

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2016-0083662 (43) 공개일자 2016년07월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G01N 31/22 (2006.01) G01N 21/64 (2006.01) G01N 21/78 (2006.01) G01N 33/00 (2006.01)	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)	
(52) CPC특허분류 G01N 31/224 (2013.01) G01N 21/64 (2013.01)	(72) 발명자 손영아 대전광역시 유성구 지족로 343, 211동 2201호 (지족동, 반석마을2단지아파트) 황지용 대전광역시 동구 한밭대로1237번길 52, 1동 1405호 (용전동, 신동아아파트)	
(21) 출원번호 10-2015-0000029	(74) 대리인 특허법인 무한	
(22) 출원일자 2015년01월02일 심사청구일자 2015년01월02일		

전체 청구항 수 : 총 19 항

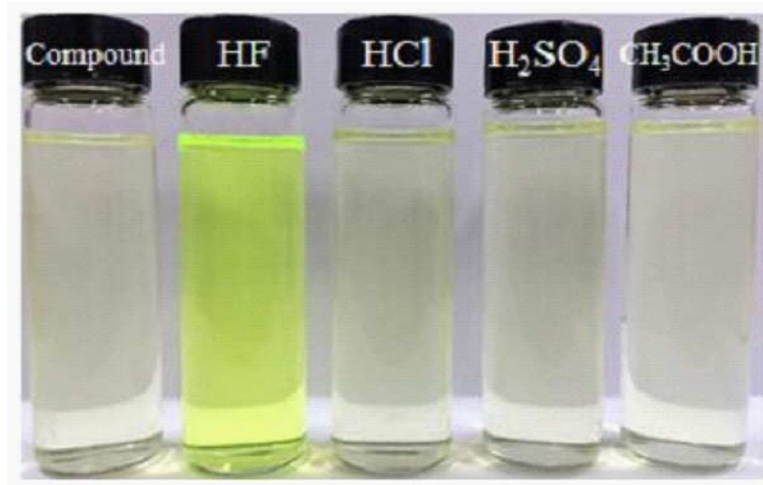
(54) 발명의 명칭 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물 및 이의 제조방법

(57) 요약

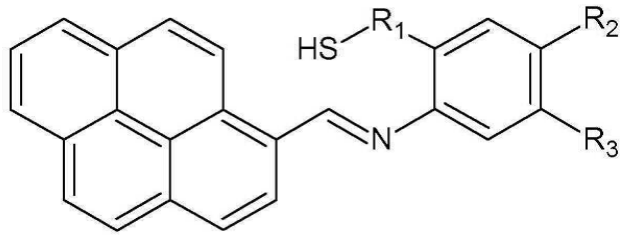
본 발명은 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 불소 이온 또는 이 둘의 검출 방법에 관한 것으로, 하기의 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출 방법에 관한 것이다.

(뒷면에 계속)

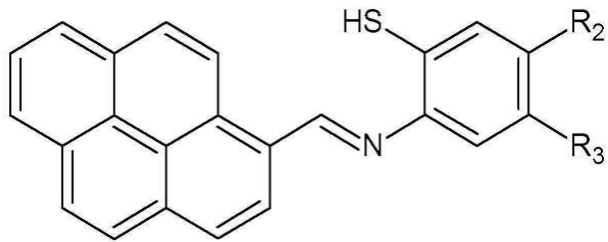
대표도 - 도2b



[화학식 1]



[화학식 2]



(여기서, R1 내지 R3는 청구항 1항에 기재한 바와 같다.)

(52) CPC특허분류

G01N 21/783 (2013.01)

G01N 33/0052 (2013.01)

G01N 33/0062 (2013.01)

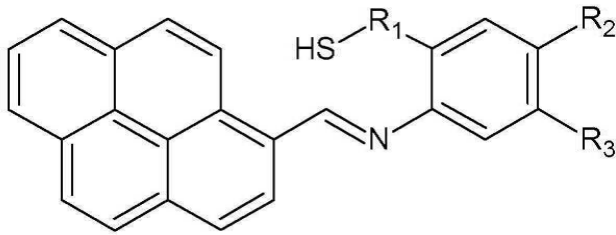
명세서

청구범위

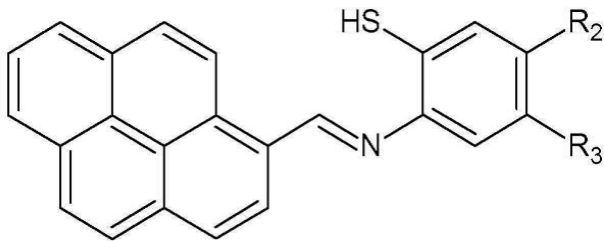
청구항 1

하기의 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물:

[화학식 1]



[화학식 2]



(여기서, R1은 C1-C2알킬이며, R2 및 R3는 각각, 수소, 직쇄 또는 분지쇄, 단환식 또는 다환식 C1-C14알킬; C2-C14알케닐; C6-C10아릴; 또는 C6-C10아릴-C1-C10알킬이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1에서, 상기 R1은, C1알킬이고,

상기 R2, 및 R3는, 수소인 것인, 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물.

청구항 3

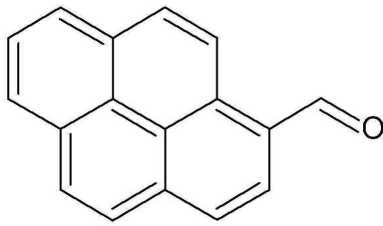
제1항에 있어서,

상기 화학식 2에서, 상기 R2 및 R3는, 수소인 것인, 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물.

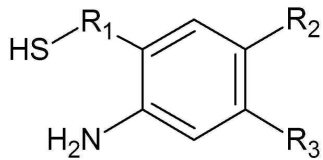
청구항 4

하기의 화학식 3의 화합물; 및 하기의 화학식 4 또는 화학식 5의 화합물이 반응하는 단계를 포함하는, 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물의 제조방법:

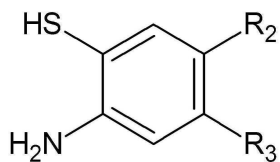
[화학식 3]



[화학식 4]



[화학식 5]



(여기서, R1은 C1-C2알킬이며, R2 및 R3는 동일하거나 또는 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄, 단환식 또는 다환식 C1-C14알킬; C2-C14알케닐; C6-C10아릴; 또는 C6-C10아릴-C1-C10알킬이다.)

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 반응하는 단계는, 80 ℃ 내지 120 ℃ 온도에서 이루어지는 것인, 제조방법.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 화학식 3의 화합물; 및 상기 화학식 4의 화합물 또는 상기 화학식 5의 화합물을 유기용매에 용해하는 단계를 더 포함하는 것인, 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 유기용매는, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, tert-부탄올 또는 이들의 혼합물인 것인, 제조방법.

청구항 8

제1항의 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물; 및 용매를 포함하는, 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 조성물.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 용매는, 디클로로메탄, 클로로포름, 아세토나이트릴, 또는 이들의 혼합물인 것인, 조성물.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 검출용 화합물은, 1×10^{-5} M(몰) 내지 1×10^{-2} M(몰)의 농도로 포함하는 것인, 조성물.

청구항 11

제1항의 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물, 또는 제8항의 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 조성물에 분석 시료를 접촉시키는 단계; 및

상기 접촉시키는 단계 이후에, 상기 화합물 또는 조성물의 광학적 변화를 관찰하는 단계를 포함하는,

불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 관찰하는 단계는, 상기 화합물 또는 조성물의 색변화, 또는 흡광도 또는 형광 강도의 변화를 관찰하는 것인, 검출 방법.

