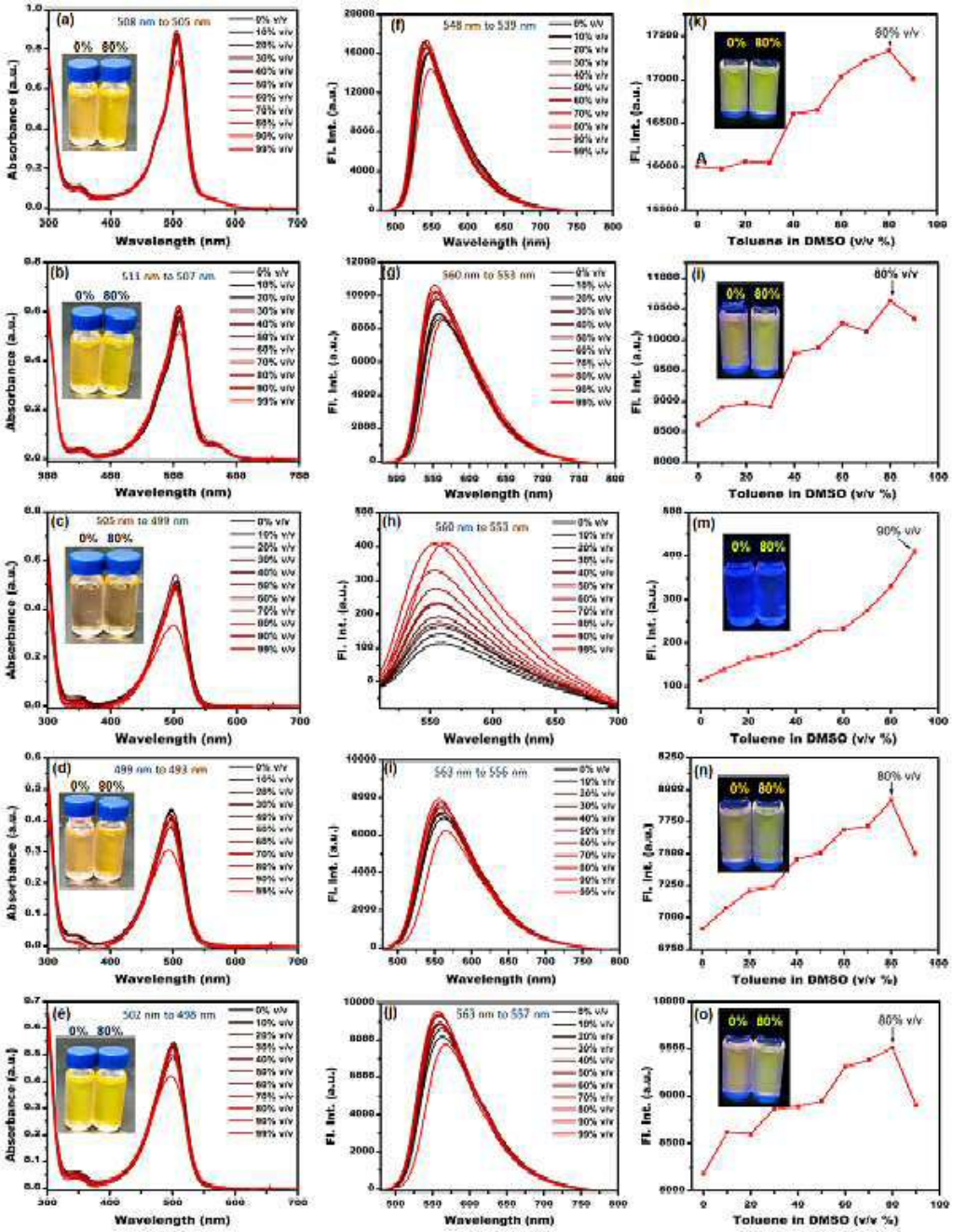
도면4


(a)
470 nm to 486 nm
(b)
510 nm to 508 nm
(c)
476 nm to 496 nm
(d)
486 nm to 486 nm
(e)
494 nm to 499 nm
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
4 5 6 7 8 9 10 11

