(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0053899
(43) 공개일자 2023년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 487/04 (2006.01) *C07D 401/14* (2006.01)
G01N 31/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 487/04 (2022.08)
C07D 401/14 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0137234
(22) 출원일자 2021년10월15일
심사청구일자 2021년10월15일

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

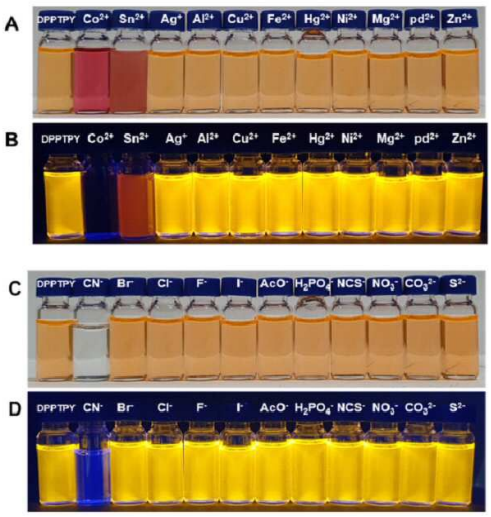
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 **신규한 유기 화합물 및 이를 포함하는 독성 이온 검출용 조성물**

(57) 요 약

본 발명은 신규한 유기 화합물 및 이를 포함하는 독성 이온 검출용 조성물에 관한 것으로, 독성 금속 이온 및 비금속 이온에 대해 서로 다른 메커니즘으로 반응하여 변색 특성을 나타낼 수 있는 신규한 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)을 이용하여 수질오염의 정도를 육안으로 판단할 수 있으며, 이를 독성 이온 검출용 조성물 또는 이를 포함하는 감지 센서 등에 활용할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01N 31/22 (2013.01)

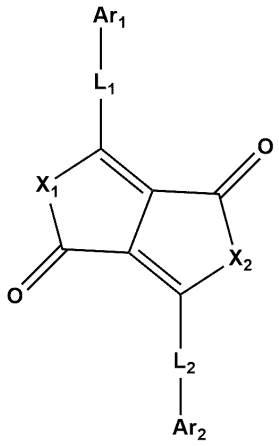
명 세 서

청구범위

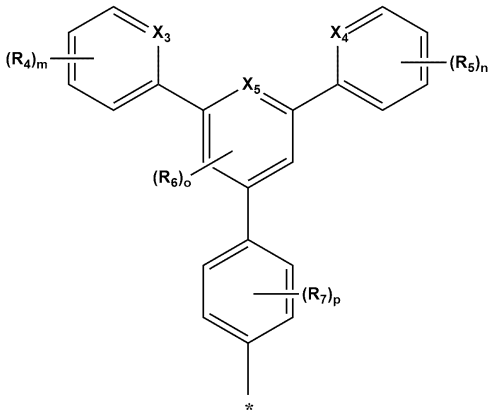
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



[화학식 2]



여기서,

*은 결합되는 부분을 의미하며,

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

o는 0 내지 2의 정수이며,

X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $N(R_1)$, $C(R_2)(R_3)$, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

X_3 내지 X_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 및 $C(R_8)$로 이루어진 군으로부터 선택되며,

Ar_1 및 Ar_2는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물이며,

L_1 및 L_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌

기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

R_1 내지 R_8은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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, 치환또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 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,

상기 L_1, L_2 및 R_1 내지 R_8이 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 X_3 내지 X_5는 N인 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 L_1 및 L_2는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 화합물은 독성이온과 반응하여 변색 특성을 나타내는 화합물.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 독성이온은 금속 이온 및 비금속 이온을 포함하며,

상기 금속 이온은 Sn^{2+} 및 Co^{2+}이고, 상기 비금속 이온은 CN^-인 화합물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 화합물은 상기 금속 이온 및 비금속 이온에 대하여 서로 다른 메커니즘으로 반응하여 변색 특성을 나타내는 화합물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는

독성이온 검출용 조성물.

청구항 8

제7항에 따른 조성물은 포함하는 독성 이온 감지 센서.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규한 유기 화합물 및 이를 포함하는 독성 이온 검출용 조성물에 관한 것이다. 보다 상세하게는 독성 금속 이온 및 비금속 이온에 대해 서로 다른 메커니즘으로 반응하여 변색 특성을 나타낼 수 있는 신규한 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)을 이용하여 수질오염 정도를 육안으로 판단할 수 있는 신규한 유기 화합물 및 이를 포함하는 독성 이온 검출용 조성물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화학, 생물학, 의학 및 환경 분야 등 많은 분야에서는 시험 용액에 함유되어 있는 다양한 이온의 농도를 신속하고 정확하게 분석할 필요가 있고, 이러한 분석에는 특정 이온에 대한 선택성이 있는 화학센서 물질들이 사용되며, 이러한 물질은 특정 이온에 대한 전기, 저항 등의 전기적 성질 또는 색채, 형광 등의 광학적 성질의 변화를 측정함으로써 특정 이온의 분석에 활용된다.

[0003] 화학센서 물질 중 중금속 양이온 및 음이온, 유기물질, 강산 등을 감지하는 센서물질의 개발은 산업 분야, 환경 분야, 생명 분야 등에서 이들의 잠재적인 적용 가능성 때문에 지난 수십 년간 많은 관심을 받아왔으며, 센서물질의 색상이나 형광의 변화에 의한 양이온 및 음이온, 유기물질, 강산 등의 검출과 관련하여, 선택성 및 그 검출 신호의 민감도를 개선하기 위한 연구가 최근 들어 활발하게 진행되고 있다.

[0004] 한편, 비색 분석법이란 물질이 용매에 용해하여, 착색 용액이 되었을 때, 그 빛깔의 농도를 표준 용액의 빛깔과 비교하여 용액의 농도를 측정하는 방법을 의미한다. 구체적으로, 여러 종류의 화학센서 중에 상기 비색 측정법을 기초로 한 음이온과 양이온의 화학센서는 분석하고자 하는 물질을 비교적 간편하게 검출할 수 있을 뿐만 아니라 가역성이 낮으며, 신속하게 검출할 수 있는 등의 많은 이점을 갖고 있다. 그러므로 비색 측정 센서는 추가적인 고가의 장비 없이 색변화를 육안 상으로 검출할 수 있으므로 최근 많은 주목을 받고 있다.