청구항 13

제1항의 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물, 또는 제8항의 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 조성물을 포함하는, 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화학센서.

청구항 14

제1항의 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물, 또는 제8항의 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 조성물을 포함하는, 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 키트.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 키트는, 흡광도 또는 형광 강도 측정기를 더 포함하는 것인, 키트.

청구항 16

제1항의 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물, 또는 제8항의 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 조

성물을 포함하는 제품.

청구항 17

제14항의 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 키트를 포함하는 제품.

청구항 18

제16항 또는 제17항에 있어서,

상기 제품은, 방진복, 보호복, 방역복, 방제복, 장갑, 마스크, 및 방독면 중1종 이상인 것인, 제품.

청구항 19

제1항의 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물, 또는 제8항의 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 조성물을 포함하는 감지장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물, 상기 화합물의 제조방법 및 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 화학, 생물학, 의학 및 환경 분야 등 많은 분야에서는 시험 용액에 함유되어 있는 다양한 이온의 농도를 신속 정확하게 분석할 필요가 있고, 이러한 분석에는 특정 이온에 대한 선택성이 있는 화학센서 물질들이 사용된다. 이러한 물질은, 특정 이온에 대한 상기 물질들의 전기, 저항 등의 전기적 성질이나, 색채, 형광 등의 광학적 성질의 변화를 측정하여 특정 이온의 분석에 적용될 수 있다.

[0003] 화학센서 물질 중 중금속 양/음이온 및 강산 등을 감지하는 물질의 개발은 산업적 환경 분야에서 이들의 잠재적인 적용 가능성 때문에 지난 수십 년간 많은 관심을 받아왔다. 센서물질의 색상이나 형광의 변화에 의한 양/음이온 및 강산의 감지는 그 감지 신호의 민감도를 개선하기 위한 연구가 진행되고 있으나, 현재 특정 강산을 선택적으로 감지하기 위한 센서물질은 강산이 가지는 특성으로 인하여 감지 및 검출에 한계가 있다.

[0004] 예를 들어, 산업용 원자재로서 석유 정제, 알루미늄과 우라늄을 비롯한 광물의 제련, 전자회로와 각종 화학물질의 제조 등에 사용되는, 불산은 수소와 불소(F)가 합쳐진 불화수소(HF)를 물에 녹인 액체를 말하는 것으로, 무색의 자극적 냄새가 나는 휘발성 액체이지만, 이러한 불산이 여러 산들과 혼합되거나 또는 혼합 가스에 존재할 경우에, 불산, 불소 이온 등을 선택적으로 감지 및 검출하는 것이 어렵고, 불산 유출에 대한 신속한 대응이 어려워 환경 및 산업적 피해가 발생하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

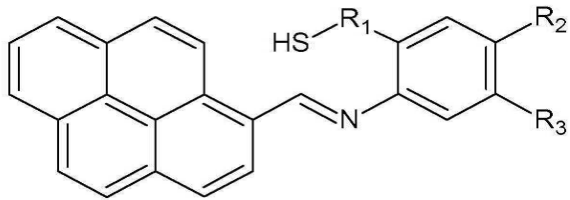
[0005] 본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 불산, 불소 이온 또는 이 둘을 선택적 및 정량적으로 검출할 수 있는 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물을 제공하는 것이다.

[0006] 또한, 본 발명은 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

- [0007] 또한, 본 발명은 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 조성물을 제공하는 것이다.
- [0008] 또한, 본 발명은 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출 방법을 제공하는 것이다.
- [0009] 또한, 본 발명은 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화학센서를 제공하는 것이다.
- [0010] 또한, 본 발명은 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 키트를 제공하는 것이다.
- [0011] 또한, 본 발명은 본 발명에 의한 화합물 또는 검출용 조성물을 포함하는 제품을 제공하는 것이다.
- [0012] 또한, 본 발명은 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 키트를 포함하는 제품을 제공하는 것이다.
- [0013] 또한, 본 발명은 본 발명에 의한 화합물 또는 검출용 조성물을 포함하는 감지장치를 제공하는 것이다.

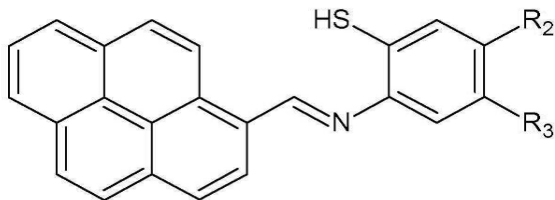
과제의 해결 수단

- [0014] 본 발명의 제1 측면에 따라,
- [0015] 본 발명은, 하기의 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물에 관한 것이다.
- [0016] [화학식 1]



[0017]

- [0018] [화학식 2]



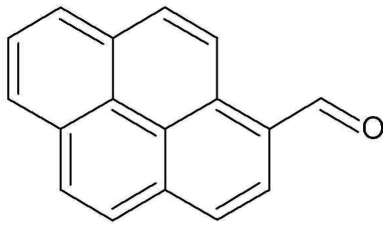
[0019]

- [0020] 여기서, R1은 C1-C2알킬이며, R2 및 R3는 각각, 수소; 직쇄 또는 분지쇄, 단환식 또는 다환식 C1-C14알킬; C2-C14알케닐; C6-C10아릴; 또는 C6-C10아릴-C1-C10알킬이다.

- [0021] 본 발명의 일측에 따르면, 상기 화학식 1에서 상기 R1은, C1 알킬이고, 상기 R2 및 R3는 수소일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일측에 따르면, 상기 화학식 2에서, 상기 R2, 및 R3는 수소일 수 있다.

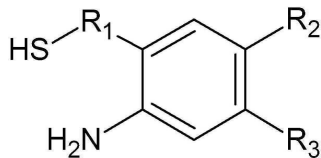
- [0023] 본 발명의 제2 측면에 따라,
- [0024] 본 발명은, 하기의 화학식 3의 화합물; 및 하기의 화학식 4 또는 화학식 5의 화합물이 반응하는 단계를 포함하는, 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

[0025] [화학식 3]



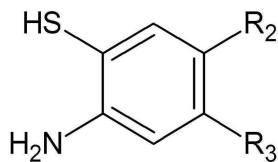
[0026]

[0027] [화학식 4]



[0028]

[0029] [화학식 5]



[0030]

[0031] 여기서, R1은 C1-C2알킬이며, R2 및 R3는 동일하거나 또는 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄, 단환식 또는 다환식 C1-C14알킬; C2-C14알케닐; C6-C10아릴; 또는 C6-C10아릴-C1-C10알킬이다.

[0032] 본 발명의 일측에 따르면, 상기 반응하는 단계는, 비활성 기체 분위기에서 80 ℃ 내지 120 ℃ 온도에서 이루어질 수 있다.

[0033] 본 발명의 일측에 따르면, 상기 화학식 3의 화합물; 및 상기 화학식 4의 화합물 또는 상기 화학식 5의 화합물을 유기용매에 용해하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일측에 따르면, 상기 유기용매는 바람직하게는 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올, tert-부탄올 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0035] 본 발명의 제3 측면에 따라,

[0036] 본 발명은, 본 발명에 의한 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물; 및 용매를 포함하는, 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 조성물에 관한 것이다.