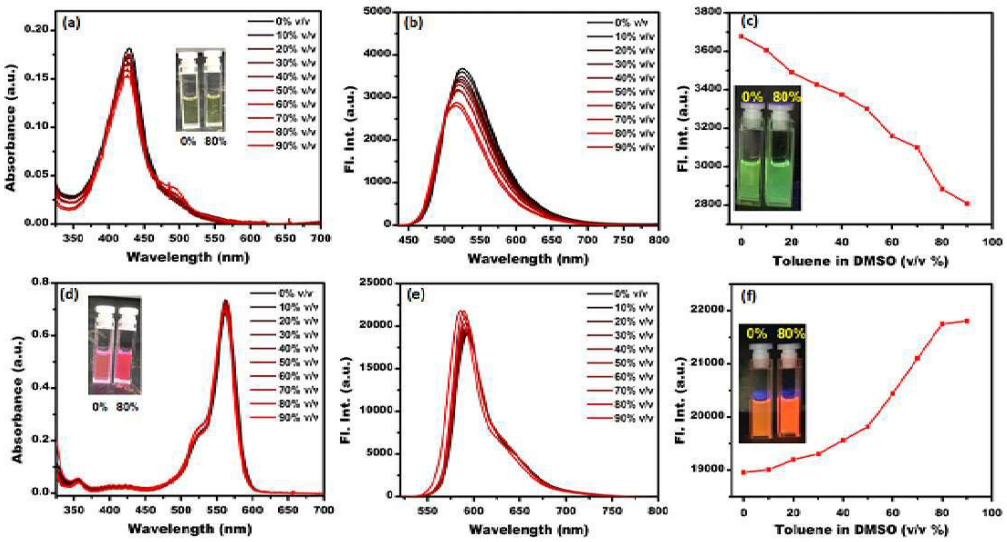
도면5


(a)
607 nm to 506 nm
(b)
596 nm to 591 nm
(c)
567 nm to 562 nm
(d)
576 nm to 580 nm
(e)
574 nm to 581 nm
Fl. Int. (a.u.)
FL Int. (a.u.)
Wavelength (nm)
4 5 6 7 8 9 10 11