[0005] 코발트 이온 등의 금속 양이온과 시안화 이온 등의 비금속 음이온 등은 독성을 나타내는 것으로 알려져 있으며, 구체적으로, 상기 이온들이 수질 환경에 녹아들 경우, 수질 오염 등의 환경 오염을 야기하는 문제가 있다. 더 나아가, 상기 독성 이온들이 점막, 폐, 식도 등과 같은 여러 경로를 통하여 동물 체내에 흡수될 경우에 강한 독성을 유발하여 사망으로 초래할 수 있고, 동물 세포 내에서 키토크롬 a3 활성 부위와 강하게 상호작용하여 세포 호흡을 저해할 수 있는 문제가 있다.

[0006] 구체적으로, 상기 시안화 이온의 검출 및 분석은, 전위차분석법(potentiometry), 플로 인젝션 분석법(flow injection analysis), 크 로마토그래피(chromatography) 등과 같은 분석방법을 중심으로 발전되어 왔으며, 코발트 이온의 검출 및 분석은 고주파 유도결합형 플라즈마 발광분석법, 원자흡수 분석법, 형광 분석기술 및 전기화학적 방법 등과 같은 분석 방법을 중심으로 발전하여 왔다.

[0007] 다만, 상기 분석 방법들은, 환경 및 산업 현장 등에 적용하는 것에 시간적 및 공간적 제한이 따르는 문제가 있을 뿐만 아니라, 숙련된 기술자 등이 필요한 문제가 있다. 이에, 환경 및 산업 현장 등에서 독성 이온들의 유출을 신속하게 감지하고 대응하기 위해서는, 상기 독성 이온을 신속하고, 간단한 방법으로 감지할 수 있는 센서 물질이 필요하다.

[0008] 이에, 본 출원인은 상기 문제를 인식하고, 이를 해결하기 위해 독성을 띄는 금속이온 및 비금속 이온에 대하여 서로 다른 메커니즘으로 반응하여 서로 다른 변색 특성을 나타낼 수 있는 신규한 유기 화합물을 개발하였으며, 이를 독성 이온 검출용 조성물로 이용하여 수질 오염의 정도를 육안으로 센싱할 수 있도록 하는 발명을 개발하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) KR 10-2119011 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명의 목적은 신규한 유기 화합물 및 이를 포함하는 독성 이온 검출용 조성물을 제공하는 것이다.

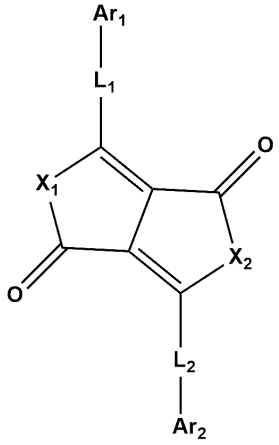
[0011] 본 발명의 다른 목적은 독성 금속 이온 및 비금속 이온에 대해 서로 다른 메커니즘으로 반응하여 변색 특성을 나타낼 수 있는 신규한 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)을 이용하여 수질오염의 정도를 육안으로 판단할 수 있는 신규한 유기 화합물 및 이를 포함하는 독성 이온 검출용 조성물을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 다른 목적은 상기 신규한 유기 화합물을 포함하는 독성 이온 검출용 조성물을 포함하는 독성 이온 감지 센서를 제공하는 것이다.

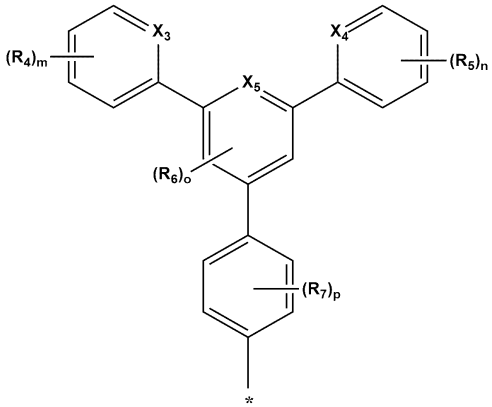
과제의 해결 수단

[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에 따른 신규한 유기 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:

[0014] [화학식 1]

[0015] 

[0016] [화학식 2]

[0017] 

[0018] 여기서,

[0019] *은 결합되는 부분을 의미하며,

[0020] m, n 및 p는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

[0021] o는 0 내지 2의 정수이며,

[0022] X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $N(R_1)$, $C(R_2)(R_3)$, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0023] X_3 내지 X_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 및 $C(R_8)$로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0024] Ar_1 및 Ar_2는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물이며,

[0025] L_1 및 L_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0026] R_1 내지 R_8은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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, 치환또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 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,

[0027] 상기 L_1, L_2 및 R_1 내지 R_8이 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.

[0028] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 독성이온 검출용 조성물은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0029] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 독성이온 감지센서는 상기 조성물을 포함하는 것이다.

[0030] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0031] 본 명세서에서 “할로겐기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0032] 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.

[0033] 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.

[0034] 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.

[0035] 본 발명에서 "알킬티오"는 황 연결(-S-)을 통해 결합된 상기 기재된 알킬기를 의미한다.

[0036] 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.

[0037] 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.

[0038] 본 발명에서 “아릴옥시”는 RO-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R은 탄소수 6 내지 60개의 아릴을 의미한다. 이러한 아릴옥시의 예로는 페닐옥시, 나프틸옥시, 디페닐옥시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0039] 본 발명에서 “알킬옥시”는 R’O-로 표시되는 1가의 치환기로, 상기 R’는 탄소수 1 내지 40개의 알킬을 의미하며, 직쇄(linear), 측쇄(branched) 또는 사이클릭(cyclic) 구조를 포함할 수 있다. 알킬옥시의 예로는 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 1-프로폭시, t-부톡시, n-부톡시, 펜톡시 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0040] 본 발명에서 “알콕시”는 직쇄, 분지쇄 또는 고리쇄일 수 있다. 알콕시의 탄소수는 특별히 한정되지 않으나, 탄소수 1 내지 20인 것이 바람직하다. 구체적으로, 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, i-프로필옥시, n-부톡시, 이소부톡시, tert-부톡시, sec-부톡시, n-펜틸옥시, 네오펜틸옥시, 이소펜틸옥시, n-헥실옥시, 3,3-디메틸부틸옥시, 2-에틸부틸옥시, n-옥틸옥시, n-노닐옥시, n-데실옥시, 벤질옥시, p-메틸벤질옥시 등이 될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0041] 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.