[0037] 본 발명의 일측에 따르면, 상기 용매는 디클로로메탄, 클로로포름, 아세토나이트릴, 또는 이들의 혼합물일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일측에 따르면, 상기 검출용 화합물은, 1×10^{-5} M(몰) 내지 1×10^{-2} M(몰)의 농도로 포함할 수 있다.

[0039] 본 발명의 제4 측면에 따라,

[0040] 본 발명은, 본 발명에 의한 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물, 또는 본 발명에 의한 불산, 불소 이

온 또는 이 둘의 검출용 조성물에 분석 시료를 접촉시키는 단계; 및

[0041] 상기 접촉시키는 단계 이후에, 상기 화합물 또는 상기 조성물의 광학적 변화를 관찰하는 단계를 포함하는 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출 방법에 관한 것이다.

[0042] 본 발명의 일측에 따르면, 상기 관찰하는 단계는, 상기 화합물 또는 상기 조성물의 색변화, 또는 흡광도 또는 형광 강도의 변화를 관찰할 수 있다.

[0043] 본 발명의 제5 측면에 따라,

[0044] 본 발명은, 본 발명에 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물, 또는 검출용 조성물을 포함하는 검출용 키트에 관한 것이다.

[0045] 본 발명의 일측에 따르면, 상기 키트는 흡광도 또는 형광 강도 측정기를 더 포함할 수 있다.

[0046] 본 발명의 제6 측면에 따라,

[0047] 본 발명은, 본 발명에 의한 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물, 또는 검출용 조성물을 포함하는 제품에 관한 것이다.

[0048] 본 발명의 제7 측면에 따라,

[0049] 본 발명은, 본 발명에 의한 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 키트를 포함하는 제품에 관한 것이다.

[0050] 본 발명의 일측에 따르면, 상기 제품은, 방진복, 보호복, 방역복, 방제복, 장갑, 마스크, 및 방독면 1종 이상일 수 있다.

[0051] 본 발명의 제8 측면에 따라,

[0052] 본 발명은, 본 발명에 의한 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 화합물, 또는 본 발명에 의한 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 조성물을 포함하는 감지장치에 관한 것이다.

발명의 효과

[0053] 본 발명은 불산, 불소 이온 또는 이 둘을 선택적으로 검출 및 감지할 수 있고, 환경 및 생물학적으로 적용가능한 신규한 화합물을 제공할 수 있다. 본 발명에 의한 화합물은 육안, UV-Vis 분광기, 형광광도계 등으로 판별이 가능하므로, 별도의 복잡한 분석장비 없이 간단하게 불산, 불소 이온 또는 이 둘을 검출할 수 있다.

[0054] 본 발명은 복잡한 제조공정 없이 간단한 공정으로 불산, 불소 이온 또는 이 둘에 대한 높은 민감성 및 선택성을 갖는 화합물을 제공할 수 있다.

[0055] 본 발명은 본 발명에 의한 화합물을 이용하여 휴대가능하고 불산, 불소 이온 또는 이 둘이 유출된 현장에서 불산, 불소 이온 또는 이 둘을 선택적으로 검출할 수 있는 감지장치, 키트, 화학 센서 등을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1a는 본 발명의 실험예 1에 따라 측정된 흡광 스펙트럼을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 1b는 본 발명의 실험예 1에 따라 제조된 용액의 색변화를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2a는 본 발명의 실험예 2에 따라 측정된 흡광 스펙트럼을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2b는 본 발명의 실험예 2에 따라 제조된 용액의 색변화를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 3a는 본 발명의 실험예 3에 따라 측정된 형광 강도 스펙트럼을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 3b는 본 발명의 실험예 3에 따라 제조된 용액의 466 nm 여기 파장에서 형광 변화를 예시적으로 나타낸 것이다.

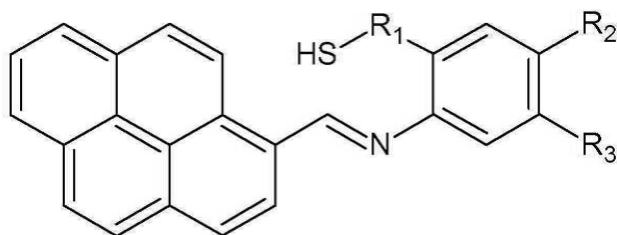
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0057] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0058] 본 발명은 불산 및 불소 음이온에 대한 높은 민감성 및 선택성을 갖는 화합물을 제공하는 것으로, 본 발명에 의한 화합물은, 불산, 불소 이온 또는 이 둘과 접촉 시 배위결합 복합체를 형성하여 불소 이온 및 불산을 선택적으로 감지하는 발색체이다.

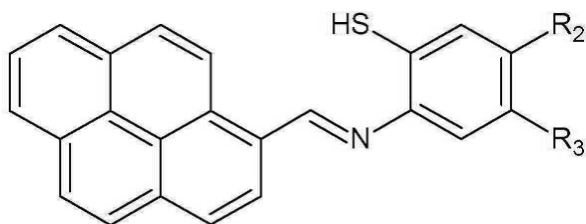
[0059] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화합물은 파이렌 유도체 및 싸이오페놀 유도체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 화합물은 하기의 화학식 1 또는 화학식 2일 수 있다.

[0060] [화학식 1]



[0061]

[0062] [화학식 2]



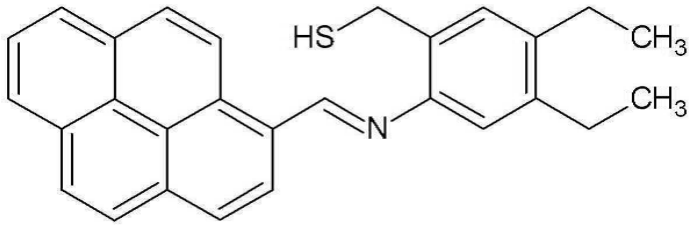
[0063]

[0064] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서, R1은 C1-C2알킬이며, R2 및 R3는, 각각, 수소; 직쇄 또는 분지쇄, 단환식 또는 다환식 C1-C14알킬; C2-C14알케닐; C6-C10아릴; 또는 C6-C10아릴-C1-C10알킬일 수 있다.

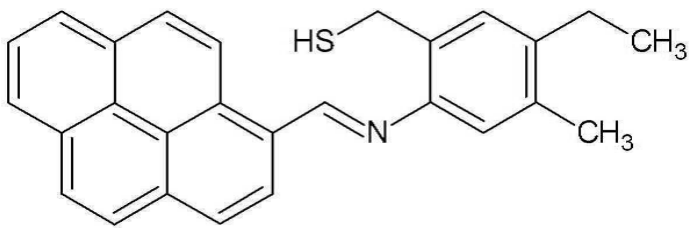
[0065] 바람직하게는, 상기 화학식 1에서, 상기 R1은 C1알킬이며, 상기 R2 및 R3는 각각, 수소, 및 직쇄 C1-C14알킬이고, 더 바람직하게는 수소 및 직쇄 C1-C4알킬이며, 더욱더 바람직하게는 수소 및 직쇄 C1-C2알킬이다. 예를 들어, 하기의 화학식 1a 내지 1f로 나타낸 화합물일 수 있다. 더 바람직하게는 상기 R2, 및 R3가 수소인 화학식

1f로 나타낸 화합물일 수 있다.