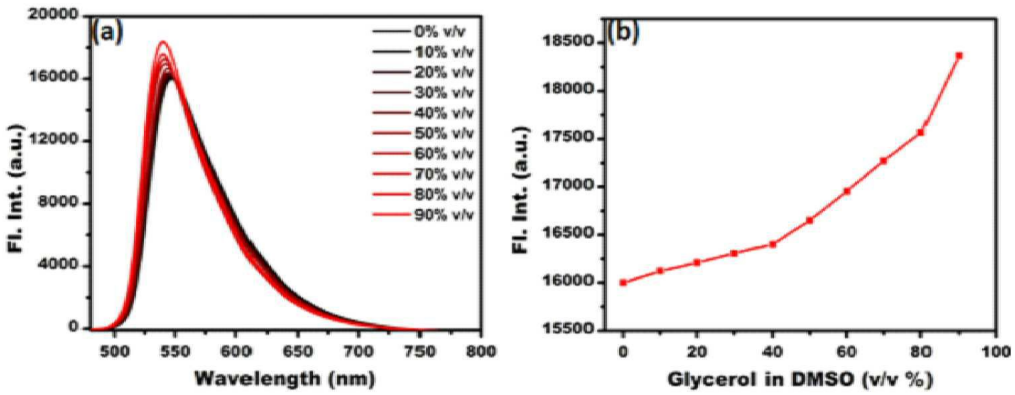
도면6


(a)
508 nm to 505 nm
0% 80%
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
(f)
548 nm to 539 nm
Fl. Int. (a.u.)
Wavelength (nm)
(k)
0% 80%
80% v/v
A
Fl. Int. (a.u.)
Toluene in DMSO (v/v %)
(b)
511 nm to 507 nm
0% 80%
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
(g)
560 nm to 553 nm
Fl. Int. (a.u.)
Wavelength (nm)
(i)
0% 80%
80% v/v
Fl. Int. (a.u.)
Toluene in DMSO (v/v %)
(c)
505 nm to 499 nm
0% 80%
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
(h)
560 nm to 553 nm
Fl. Int. (a.u.)
Wavelength (nm)
(m)
0% 80%
90% v/v
Fl. Int. (a.u.)
Toluene in DMSO (v/v %)
(d)
499 nm to 493 nm
0% 80%
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
(l)
563 nm to 556 nm
Fl. Int. (a.u.)
Wavelength (nm)
(n)
0% 80%
80% v/v
Fl. Int. (a.u.)
Toluene in DMSO (v/v %)
(e)
502 nm to 496 nm
0% 80%
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
(j)
563 nm to 557 nm
Fl. Int. (a.u.)
Wavelength (nm)
(o)
0% 80%
80% v/v
Fl. Int. (a.u.)
Toluene in DMSO (v/v %)

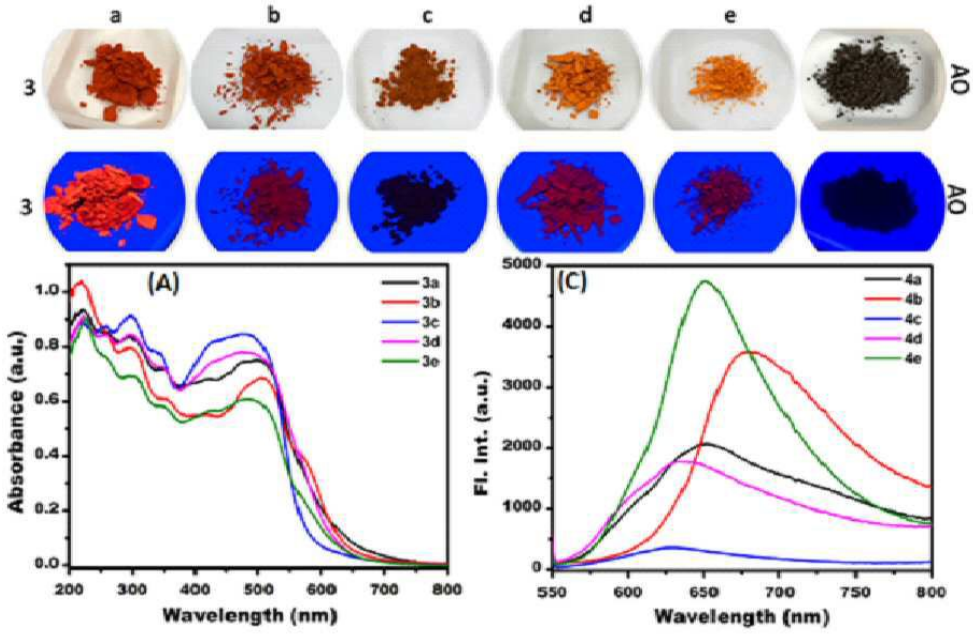
도면7


(a)
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
0% 80%
(b)
Fl. Int. (a.u.)
Wavelength (nm)
(c)
Fl. Int. (a.u.)
Toluene in DMSO (v/v %)
0% 80%
(d)
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
0% 80%
(e)
Fl. Int. (a.u.)
Wavelength (nm)
(f)
Fl. Int. (a.u.)
Toluene in DMSO (v/v %)
0% 80%
0% v/v
10% v/v
20% v/v
30% v/v
40% v/v
50% v/v
60% v/v
70% v/v
80% v/v
90% v/v