[0042] 본 발명에서 “아릴아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴기로 치환된 아민을 의미한다.

[0043] 본 발명에서 “알킬아미노기”는 탄소수 1 내지 30의 알킬기로 치환된 아민을 의미한다.

[0044] 본 발명에서 “아르알킬아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴-알킬기로 치환된 아민을 의미한다.

[0045] 본 발명에서 “헤테로아릴아미노기”는 탄소수 6 내지 30의 아릴기 및 헤테로고리기로 치환된 아민기를 의미한다.

[0046] 본 발명에서 “헤테로아르알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0047] 본 발명에서 “시클로알킬”은 탄소수 3 내지 40개의 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이러한 사이클로알킬의 예로는 사이클로프로필, 사이클로부틸, 사이클로펜틸, 사이클로헥실, 노르보닐(norbornyl), 아다만틴(adamantine) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0048] 본 발명에서 “헤테로시클로알킬”은 탄소수 3 내지 40개의 비-방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미하며, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로 원자로 치환된다. 이러한 헤테로시클로알킬의 예로는 모르폴린, 피페라진 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0049] 본 발명에서 “알킬실릴”은 탄소수 1 내지 40개의 알킬로 치환된 실릴이고, “아릴실릴”은 탄소수 6 내지 60

개의 아릴로 치환된 실릴을 의미한다.

[0050] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0051] 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.

[0052] 본 명세서에서 "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. 상기 치환기는 수소, 시아노기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복시기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기 및 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환될 수 있고, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하며, 상기 예시에 국한되지 않는다.

발명의 효과

[0053] 본 발명의 신규한 유기 화합물 및 이를 포함하는 독성 이온 검출용 조성물에 의하면 독성 금속 이온 및 비금속 이온에 대해 서로 다른 메커니즘으로 반응하여 변색 특성을 나타낼 수 있는 신규한 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)을 이용하여 수질오염의 정도를 육안으로 판단할 수 있는 독성 이온 검출용 조성물을 제공할 수 있으며, 이를 감지 센서 등에 활용할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)의 독성 이온 검출 능력을 시각적 관찰 실험을 통해 확인한 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)의 독성 이온 검출 능력을 UV-Visible spectra 분석 실험을 통해 확인한 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)의 Co^{2+}, Sn^{2+} 및 CN^{-}에 대한 결합 능력을 확인한 흡수 적정 실험 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)의 독성 이온 검출 능력을 형광 스펙트럼(Fluorescence spectra) 분석 실험을 통해 확인한 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)의 독성 이온 검출 능력을 형광 적정 실험(fluorescence titration experiment)을 통해 확인한 결과이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)이 독성 이온과 결합함에 따른 질량 분석 결과이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)이 적용된 RGB 센서의 작용 기전을 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)이 적용된 RGB 센서가 CN^{-}, Co^{2+} 및 Sn^{2+} 이온을 검출한 경우 이에 응답하는 상태를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)이 적용된 RGB 센서의 코딩 데이터 및 CN^{-}, Co^{2+} 및 Sn^{2+} 이온을 검출한 경우 작동하는 알고리즘을 나타낸 것이다.

도 10은 다양한 수상 환경에서 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)의 독성 이온 검출 실험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0055] 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.

[0056] 독성을 나타내는 음이온 또는 양이온과 같은 독성 이온은 생물 환경에 큰 영향을 미치며, 특히 상기 독성 이온이 물에 녹아 있는 경우, 이를 섭취하는 수상 생물 및 상기 수상 생물을 소비하는 상위 포식자 등에 여러 질병을 야기할 수 있는 문제가 있다.

[0057] 구체적으로, 금속 이온 (Al^{3+}, Co^{2+}, Cr^{2+}, Cu^{2+}, Sn^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Ni^{2+} 등)에 과도하게 노출되거나 결핍되면 개인에게 수많은 신체적 장애를 유발할 수 있으며, 아세트산 염, 브롬화물, 염화물, 시안화물, 불화물, 요오드화물, 질산염, 인산염과 같은 독성 음이온이 음용수에 존재할 경우, 이를 섭취하는 개인에게 식중독 등 질병을 야기하는 문제가 있다.

[0058] 이에 물에서 상기 독성 이온을 검출하는 것은 산업적 관점과 환경 및 생물학적 관점에서 큰 주목을 받고 있으며, 물에 존재하는 상기 독성 이온들을 저렴한 비용으로 빠르고 정확하게 검출하는 기술의 개발이 무엇보다 중요한 실정이다.

[0059] 구체적으로 지난 몇 년 간, 전기 화학적 검출 방법, 형광 변화를 통해 검출하는 나노 물질, 고성능 액체 크로마토 그래피, 원자 흡수 스펙트럼 기술 등과 같은 기술을 이용하여 독성 이온 검출하는 관련 연구들이 진행되어 왔다.

[0060] 다만, 기존의 기술은 독성 이온의 검출 절차에서 시간이 많이 소모되거나 상기 기술의 적용을 위한 비용이 많이 드는 등 단점이 존재하였으며, 기존 선행 문헌들에는 특정 한 종류의 독성 이온과 반응하는 화합물을 이용하여 상기 한 종류의 독성 이온을 검출하는 조성물 등에 대한 개시는 존재하나, 다양한 종류의 독성 이온을 하나의 화합물을 이용하여 검출하는 것에 대한 연구는 미미한 실정이었다.

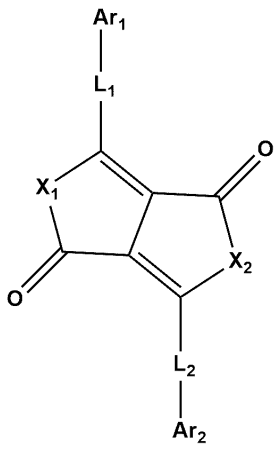
[0061] 이에, 높은 선택도로 여러 종류의 독성 이온을 감지할 수 있는 화학 센서에 대한 요구가 존재하는 바, 본 출원인은 시간이 오래 소모되는 문제를 해결하고 색 변화를 통해 비교적 간단하게 수질에 존재하는 독성 이온을 육안으로 검출할 수 있는 신규한 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)을 개발하였다.

[0062] 특히, 상기 신규한 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)은 다양한 종류의 독성 이온과 서로 다른 반응 메커니즘을 통해 반응하는 특징이 있는 바, 여러 종류의 독성 이온을 하나의 화합물을 이용하여 검출할 수 있는 장점이 있다.