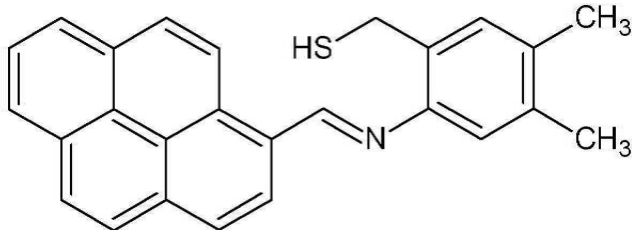
(1a)



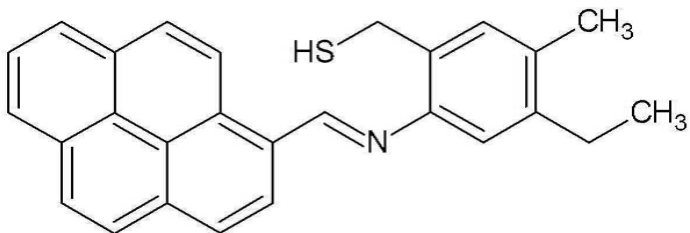
(1b)



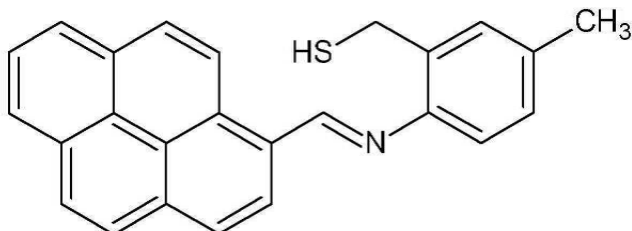
(1c)



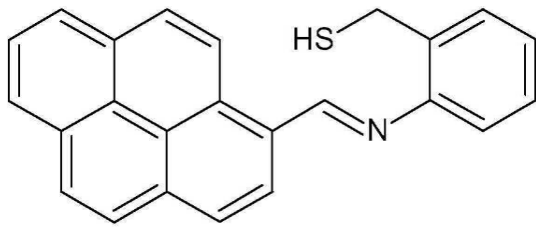
(1d)



(1e)



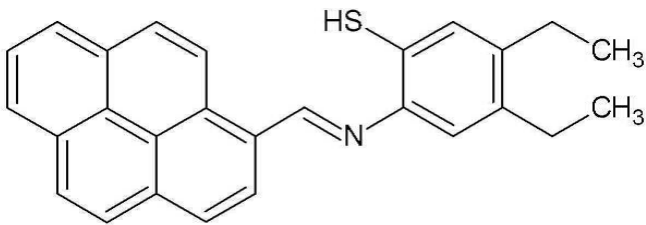
[0076] (1f)



[0077]

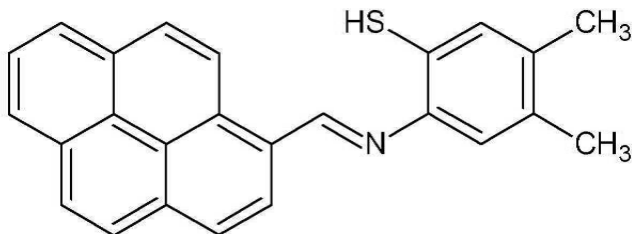
[0078] 바람직하게는, 상기 화학식 2에서, 상기 R2 및 R3는 각각, 수소, 및 직쇄 C1-C14알킬이고, 더 바람직하게는 수소 및 직쇄 C1-C4알킬이며, 더욱더 바람직하게는 수소 및 직쇄 C1-C2알킬이다. 예를 들어, 하기의 화학식 2a 내지 2e로 나타난 화합물일 수 있고, 바람직하게는 상기 R2 및 R3가 수소인 화학식 2e로 나타난 화합물일 수 있다.

[0079] (2a)



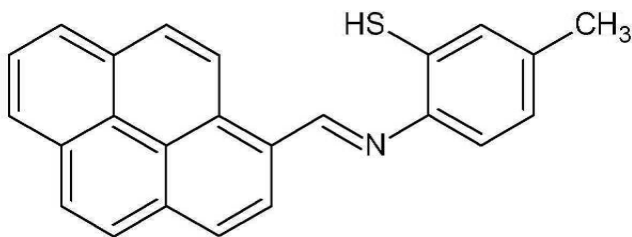
[0080]

[0081] (2b)



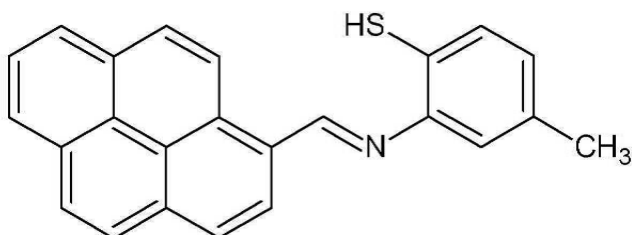
[0082]

[0083] (2c)



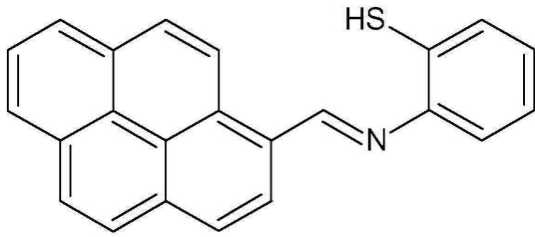
[0084]

[0085] (2d)



[0086]

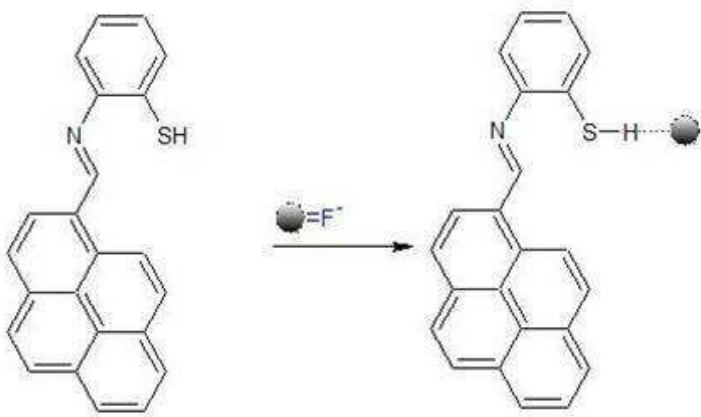
[0087] (2e)



[0088]

[0089] 상기 화학식 1 및 화학식 2로 나타낸 화합물은 불소 이온 또는 불산과 접촉 시 배위 결합을 형성하며, 예를 들어, 하기의 반응식과 같이 티올기와 불소 이온이 배위 결합 복합체를 형성하고, 화합물의 발색이 변화될 수 있다.

[0090] [반응식 1]

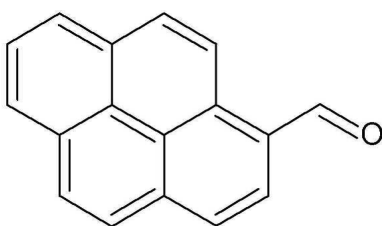


[0091]

[0092] 본 발명은 본 발명에 의한 화합물의 제조방법을 제공한다. 상기 제조방법은, 복잡한 공정 없이 간단한 방법으로 본 발명에 의한 화합물을 제공할 수 있다.