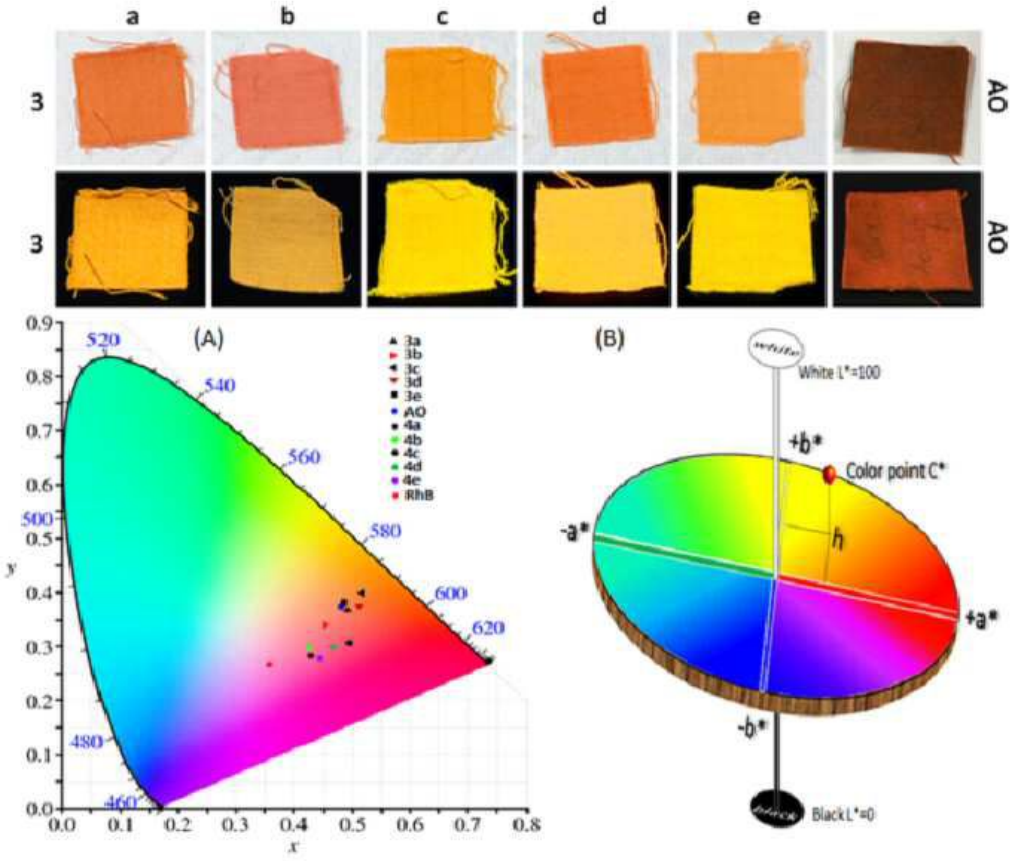
도면8


(a)
Fl. Int. (a.u.)
Wavelength (nm)
0% v/v
10% v/v
20% v/v
30% v/v
40% v/v
50% v/v
60% v/v
70% v/v
80% v/v
90% v/v
(b)
Fl. Int. (a.u.)
Glycerol in DMSO (v/v %)