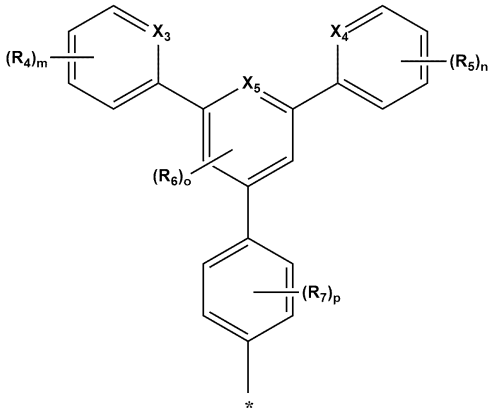
[0063] 이하, 본 발명에 따른 신규한 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy) 및 이를 포함하는 독성이온 검출용 조성물 및 독성이온 감지 센서에 대해 구체적으로 설명한다.

[0064] 구체적으로, 본 발명의 신규한 유기 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:

[0065] [화학식 1]

[0066] 

[0067] [화학식 2]



[0068]

[0069] 여기서,

[0070] *은 결합되는 부분을 의미하며,

[0071] m, n 및 p는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 0 내지 4의 정수이며,

[0072] o는 0 내지 2의 정수이며,

[0073] X_1 및 X_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $N(R_1)$, $C(R_2)(R_3)$, O 및 S로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0074] X_3 내지 X_5는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 N 및 $C(R_8)$로 이루어진 군으로부터 선택되며,

[0075] Ar_1 및 Ar_2는 상기 화학식 2로 표시되는 화합물이며,

[0076] L_1 및 L_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 단일결합, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 헤테로아릴렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 20의 알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알킬렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 20의 헤테로알케닐렌기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 헤테로시클로알케닐렌기 및 탄소수 2 내지 20의 알키닐렌기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0077] R_1 내지 R_8은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카르복실기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 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, 치환또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로아릴아미노기, 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,

[0078] 상기 L_1, L_2 및 R_1 내지 R_8이 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 치환기

로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

[0079] 구체적으로, 상기 X_3 내지 X_5는 N일 수 있으며,

[0080] 보다 구체적으로 상기 L_1 및 L_2는 탄소수 6 내지 30의 아릴렌기일 수 있다.

[0081] 상기 화합물은 독성 이온과 반응하여 변색 특성을 나타내는 화합물일 수 있다.

[0082] 본 발명에서 상기 변색 특성은 형광 변색을 포함하는 것을 의미한다.

[0083] 즉, 본 발명의 신규한 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물은 특정 독성 이온과 선택적으로 반응하여 각 독성 이온마다 서로 다른 특유의 색상으로의 변색 및 형광 특성의 변화를 야기함으로써 육안으로 편리하게 독성 이온의 존재를 검출할 수 있는 장점이 있다.

[0084] 상기 독성이온은 금속 이온 및 비금속 이온을 포함하며, 상기 금속 이온은 Sn^{2+} 및 Co^{2+}이고, 상기 비금속 이온은 CN^- 일 수 있다.

[0085] 기존 독성 이온의 검출을 위해 이용되던 유기 화합물은 한 종류의 독성 이온과 특이적으로 반응하여, 상기 한 종류의 독성 이온의 존재만을 검출할 수 있던 한계가 존재해 왔다. 이에 본 발명의 신규한 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물은 Sn^{2+}, Co^{2+} 및 CN^- 이온과 선택적으로 반응하여 서로 다른 변색 특성을 나타내는 바, 하나의 화합물을 이용하여 여러 종류의 독성 이온을 한번에 검출할 수 있는 장점이 있다.

[0086] 보다 구체적으로, 본 발명의 신규한 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물이 Co^{2+} 및 Sn^{2+}와 반응하는 경우, 기존 주황색을 나타내는 용액의 색이 각각 분홍색 및 빨간색으로 변색되는 특징이 있으며, CN^- 이온과 반응하는 경우, 무색으로 변화하는 특징이 있다.

[0087] 나아가, 형광 특성과 관련하여, 본 발명의 신규한 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물이 Co^{2+} 및 Sn^{2+}와 반응하는 경우, 소광 현상이 나타나, 비형광 특성으로 변화하는 특징이 있는 반면, CN^- 이온과 반응하는 경우, 형광을 유지하며 청색으로 변화하는 특징이 있다.

[0088] 상기 색 변화 및 형광 변화를 통해, 육안으로 상기 특정 독성 이온의 존재를 판단할 수 있다.

[0089] 상기 화합물은 상기 금속 이온 및 비금속 이온에 대하여 서로 다른 메커니즘으로 반응하여 변색 특성을 나타낼 수 있다.

[0090] 구체적으로, 본 발명의 신규한 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물이 상기 금속 이온(Sn^{2+} 및 Co^{2+})과 반응하는 경우, 상기 화합물의 터피리딘계 영역과 배위 결합을 통한 MLCT(metal to ligand charge-transfer transition)에 의해 색 변화를 야기하는 특징이 있는 반면, 비금속 이온(CN^-)의 경우에는 디케토피롤로피롤 영역의 카보닐 작용기에 대한 카보닐 첨가 반응 및 그에 의한 ICT(intramolecular charge-transfer transition)의 단절(disconnection)을 통해 색 변화를 야기하는 특징이 있다.

[0091] 즉, 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)은 상기 금속 및 비금속 이온에 대해 서로 다른 반응 메커니즘으로 반응하는 바, 상기 금속 및 비금속 독성 이온을 하나의 화합물을 이용하여 선택적으로 검출할 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 실시예에 따른 독성이온 검출용 조성물은 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0093] 구체적으로, 상기 독성이온 검출용 조성물은 상기 화합물을 유효성분으로 포함하여, 상기 예시한 2 이상의 독성 이온들의 존재여부를 서로 다른 반응 메커니즘을 통한 변색 특성을 이용하여 육안으로 판단할 수 있다.