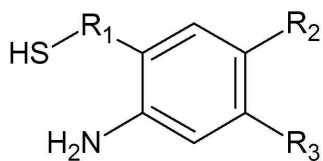
[0093] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 파이렌계 화합물 및 아미노싸이오페놀계 화합물을 반응하는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 파이렌계 화합물로 화학식 3으로 나타낸 화합물일 수 있고, 아미노싸이오페놀계 화합물로 화학식 4 및 화학식 5로 나타낸 화합물일 수 있다. 예를 들어, 반응식 2에 따라, 화학식 3과 화학식 4로 나타낸 화합물이 반응하거나 또는, 반응식 3에 따라 화학식 3과 화학식 5로 나타낸 화합물이 반응할 수 있다.

[0094] [화학식 3]



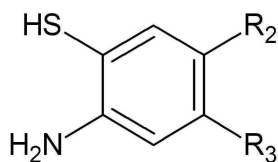
[0095]

[0096] [화학식 4]



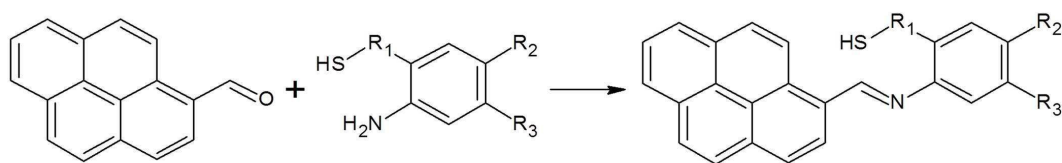
[0097]

[0098] [화학식 5]



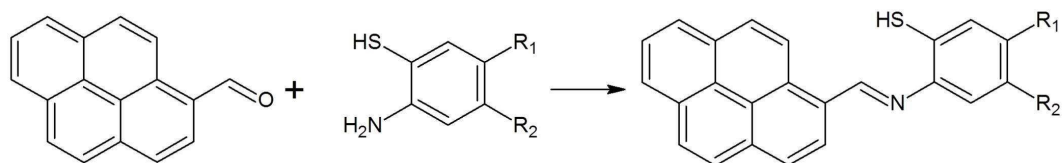
[0099]

[0100] [반응식 2]



[0101]

[0102] [반응식 3]

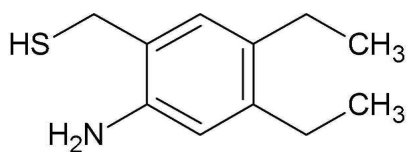


[0103]

[0104] 화학식 4 및 화학식 5에서, R1은 C1-C2알킬이며, R2 및 R3는, 각각, 수소; 직쇄 또는 분지쇄, 단환식 또는 다환식 C1-C14알킬; C2-C14알케닐; C6-C10아릴; 또는 C6-C10아릴-C1-C10알킬일 수 있다.

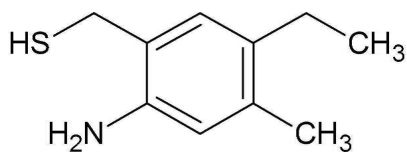
[0105] 바람직하게는, 상기 화학식 4에서, 상기 R1은 바람직하게는 C1알킬이며, 상기 R2 및 R3는 각각, 수소, 및 직쇄 C1-C14알킬이고, 더 바람직하게는 수소 및 직쇄 C1-C4알킬이며, 더욱더 바람직하게는 수소 및 직쇄 C1-C2알킬이다. 예를 들어, 하기의 화학식 4a 내지 4f로 나타낸 화합물일 수 있다. 바람직하게는 상기 R2, 및 R3가 수소인 화학식 4f로 나타낸 화합물일 수 있다.

[0106] (4a)



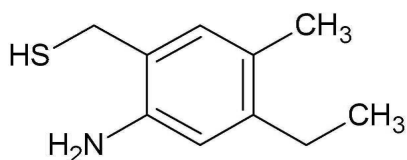
[0107]

[0108] (4b)



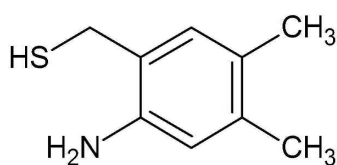
[0109]

[0110] (4c)



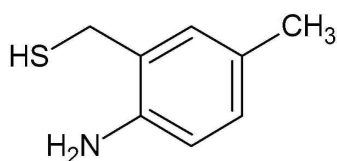
[0111]

[0112] (4d)



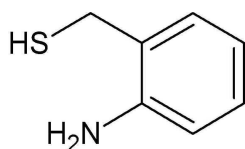
[0113]

[0114] (4e)



[0115]

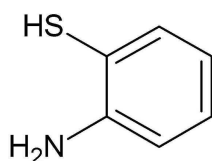
[0116] (4f)



[0117]

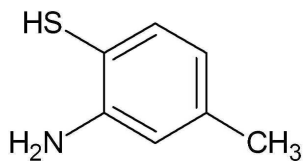
[0118] 바람직하게, 상기 화학식 5에서 상기 R2 및 R3는 각각, 수소, 및 직쇄 C1-C14알킬이고, 더 바람직하게는 수소 및 직쇄 C1-C4알킬이며, 더욱더 바람직하게는 수소 및 직쇄 C1-C2알킬이다. 예를 들어 하기의 화합물 5a 내지 5e로 나타낸 화합물일 수 있다. 더 바람직하게는 상기 R2 및 R3가 수소인 화학식 5e로 나타낸 화합물일 수 있다.

[0119] (5a)



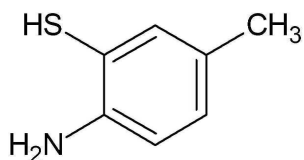
[0120]

[0121] (5b)



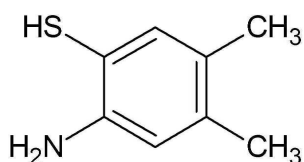
[0122]

[0123] (5c)



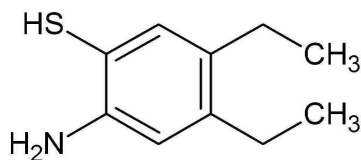
[0124]

[0125] (5d)



[0126]

[0127] (5e)



[0128]

[0129] 상기 반응 화합물은 통상적으로 구입가능하거나 또는 본 기술분야에서 통상의 기술자에게 알려진 적절한 제조방법에 의해 제조될 수 있고, 본 출원서에는 구체적으로 제시하지 않는다.

[0130] 상기 반응하는 단계는, 용매 및 반응 화합물 등에 따라 온도, 분위기, 반응시간 등을 조절할 수 있으며, 예를 들어, 비활성 분위기에서 80 ℃ 내지 120 ℃ 온도, 바람직하게는 80 ℃ 내지 100 ℃ 온도에서 환류하고, 원하는 생성물로의 합성이 종료될 때까지 환류를 진행한다.

[0131] 상기 온도가 80 ℃ 미만이면 환류가 제대로 일어나지 않을 수 있고, 120 ℃를 초과하면 환류 속도와 용매 증발 속도 간의 차이가 증가하여 용매의 손실이 증가할 수 있어 바람직하지 않다.

[0132] 상기 비활성 기체 분위기는, 예를 들어, N₂, Ar 또는 이들의 혼합물로 이루어진 비활성 기체를 이용할 수 있다.