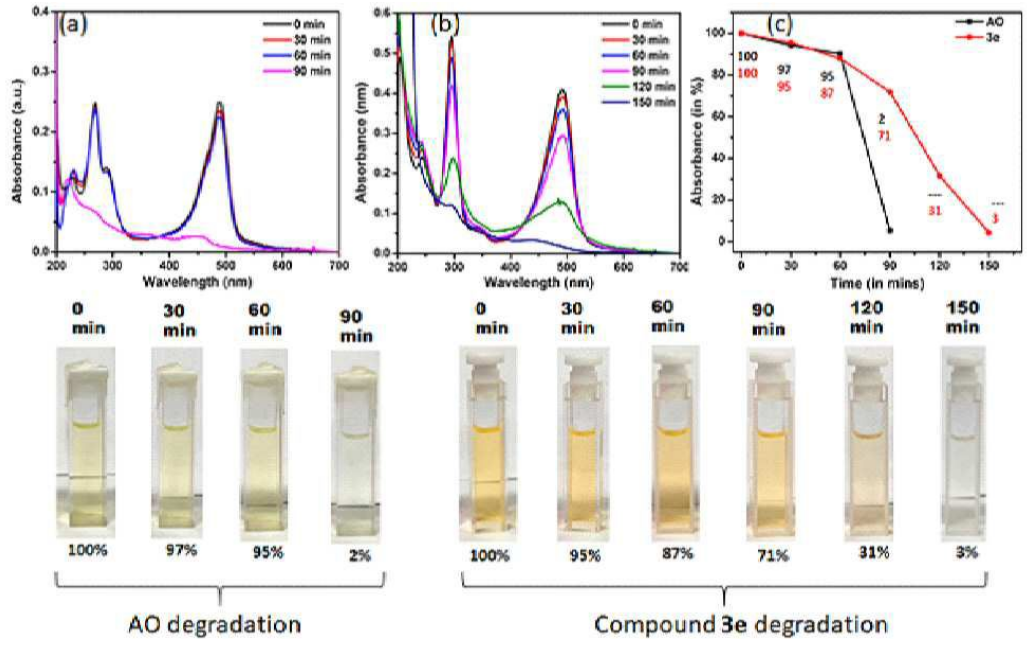
도면9


a
b
c
d
e
3
AO
3
AO
(A)
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
3a
3b
3c
3d
3e
(C)
Fl. Int. (a.u.)
Wavelength (nm)
4a
4b
4c
4d
4e

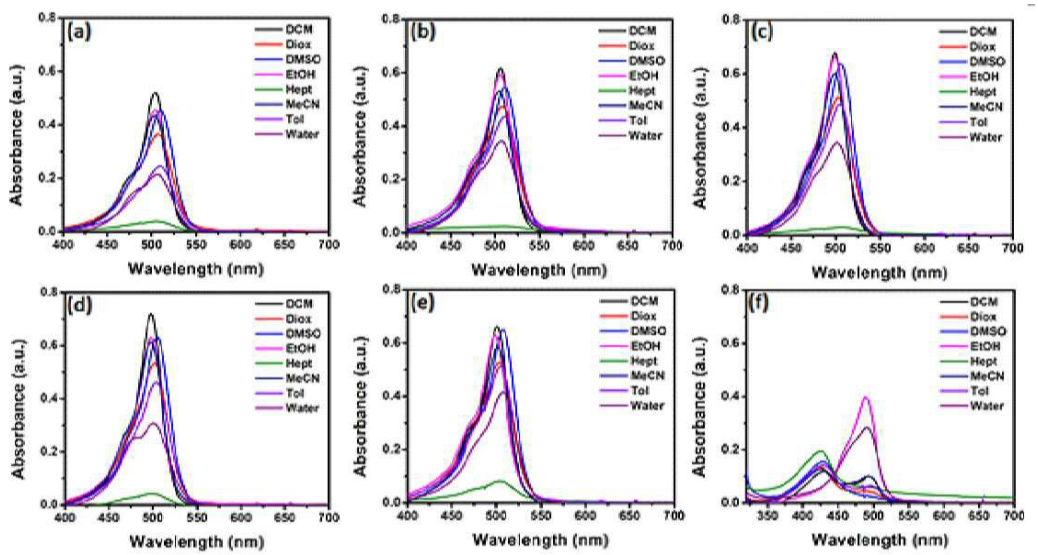
도면10


a
b
c
d
e
3
AO
3
AO
(A)
(B)
White L*=100
+b*
Color point C*
h
-a*
+a*
-b*
Black L*=0
3a
3b
3c
3d
3e
AO
4a
4b
4c
4d
4e
RhB
x
y