[0094] 한편, 상기 독성이온 검출용 조성물은 상기 화합물 외에 추가로 용매를 포함할 수 있으며, 상기 용매는 물, C1 내지 C5 알코올, DMF(N,N-dimethylmethanamide) 및 이들의 혼합물 등을 포함할 수 있고, 구체적으로는 물 및 DMF(N,N-dimethylmethanamide)의 혼합물일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0095] 본 발명의 일 실시예에 따른 독성 이온 감지 센서는 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0096] 구체적으로, 상기 센서는 상기 화합물을 포함하는 것으로, 도 7 내지 도 9에서 개시하고 있는 바와 같이 상기

독성 이온이 낮은 농도로 존재하는 경우에도 이를 전기적 신호로 변환 및 증폭하여 서로 다른 색의 LED 램프를 점등할 수 있는 RGB-Arduino 센서인 것이 바람직하나, 당해분야의 통상의 기술자가 상기 독성 이온의 존재를 시각적으로 판단할 수 있도록 상기 화합물을 적용할 수 있는 센서의 종류를 모두 포함하는 것으로 정의한다.

[0098] **제조예**

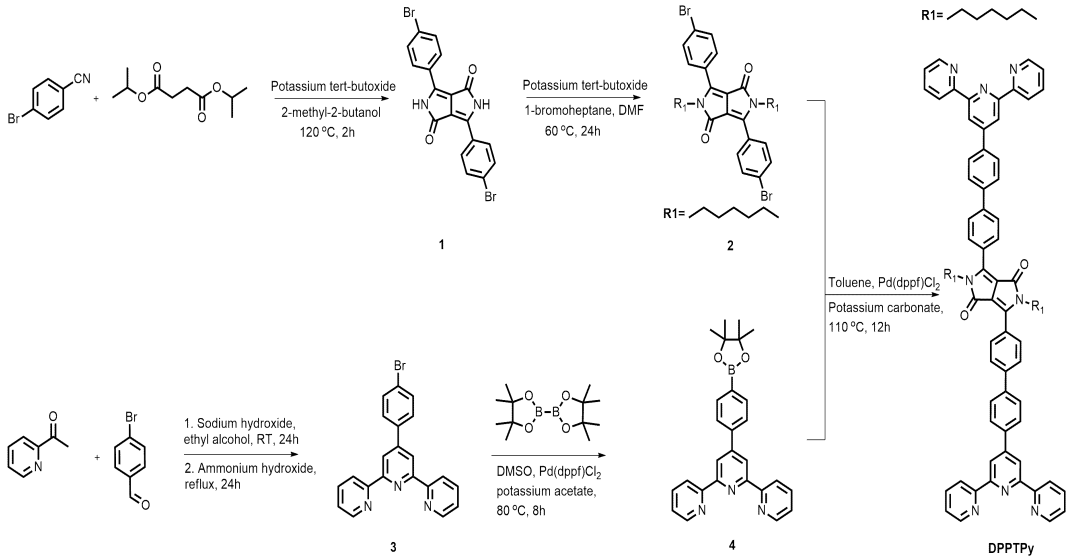
[0099] 실험 재료의 준비

[0100] 본 발명의 신규한 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물의 제조를 위해 이용되는 중간 물질, 용매, 양이온(chloride salts) 및 음이온(tetra butyl ammonium salts) 등을 sigma Aldrich 및 tokyo chemical industries로부터 구입하여 정제없이 사용하였다.

[0101] 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물의 H-NMR 및 C-NMR 은 Bruker 600 instrument를 사용하여 분석하였으며, 질량 분석은 JMS 700 JEOL spectrometer을 이용하여 수행되었다.

[0102] 한편, 형광(Fluorescence) 분석 및 자외선-가시광선(UV-Visible) 분광 스펙트럼의 분석은 각각 arian Cary Eclipse spectrophotometer 및 Agilent 8453 device을 이용하여 분석하였다. 여기/방출에 대한 슬릿 폭은 3nm로 일정하게 유지하였다. 한편, 독성 금속 이온 및 비금속 이온을 검출하기 위한 조건은 중성 pH 조건에서 수행되었다.

[0103] [scheme 1]



[0104]

[0105] 화합물 1의 제조

[0106] 2-methyl-2-butanol 20 mL 중의 27.55 mmol의 4-bromobenzonitrile(5g)을 potassium t-butoxide (3.54 g, 31.5 mmol)에 첨가하고, 120 ℃ 조건에서 30 분간 교반하였다. 이후, 10ml의 2-methyl-2-butanol에 11 mmol의 diisopropyl succinate (2.22 g)을 녹인 용액을 1 시간 동안 적가하고, 120 ℃에서 추가로 2 시간 동안 교반하였다. 이후, 반응 혼합물을 냉각시키고, 200ml의 methanol 및 10 ml의 HCl을 첨가하였다. 이후, 침전물을 여과하고, 2x100 mL의 methanol 및 물로 세척하여 순수한 적색의 불용성 고체 물질 4.0 g을 수득(수율 81.7%)하였다.

[0108] 화합물 2의 제조

[0109] 2.25 mmol의 상기 화합물 1 (1g) 및 4.5 mmol의 potassium t-butoxide(0.5g)을 25 ml의 DMF에 넣고 혼합하였다. 질소 조건에서 25℃ 상태로 1시간 동안 교반한 후, 60℃로 가열하였다.

[0110] 이후, 10ml의 DMF에 10 당량을 초과하는 1-bromoheptane를 혼합한 용액을 반응 혼합물에 적가하였다. 추가로 24시간 동안 교반하고 반응 혼합물을 냉각시킨 후, ethyl acetate를 첨가하고, 100 ml의 물로 3회 세척하였다.

[0111] 이후, ethyl acetate 및 hexane을 용리액으로 사용하여 조 물질(crude material)을 컬럼 정제함으로써 밝은 주황색의 고체 분말 0.38g을 수득하였다. 그 수율은 26.4 %였다.

[0112] Melting point: 134 내지 136 ℃;

[0113] FT-IR (KBr) (V_{max}/cm^{-1}): 2922, 2849, 1661, 1609, 1483, 1355, 1089, 1003, 843, 735, 672.

[0114] ^{1}H NMR (600 MHz $CDCl_3$): 0.75 (t, 3H, J= 6.6 Hz), 1.13 (m, 16H), 1.47 (s, 4H), 3.63 (t, 4H, 7.2 Hz), 7.57 (d, 8H, 7.2 Hz).

[0115] ^{13}C NMR (150 MHz $CDCl_3$): δ 12.9, 21.4, 25.6, 27.6, 28.3, 30.5, 40.8, 108.9, 124.7, 125.9, 129.0, 131.2, 146.4, 161.3.