[0133] 상기 제조방법은, 상기 반응하는 단계 이전에, 반응 화합물을 유기용매에 용해하는 단계를 더 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 화학식 3의 화합물; 및 상기 화학식 4의 화합물 또는 상기 화학식 5의 화합물을 유기용매에 용해할 수 있다. 상기 유기용매는, 반응 화합물을 용해할 수 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있고, 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 이소프로판올, n-프로판올, n-부탄올 또는 tert-부탄올 등과 같은 알코올류일 수 있고, 상기 알코올류에 다른 용매와 혼합하여 사용할 수 있다. 예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 등과 같은 탄화수소류, 디에틸 에테르, 디이소프로필 에테르, 테트라하이드로퓨란(THF) 등과 같은 에테르류; 에틸렌 글리

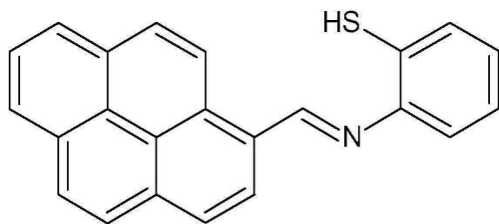
콜 모노메틸, 에틸렌 글리콜 디메틸 에테르 등과 같은 글리콜 에테르류; 아세톤 등과 같은 케톤류; 트리클로로에틸렌(trichloroethylene), 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane), 테트라클로로메탄(tetrachloromethane), 클로로포름, 디클로로메탄(DCM) 등과 같은 염화탄화수소류; 및 아세트아미드, 디메틸아세트아미드, N-메틸피롤리돈(NMP), 디메틸-폼아미드(DMF) 등과 같은 아미드류 등을 더 추가할 수 있다.

- [0134] 상기 제조방법에서 본 발명의 범위를 벗어나지 않는 한, 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 적용되는 반응 첨가제를 더 포함할 수 있다.
- [0135] 본 발명은, 본 발명에 의한 화합물을 포함하는 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 조성물을 제공할 수 있다.
- [0136] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1 및 화학식 2로 나타낸 화합물 중 1종 이상 및 용매를 포함하는 조성물일 수 있다. 상기 용매는 상기 화합물을 용해할 수 있는 화합물이라면 제한 없이 사용할 수 있고, 예를 들어, 디클로로메탄, 클로로포름, 아세토나이트릴, 또는 이들의 혼합물일 수 있고, 바람직하게는 디클로로메탄이다.
- [0137] 상기 화합물은, 1×10^{-5} M(몰) 이상, 바람직하게는 1×10^{-5} M(몰) 내지 1×10^{-2} M(몰), 더 바람직하게는 1×10^{-4} M(몰) 내지 1×10^{-2} M(몰)의 농도로 포함할 수 있으며, 상기 농도가 10^{-5} M(몰) 미만이면 상기 화합물의 약한 색 변화, 흡광도, 형광 강도 등으로 인해 불산, 또는 불소 이온의 검출 시 관찰이 용이하지 않을 수 있다.
- [0138] 본 발명은, 본 발명에 의한 화합물 및 조성물을 이용한 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출 방법을 제공할 수 있다. 상기 검출방법은, 본 발명에 의한 화합물 또는 상기 조성물의 흡광도, 색상 등의 변화를 육안으로 관찰하여 불산 또는 불소 음이온의 존재를 확인할 수 있거나 또는 UV-Vis 분광기 및 형광 분광기 등을 이용하여 불산 또는 불소 이온의 정성/정량 분석을 가능하게 할 수 있다.
- [0139] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 검출 방법은 접촉시키는 단계 및 관찰하는 단계를 포함할 수 있다.
- [0140] 상기 접촉시키는 단계는 상기 화학식 1 및 화학식 2로 나타낸 화합물 중 1종 이상 또는 상기 조성물에 분석 시료를 접촉시키는 단계이다. 상기 접촉시키는 단계는, 분석 시료 내에 불산, 불소 이온 또는 이 둘이 존재하는 경우에 상기 화합물의 분자 내 구조변화 및 전하이동을 일으킬 수 있고, 예를 들어, 본 발명에 의한 화합물과 불산 또는 불소 이온 간의 배위결합 복합체를 형성할 수 있다.
- [0141] 상기 관찰하는 단계는, 상기 접촉시키는 단계 이후에 상기 화합물 또는 상기 조성물의 광학적 변화를 관찰하는 단계이다.
- [0142] 예를 들어, 조성물 또는 화합물에서 배위결합 복합체 형성에 따른 광학적 변화를 관찰하는 단계이며, 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 정량 및 정성분석이 이루어질 수 있다.
- [0143] 상기 광학적 변화는 상기 조성물의 색 변화, 흡광도, 또는 형광 강도의 변화이고, 이러한 광학적 변화는 육안, UV-Vis 분광기, 형광 광도계 등을 이용하여 정량 및 정성분석에 이용될 수 있다. 예를 들어, 분석 시료 내에 불소 이온이 존재할 경우에, 상기 조성물의 색상은 노란색에서 적갈색으로 변화하므로, 불소 이온의 존재를 감지할 수 있고, UV-Vis 분광기에 따른 흡광도의 측정에서 흡광도 밴드가 423 nm 내지 460 nm로 흡수밴드가 이동하고, 500 nm 부근에서 새로운 흡수 밴드를 형성하므로, 이러한 광학적 변화에 따라 불소 이온을 감지할 수 있다.
- [0144] 또한, 분석 시료 내에 불산이 존재할 경우에, 상기 조성물의 색상은 노란색에서 형광을 띤 연두색으로 변화하므로, 육안으로 불산의 존재를 감지할 수 있고, 또한, UV-Vis 분광기에 따른 흡광도의 측정에서 흡광도 밴드가 466 nm까지 넓은 흡수 밴드를 형성하므로, 이러한 광학적 변화에 따라 불산을 감지할 수 있다.
- [0145] 또한, 불산 및 불소 이온의 농도에 따라 흡수 밴드의 세기 등이 변화되므로, 정량 분석이 이루어질 수 있다.