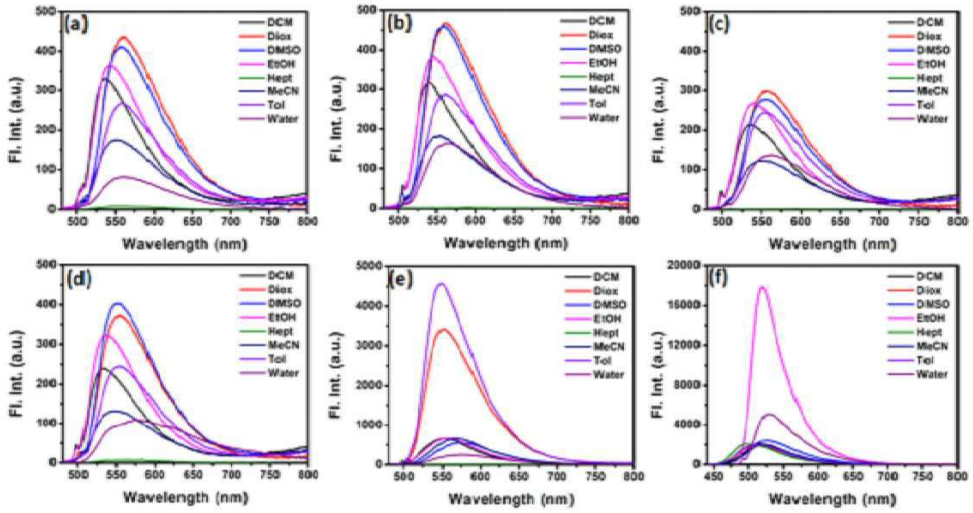
도면11


(a)
(b)
(c)
Absorbance (a.u.)
Absorbance (nm)
Absorbance (in %)
Wavelength (nm)
Time (in mins)
0 min
30 min
60 min
90 min
120 min
150 min
AO
3e
0 min
30 min
60 min
90 min
100%
97%
95%
2%
120 min
150 min
100%
95%
87%
71%
31%
3%
AO degradation
Compound 3e degradation

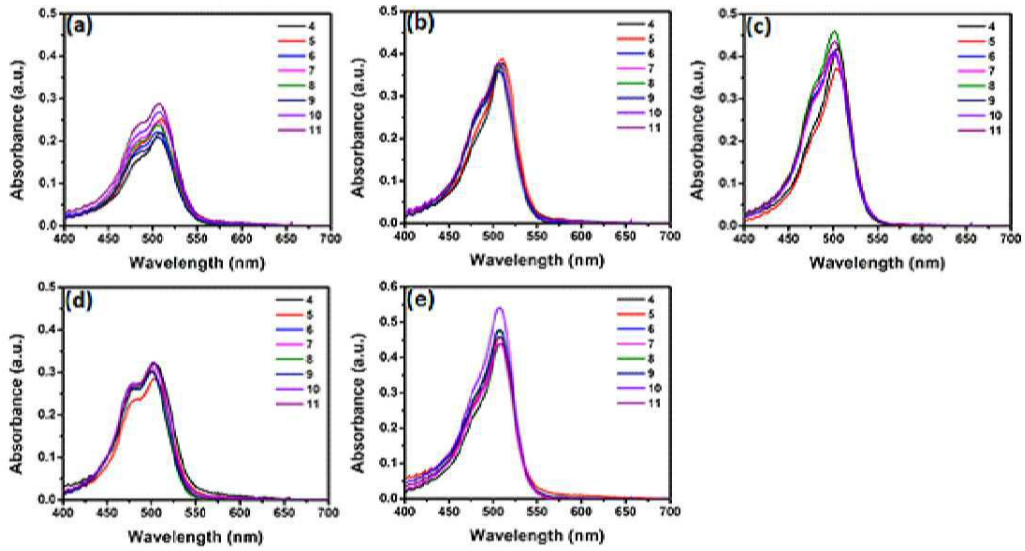
도면12


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
DCM
Diox
DMSO
EtOH
Hept
MeCN
Tol
Water
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)