[0116] HRMS (m/z) calcd. for (Bromine isotope ^{81}Br) $C_{32}H_{39}BrN_2O_2$ $[M+H]^+$: 643.1358, found 643.1361

[0118] 화합물 3의 제조

[0119] 60 ml의 ethyl alcohol에 16.2 mmol의 4-bromobenzaldehyde(3g)을 혼합한 용액에 32.4 mmol의 2-acetylpyridine(3.9g) 을 첨가하였다. 교반된 반응 혼합물에 32.4 mmol의 sodium hydroxide(1.3g)을 넣고 25℃, 질소 조건에서 24 시간 동안 교반한 후, 암모니아수 60 ml를 가하고 24 시간 동안 환류하였다.

[0120] 반응이 종료된 후, 반응 혼합물을 냉각시키고, 3x50 mL 의 ethanol 로 세척하여 4.25g의 백색 고체를 수득하였다. 그 수율은 67.5 % 였다.

[0121] Melting point: 132 내지 134 ℃;

[0122] FT-IR (KBr) (V_{max}/cm^{-1}): 3249, 1581, 1471, 1377, 1073, 823, 785, 734.

[0123] ^{1}H NMR (600 MHz DMSO-d_6): 7.52 (m, 2H), 7.77 (d, 2H, J= 8.4 Hz), 7.89 (d, 2H, J= 8.4 Hz), 8.02 (m, 2H), 8.66 (d, 2H, J= 7.8 Hz), 8.69 (s, 2H), 8.76 (d, 2H, J= 4.2 Hz).

[0124] ^{13}C NMR (150 MHz DMSO-d_6): δ 118.2, 121.4, 123.5, 125.0, 129.5, 132.7, 137.1, 137.9, 148.7, 149.8, 155.2, 156.2.

[0125] HRMS (m/z) calcd. for (Bromine isotope ^{79}Br) $C_{21}H_{15}BrN_3$ $[M+H]^+$: 388.0449, found 388.0451

[0127] 화합물 4의 제조

[0128] 5.15 mmol의 상기 화합물 3(2.0g) 및 5.419 mmol의 bis(pinacolato)diboron (1.376g)을 20 ml의 DMSO에 용해시킨 용액에 15.44 mmol의 potassium acetate (1.516g)을 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 질소 조건에서 10분간 탈기시키고, 0.18 mmol의 $Pd(dppf)Cl_2$ (0.128g)을 첨가한 후, 80℃ 조건에서 8시간 동안 교반하였다. 이후, toluene을 반응 혼합물에 첨가하고 물로 추출하였다. 2회 반복하여 유기층을 분리하고 sodium sulfate으로 건조한 후, 증발시켜 0.94 g의 백색 고체를 수득하였다. 그 수율은 42% 였다.

[0129] Melting point: 198 내지 200 ℃;

[0130] FT-IR (KBr) (V_{max}/cm^{-1}): 3379, 1566, 1462, 1385, 1069, 790, 737

[0131] ^{1}H NMR (600 MHz $CDCl_3$): 1.31 (s, 12H), 7.27 (m, 2H), 7.79 (m, 2H), 7.84 (m, 4H), 8.59 (d, 2H, J= 7.8 Hz), 8.66 (m, 4H).

[0132] ^{13}C NMR (150 MHz $CDCl_3$): δ 23.8, 82.9, 117.9, 120.3, 122.8, 125.5, 134.3, 135.8, 139.9, 148.1, 149.1,

154.9, 155.2.

[0133] HRMS (m/z) calcd. for $C_{27}H_{27}BN_3O_2$ $[M+H]^+$: 436.2196, found 436.2160

[0135] 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)의 제조

[0136] 0.92 mmol의 상기 화합물 4(0.4g) 및 0.25 mmol의 상기 화합물 2(0.16g)을 20 ml의 toluene에 혼합한 용액에 2.68 mmol의 potassium carbonate(0.28g)을 첨가하였다. 이후, 반응 혼합물을 질소 조건에서 10분 간 탈기시켰다.

[0137] 이후, 0.05 mmol의 $Pd(dppf)Cl_2$ (0.037g)을 첨가한 후, 110 ℃에서 12 시간 동안 교반하였다. 이후, 반응 혼합물을 25℃로 냉각시키고, 반응 혼합물에 50 ml의 물을 첨가한고, 3x100 mL의 dichloromethane으로 추출하였다. 이후, sodium sulfate 상에서 건조시키고, 조 물질(crude material)을 메탄올로 재결정화하여 갈색 고체 화합물 0.23 g을 수득하였다.

[0138] Melting point: 296 내지 298 ℃;

[0139] FT-IR (KBr) (V_{max}/cm^{-1}): 2920, 1661, 1575, 1381, 1084, 791, 739, 624.

[0140] ^1H NMR (600 MHz $CDCl_3$) 0.76 (t, 6H, J= 7.2 Hz), 1.18 (m, 16H), 1.55 (m, 4H), 3.77 (bs, 4H), 7.27 (d, 4H, J= 5.4 Hz), 7.71 (m, 8H), 7.78 (m, 4H), 7.88 (d, 4H, J= 7.2 Hz), 7.94 (d, 4H, 7.8 Hz), 8.58 (d, 4H, J= 7.2 Hz), 8.65 (s, 4H), 8.70 (s, 4H).

[0141] ^{13}C NMR (150 MHz $CDCl_3$): δ 13.0, 21.5, 25.7, 27.7, 28.4, 28.6, 30.6, 41.0, 108.9, 117.6, 120.3, 122.8, 126.3, 126.5, 126.8, 128.3, 135.8, 135.8, 137.0, 139.4, 141.8, 146.9, 148.1, 148.1, 148.4, 154.9, 155.1, 161.7.

[0142] HRMS (m/z) calcd. for $C_{74}H_{67}N_8O_2$ $[M+H]^+$: 1099.5387, found 1099.5393

[0143] **실험예**

[0144] 시각적 관찰 실험

[0145] 본 발명의 상기 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)의 독성 이온 검출 능력을 확인하기 위해, 시각적 관찰 실험을 진행하였으며, 그 결과는 도 1과 같다.

[0146] 구체적으로, 1:1(v/v) DMF/H_2O 용액에서, 다양한 종류의 양이온 및 음이온 $2x10^{-5}$ M 에 대한 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy) $2x10^{-5}$ M 의 검출 능력을 시각적으로 확인하였다.