- [0146] 상기 검출 방법에서 상기 불산 또는 불소 음이온의 농도는 특별히 제한하지 않으나, 예를 들어, $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ (몰) 이상의 농도에서 검출이 용이할 수 있다.
- [0147] 본 발명에 의한 화합물 또는 조성물을 포함하는 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 감지 및/또는 검출을 위한 화학 센서를 제공할 수 있다.
- [0148] 상기 화합물 및 상기 조성물은, 파우더, 겔, 에멀전, 또는 액상, 또는 성형품으로 적용되거나, 또는 분석 칩, 전기회로, 섬유, 필름, 고분자 필름, 유리기관, 등과 같은 지지체 상에 코팅 또는 함침되어 상기 화학 센서에 적용할 수 있다. 상기 화학 센서는 상기 화합물 또는 조성물의 색변화를 전기적 또는 광학적으로 감지 및 측정하여 정성 및/또는 정량 분석할 수 있다. 상기 화학 센서는 본 발명의 범위를 벗어나지 않는다면, 통상적으로 사용되는 분석장비가 더 장착될 수 있고, 본 출원서에서는 구체적으로 언급하지 않는다.
- [0149] 본 발명은, 본 발명에 의한 화합물 또는 조성물을 포함하는 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 검출용 키트를 제공할 수 있다.
- [0150] 상기 키트는 실험실에서 이용하거나 또는 현장에서 이용할 수 있게 휴대가능하다. 상기 키트는 상기 화학 센서에 언급한 바와 같은 방식으로 상기 화합물 또는 조성물이 키트 내에 포함될 수 있다.
- [0151] 상기 키트는, 상기 화합물 또는 조성물의 색변화를 육안으로, 또는 전기적 또는 광학적으로 감지 및 측정하여 정성 및/또는 정량 분석할 수 있다.
- [0152] 상기 키트는, 흡광도, 형광 강도 측정기 등을 더 포함할 수 있으며, 상기 측정기는 키트와 일체화되거나 또는 별도로 구성될 수 있다.
- [0153] 상기 키트의 구성은, 본 발명의 범위를 벗어나지 않는다면, 통상적으로 키트에 사용되는 구성을 더 포함할 수 있고, 본 출원서에서는 구체적으로 언급하지 않는다.
- [0154] 본 발명에 의한 화합물 또는 조성물을 포함하는 불산, 불소 이온 또는 이 둘의 감지 및/또는 검출을 위한 제품 및 장치를 제공할 수 있다.
- [0155] 상기 제품 및 장치는 상기 화학 센서에 언급한 바와 같은 방식으로 상기 화합물 및 상기 조성물이 적용될 수 있다. 또는, 상기 키트 또는 화학센서가 포함될 수 있다.
- [0156] 상기 제품은, 예를 들어, 방진복, 보호복, 방역복, 방제복, 장갑, 마스크, 방독면 등과 같은 의류, 섬유, 스프레이, 젤, 비즈, 필름, 매트, 패치 등일 수 있다. 예를 들어, 상기 의류는, 전체 또는 일부에 상기 화합물 또는 조성물이 코팅되거나 또는 상기 제품의 일부에 패치 또는 키트가 부착되어 불산 및 불소 이온과의 접촉에 따른 색변화를 육안으로 확인할 수 있다.
- [0157] 상기 장치는, 예를 들어, 가스 감지 장치, 유해 화합물 감지 장치 등일 수 있고, 바람직하게는 상기 화학 센서가 장착될 수 있다.
- [0158] 상기 제품 및 장치의 구성은, 본 발명의 범위를 벗어나지 않는다면, 통상적으로 사용되는 구성을 더 포함할 수 있고, 본 출원서에서는 구체적으로 언급하지 않는다.
- [0159] 하기와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 해당 기술 분야의 통상의 기술자는 하기의 특허 청구의 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

[0160] **실시예 1**

[0161] [화합식 2e]



[0162]

[0163] 1-파이렌카복사알데하이드(0.161g, 0.7 mmol, Sigma-Aldrich) 및 2-아미노싸이오페놀(0.087g, 0.7 mmol, Sigma-Aldrich)의 단순 혼합물에 에탄올을 10 ml에 녹인 후 질소 분위기 하에 합성하였다. 반응은 환류시키면서 수행하였고 TLC로 모니터링하였다. 반응 종료 후에, 상기 혼합물을 실온에서 냉각시키고 여과한 후 에탄올로 세척하여 최종 합성물(화합식 2e)을 얻었다. (수율: 72% (0.178g). NMR(JNM-AL400) 및 Mass(MStation mass spectrometer)를 분석하여 하기에 나타내었다.

[0164] $^1\text{H-NMR}$ (400MHz, DMSO- d_6) : δ 8.40(m, 2H), δ 8.32(m, 4H), δ 8.18(m, 2H), δ 8.10(t, 1H), δ 7.55(d, 1H), δ 7.23(d, 1H), δ 7.03(d, 1H), δ 6.98(t, 1H), δ 6.80(d, 1H), δ 6.66(t, 1H).

[0165] MS: 337.44(M^+). Anal. Calculated for $C_{23}H_{15}N_1S_1$: C, 81.87; H, 4.48; N, 4.15; S, 9.50: found; C, 81.39; H, 4.41; N, 3.80; S, 9.57.

[0166] 실험예 1

[0167] 실시예 1에서 제조된 화합물(1×10^{-2} mol/L) 및 디클로로메탄을 포함하는 용액 1ml를 각각 10 ml 바이알에 주입한 이후, F^- , N_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CH_3COO^- , ClO_4^- , SCN^- , HSO_4^- , PF_6^- 의 음이온 용액(1×10^{-2} mol/L 함유 디클로로메탄)을 각각 1ml 추가하였다. 다음으로, 디클로로메탄을 더 첨가하여 혼합물의 부피가 최대 10 ml가 되게 제조하여 실시예 1의 화합물과 음이온들의 농도 비율이 1:1인 혼합 용액을 제조하였다.

[0168] 실시예 1의 화합물, 및 F^- , N_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , CH_3COO^- , ClO_4^- , SCN^- , HSO_4^- , PF_6^- 의 음이온이 첨가된 상기 혼합 용액에 대한 흡광 스펙트럼 변화(Agilent 8453 분광기)를 측정하였다. UV-Vis 흡광도의 스펙트라 측정은 Aglient 8453 분광기를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 도 1a 내지 1b에 나타내었다.

[0169] 도 1a를 살펴보면, F^- 이 포함하는 혼합물에서 UV-Vis 흡수 스펙트럼의 현저한 변화를 확인할 수 있다. 구체적으로, 실시예 1의 화합물의 초기 스펙트럼은 423 nm 중심에 흡수 밴드를 형성하고, 불소 음이온(F^-)을 첨가할 경우 흡수 밴드가 423 nm에서 460 nm로 이동하였고, 500 nm의 새로운 흡수 밴드가 형성되었다. 반면에, 다른 음이온이 첨가된 경우에는 스펙트럼의 변화가 관찰되지 않았다.

[0170] 또한, 도 1b를 살펴보면, F^- 을 포함하는 혼합물이 노란색에서 적갈색으로 변화되었으나, 동일 농도로 실시예 1의 화합물에 다른 이온들을 첨가하였을 때는 스펙트럼과 색상의 변화가 관찰되지 않음을 확인할 수 있다.

[0171] 실험예 2

[0172] 실시예 1에서 제조된 화합물 화합물 용액(10^{-5} mol/L, 디클로로메탄) 1 ml를 10 ml 바이알에 주입한 후 HF, HCl, 및 H_2SO_4 의 다양한 강산 용액(모든 강산 용액을 증류수를 사용하여 35 %로 희석) 및 약산 CH_3COOH 을 소량 첨가하였다. 그리고 디클로로메탄을 더 첨가하여 혼합물의 부피가 최대 10 ml가 되게 제조하였다.

[0173] 상기 혼합물의 UV-Vis 흡광도의 스펙트라 측정은 Aglient 8453 분광기를 이용하여 분석하였고 그 결과를 도 2a 및 2b에 나타내었다.

[0174] 도 2a를 살펴보면, 불산(HF)을 첨가 전, 실시예 1의 화합물은 423 nm 중심에 흡수 밴드를 형성했으나, 불산(H

F)을 첨가하면 흡수 밴드가 466 nm까지 넓게 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0175] 도면 2b에서, 실시예 1의 화합물의 색상도 옅은 노란색에서 형광을 띤 연두색으로 변하는 것을 확인할 수 있고, 반면에, 동일 농도로 염산(HCl), 황산(H₂SO₄), 아세트산(CH₃COOH)를 첨가하였을 때는 스펙트럼과 색상의 변화가 관찰되지 않음을 확인할 수 있다.