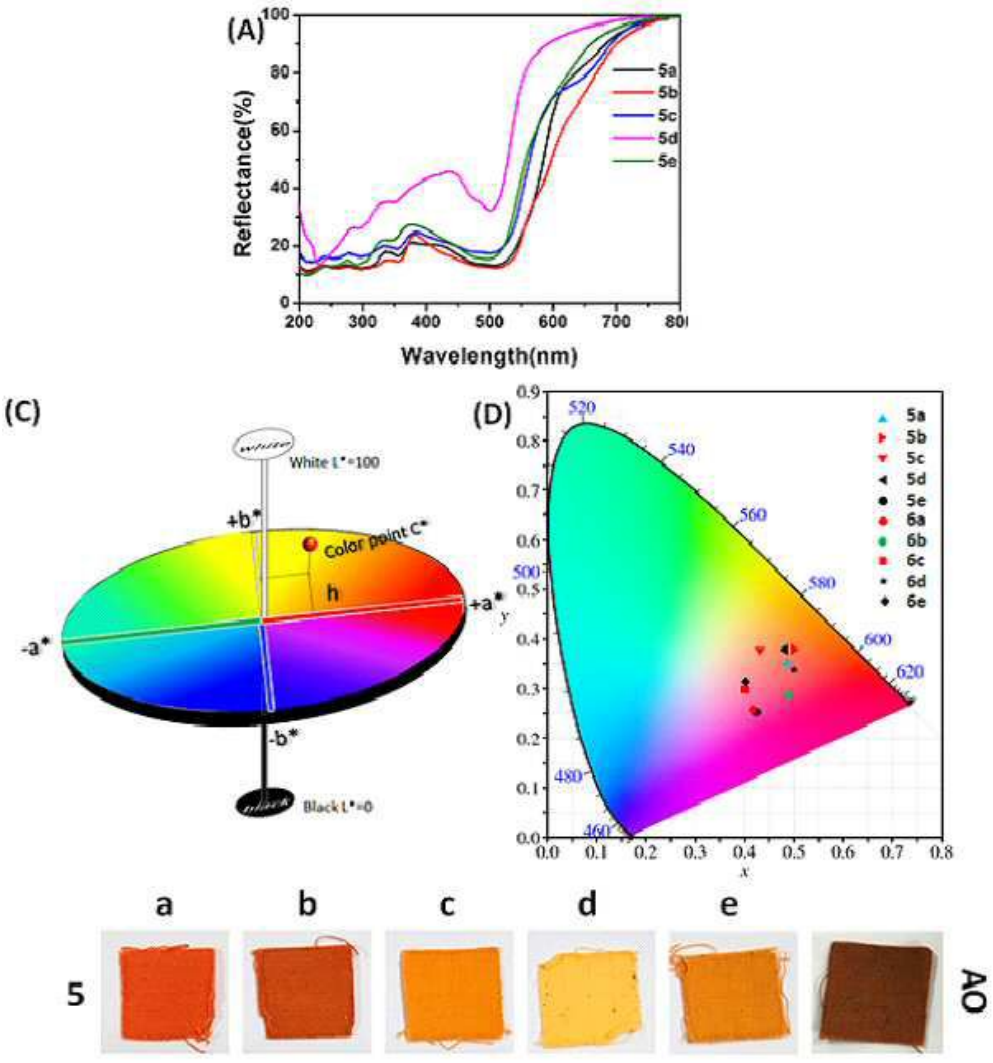
도면13


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
(f)
DCM
Diox
DMSO
EtOH
Hept
MeCN
Tol
Water
Fl. Int. (a.u.)
Wavelength (nm)

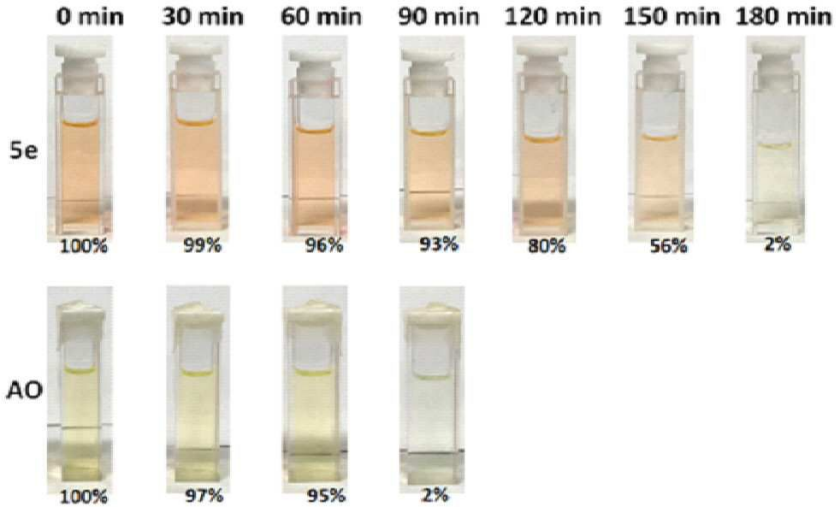
도면14


(a)
(b)
(c)
(d)
(e)
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
4
5
6
7
8
9
10
11