[0147] 도 1A 및 도 1C를 참조하면, 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)이 포함된 용액은 주황색을 나타내는 것을 확인할 수 있으나, Co^{2+} 를 첨가하는 경우 분홍색으로 변화한 것을 확인할 수 있으며, Sn^{2+} 를 첨가하는 경우, 붉은색을 나타내는 것을 확인할 수 있다. 또한, CN^-를 첨가하는 경우, 무색으로 변화하는 것을 확인하였다. 다만, 상기 이온들을 제외한 나머지 이온들을 첨가하는 경우에는 색변화가 확인되지 않았다.

[0148] 한편, 형광 변화를 확인한 도 1B 및 도 1D를 참조하면, 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)이 포함된 용액은 노란빛을 띄는 형광 오렌지색을 나타내는 것을 확인할 수 있으나, Co^{2+} 을 첨가하는 경우 형광색을 잃는 것을 확인하였으며, Sn^{2+}를 첨가하는 경우 또한 비형광 적색으로 변화하여 형광 특성을 잃는 것을 확인하였다. 다만, CN^-를 첨가하는 경우에는 형광을 띄는 청색으로 변화하는 것을 확인하였다.

[0149] 이를 통해, 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)은 특정 이온에 대해 선택적으로 반응하여 서로 다른 색상을 생성할 수 있는 것을 확인하였으며, 하나의 화합물을 이용하여 다양한 종류의 독성 이온을 감지할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0151] UV-Visible spectra 분석 실험

[0152] 상기 시각적 관찰 실험결과를 구체적 데이터로 확정하기 위해, UV-Visible 스펙트럼 분석 실험을 진행하였다.

[0153] 양이온 첨가에 따른 결과를 확인한 도 2A를 참조하면, 1:1(v/v) DMF/H_2O 용액에 포함된 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)의 흡수 피크(peak)는 283 nm 및 322 nm 에 나타나는 것을 확인하였으며, 491 nm에서 브로드 피크(broad peak)가 나타남을 확인하였다.

[0154] 반면, Co^{2+} 이온의 첨가 시, 브로드 피크(broad peak)가 적색 편이되어 500 내지 580 nm에서 확인되었다. 또한, Sn^{2+} 이온의 첨가 시, 기존 피크의 강도가 소폭 상승된 것을 확인하였으며, 브로드 피크(broad peak) 영역이 약 8 nm 정도 편이 되어 501 nm 에서 나타남을 확인할 수 있다. 이는, 앞서 살핀 시각적 관찰 실험 결과와 일치되는 결과이다.

[0155] 다만, 실험에 사용된 다른 양이온들 (Al^{3+}, Cr^{2+}, Cu^{2+}, Hg^{2+}, Fe^{2+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, K^{+}, Na^{+}, Ni^{2+} 등)에 대해서는 피크 변화가 확인되지 않았으며, 색변화 또한 확인되지 않았다.

[0156] 한편, 음이온 첨가에 따른 결과를 확인한 도 2B를 참조하면, CN^{-} 이온을 첨가하는 경우만 피크의 변화가 나타나는 것을 확인하였으며, 구체적으로 491 nm 영역의 흡수 피크(peak)가 사라지는 것을 확인하였다.

[0158] 흡수 적정 실험(absorption titration experiment)

[0159] 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)의 Co^{2+}, Sn^{2+} 및 CN^{-}에 대한 결합 능력을 흡수 적정 실험으로 확인하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0160] 구체적으로, 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy) $2x10^{-5}$ M 에 1:1(v/v) DMF/H_2O을 혼합한 용액(독성이온 검출용 조성물)에 상기 Co^{2+}, Sn^{2+} 및 CN^{-} 을 각각 $2x10^{-5}$ M 까지 서서히 첨가함에 따라 UV-Visible 스펙트럼의 변화를 확인하였다.

[0161] 상기 검출 용액은 3개의 흡수 피크(peak)를 나타내었으며, 구체적으로, 283 nm, 322 nm 및 493 nm 영역에서 피크를 확인하였다.

[0162] 도 3A를 참조하면, Sn^{2+}를 $2x10^{-5}$ M 까지 서서히 첨가하는 경우, 283 nm의 피크(peak)는 증가하였으며, 322 nm 영역의 피크(peak)가 사라짐과 동시에, 349 nm 의 피크(peak)가 새롭게 확인되었다. 한편, 기존 493 nm의 피크(peak)는 501 nm로 편이되는 것을 확인할 수 있다. 상기 결과는 형광 오렌지 색으로부터 붉은 색으로의 색깔 변화를 의미하는 것이다.

[0163] 한편, 도 3B를 참조하면, Co^{2+}를 $2x10^{-5}$ M 까지 서서히 첨가하는 경우, 283 nm 및 322 nm 의 피크는 감소하는 것을 확인하였으며, 493 nm의 피크는 점차 증가함과 동시에, 장파장 쪽으로 편이되며 520 내지 580 nm 영역에서 브로드한 피크(peak)를 형성하는 것을 확인할 수 있다. 상기 결과는 분홍색으로의 색깔 변화를 의미하는 것이다.

[0164] 한편, 도 3C를 참조하면, CN^{-}를 $2x10^{-5}$ M 까지 서서히 첨가하는 경우, 491 nm 영역의 피크(peak) 강도가 점차 감소하여 사라지는 것을 확인하였고, 나아가 283 nm 및 322 nm 영역에서 피크(peak)가 감소하여 사라짐과 동시에 297 nm 영역에서 새로운 피크(peak)가 형성되는 것을 확인하였다.

[0165] 상기 결과는 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)의 Co^{2+}, Sn^{2+} 및 CN^{-}에 대한 결합 능력이 우수하여 상기 이온들을 선택적으로 감지할 수 있음을 보여주는 것이다.

[0167] 형광 스펙트럼(Fluorescence spectra) 분석 실험

[0168] 상기 시각적 관찰 실험결과를 구체적 데이터로 확정하기 위해, 형광 스펙트럼 분석 실험을 진행하였다.

[0169] 도 4A 및 4B를 참조하면, 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy) $2x10^{-5}$ M 및 1:1(v/v) DMF/H_2O을 혼합한 용액(독성이온 검출용 조성물)에 Co^{2+} 및 Sn^{2+} 이온을 첨가한 경우, 형광 소광 효과가 발생하는 것을 확인하였으며, CN^- 이온을 첨가하는 경우, 형광 강화 효과가 나타나는 것을 확인하였다.