[0176] 실험예 3

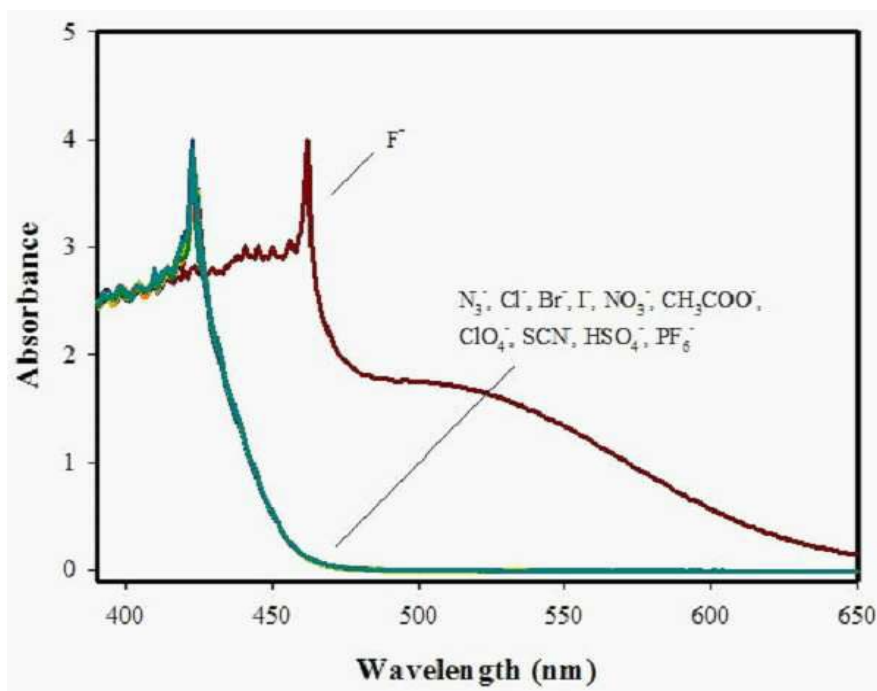
[0177] 실험예 2의 혼합물의 불산(HF) 첨가에 따른 형광 강도 변화를 측정하기 위해 방출 스펙트라를 측정하였고 그 결과를 도면 3a에 나타내었다. 도면 3a를 살펴보면, 불산(HF) 첨가에 따라서 실시예 1의 화합물의 형광 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 불산(HF) 첨가 전의, 최초 방출 밴드는 480 nm 내지 600 nm의 범위에서 거의 무시할 수준의 형광 강도를 나타내지만, 불산(HF)을 첨가할 경우에, 높은 초록색 형광 강도를 확인할 수 있다. 반면에, 염산(HCl), 황산(H₂SO₄), 아세트산(CH₃COOH)을 첨가할 경우에는, 실시예 1의 화합물의 형광 강도만큼 방출 스펙트라가 변화하지 않은 것을 확인할 수 있다.

[0178] 또한, 도 3b를 살펴보면, 실시예 1의 화합물 및 불산(HF)을 포함한 혼합물은 초록색 형광을 나타내지만, 실시예 1의 화합물 및 다른 산을 포함한 혼합물은 색 변화가 없는 것을 확인할 수 있다.

[0179] 본 발명에 의한 화합물은 불산 및 불소 이온에 선택적으로 반응하고, 이러한 반응에 따른 광학적 변화를 측정하여 선택적 및 정량적으로 검출할 수 있음을 확인할 수 있다.

도면

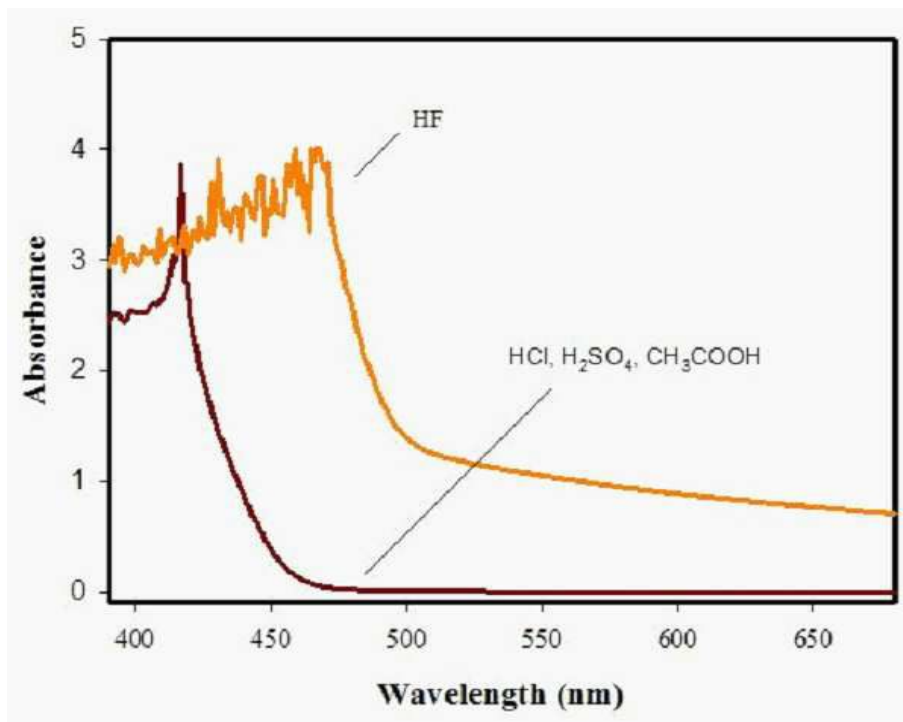
도면1a



도면1b



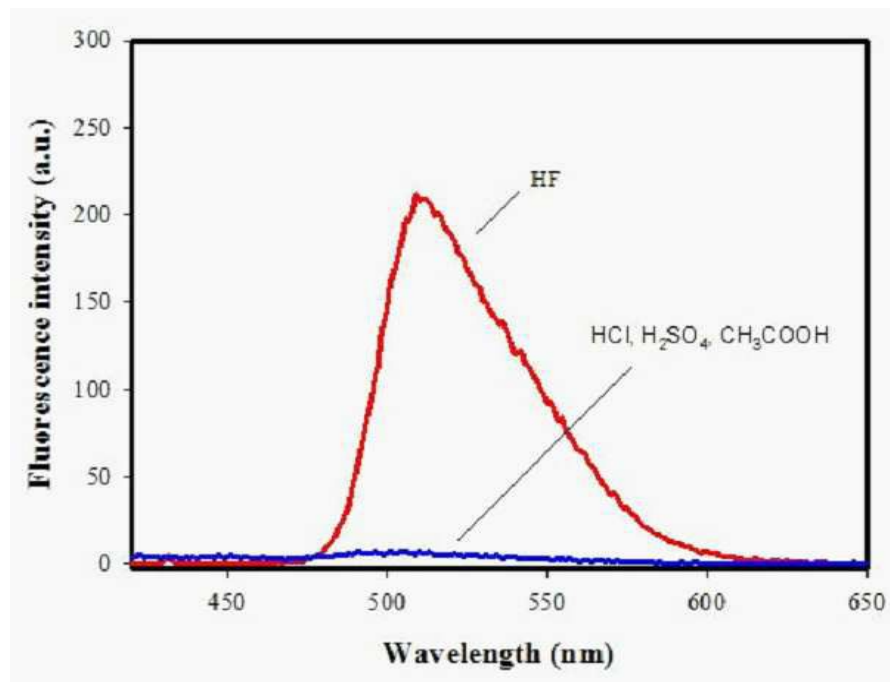
도면2a



도면2b



도면3a



도면3b