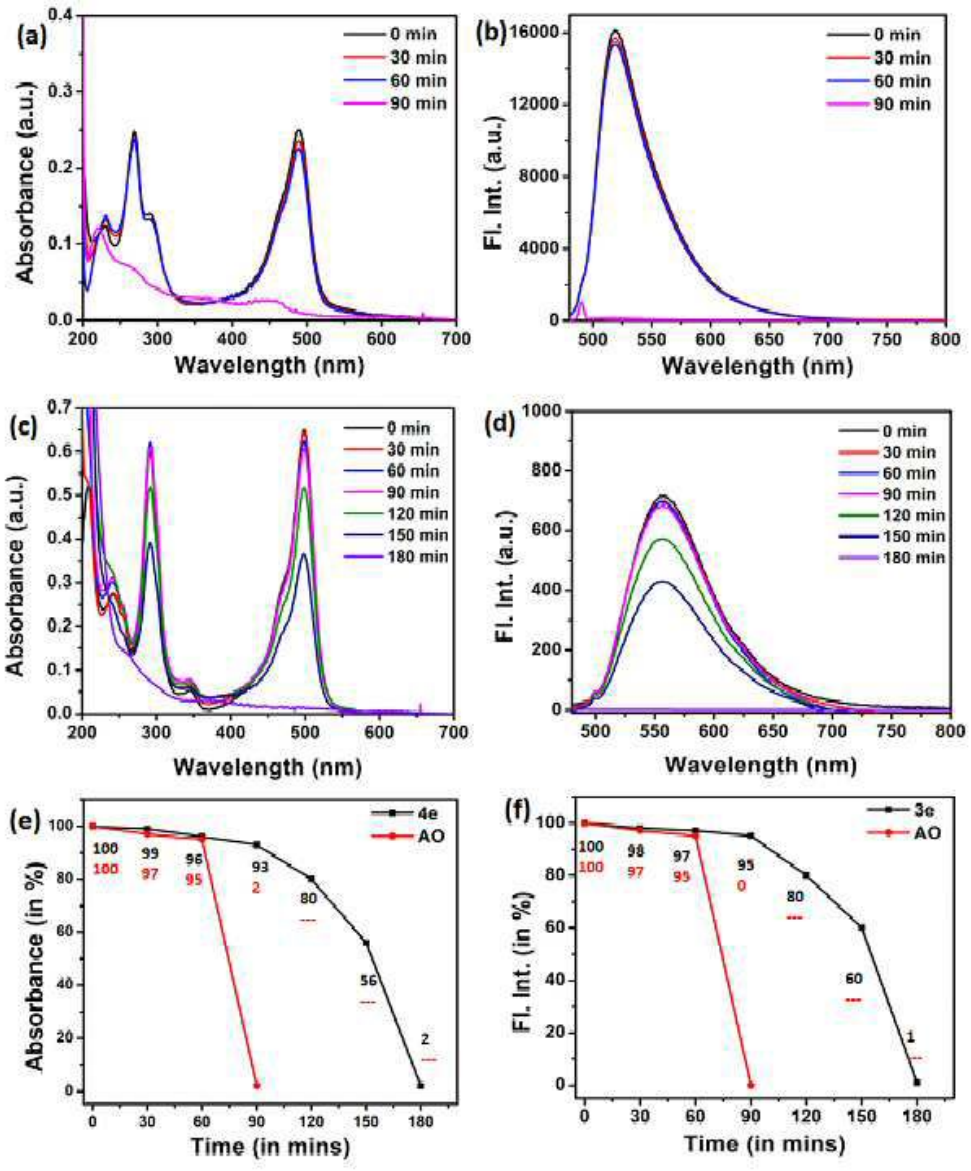
도면15


(A)
Reflectance(%)
Wavelength(nm)
5a
5b
5c
5d
5e
(C)
White L*=100
+b*
Color point C*
h
+a*
-a*
-b*
Black L*=0
(D)
6a
6b
6c
6d
6e
a
b
c
d
e
5
AO

도면16


0 min
30 min
60 min
90 min
120 min
150 min
180 min
5e
100%
99%
96%
93%
80%
56%
2%
AO
100%
97%
95%
2%

도면17


(a)
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
0 min
30 min
60 min
90 min
(b)
Fl. Int. (a.u.)
Wavelength (nm)
(c)
Absorbance (a.u.)
Wavelength (nm)
120 min
150 min
180 min
(d)
Fl. Int. (a.u.)
Wavelength (nm)
(e)
Absorbance (in %)
Time (in mins)
4e
AO
(f)
Fl. Int. (in %)
Time (in mins)
3e
AO