[0170] 한편, 형광 적정 실험(fluorescence titration experiment)을 통해 상기 Sn^{2+}, Co^{2+} 및 CN^- 이온의 검출 능력을 구체적으로 확인하였다.

[0171] 상기 검출 용액은 383 nm 및 571 nm에서 피크(peak)가 나타나는 것을 확인하였다.

[0172] 한편, 도 5A를 참조하면, Sn^{2+} 를 $2x10^{-5}$ M 까지 서서히 첨가함에 따라 상기 2 개의 피크들이 점차 감소하는 것을 확인할 수 있으며, 2 당량의 Sn^{2+} 가 상기 용액에 첨가되는 경우, 상기 피크(peak)가 모두 소멸되는 것을 확인할 수 있다.

[0173] 한편, 도 5B를 참조하면, Co^{2+} 첨가의 경우, 매우 낮은 농도에서도 상기 피크(peak)가 모두 소멸하는 것을 확인할 수 있다. 즉, Co^{2+}의 경우, 매우 낮은 농도에서도 자발적으로 상기 형광 소광 효과가 나타남을 알 수 있다.

[0174] 한편, 도 5C를 참조하면, CN^- 첨가의 경우, 그 농도가 증가함에 따라, 383 nm 영역의 피크(peak)는 점차 증가함과 동시에, 571nm 영역의 피크는 점차 감소하는 것을 확인할 수 있다. 또한, 2 당량의 CN^- 를 첨가하는 경우, 571 nm 영역의 피크(peak)는 완전히 사라지는 것을 확인하였고, 383 nm 영역의 피크(peak)는 강화되는 것을 확인하였다.

[0175] 한편, 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)에 대해 상기 이온들이 첨가되기 전 및 후의 양자수율(quantum yield)은 quinine sulfate 를 표준으로 하여 하기 식 1로부터 계산되어질 수 있다:

[0176] [식 1]

[0177] $$\Phi_x = \Phi_{ST} (Grad_x/Grad_{ST}) (\eta_x^2/ \eta_{ST}^2)$$

[0178] 상기 식 1에서 아래 첨자 ST 및 X는 각각 표준(standard) 및 테스트(test)를 의미하며, Φ는 형광 양자 수율(fluorescence quantum yield)을 의미하며, Grad는 형광 강도 대 흡광도 플롯의 구배를 의미한다. 한편, η는 용매의 굴절률을 의미한다.

[0179] 상기 식 1을 통한 계산 결과, DPPTPy의 Sn^{2+} 이온의 양자 수율은 0.49에서 0.09로 감소하는 것으로 나타났으며, CN^- 이온을 첨가한 후의 양자수율은 0.07로 계산되었다.

[0180] 반응 메커니즘의 분석

[0181] Sn^{2+} 및 CN^- 이온과 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy) 사이의 결합 부위 및 결합 능력을 질량 분석법에 의해 확인하였다.

[0182] 구체적으로, 상기 이온을 각각 2당량 씩 첨가한 후, 결합 부위 및 결합능력을 질량 분석법(A mass spectral analysis)에 의해 실험하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

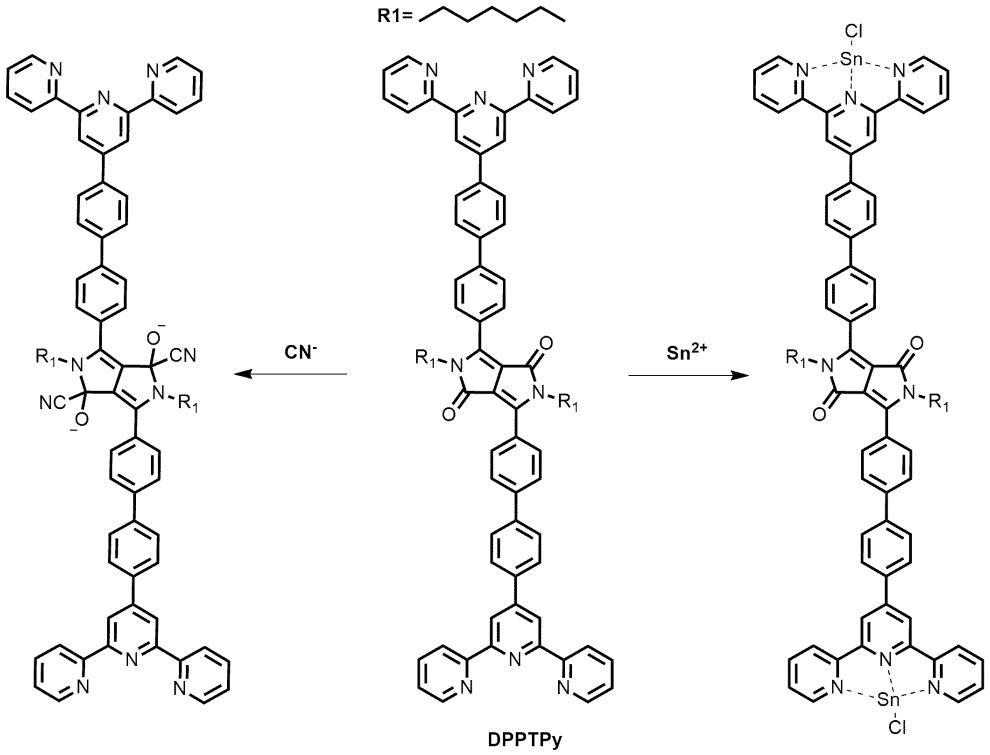
[0183] 구체적으로, 도 6A은 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)에 Sn^2 이온이 결합한 경우의 HRMS spectrum 결과를 나타내며, 도 6B는 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)에 CN^- 이온이 결합한 경우의 HRMS spectrum 결과를 나타낸 것이다.

[0184] 보다 구체적으로, 도 6A에서 확인되는 1408.2 피크(peak) 및 도6B에서 확인되는 1150.2 피크(peak) 등을 참조하면, 하기 scheme 2에서 제안하고 있는 결합 자리와 일치함을 확인할 수 있다.

[0185] 상기 결과를 종합하면, 금속 이온(Sn^{2+} 및 Co^{2+})의 경우 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTP

y)의 터피리딘계 영역과 배위 결합하는 특징이 있으며, 비금속 이온(CN^-)의 경우 디케토피롤로피롤 영역에 카보닐 첨가 반응함으로써, 이중 감지 메커니즘을 통한 금속 및 비금속 독성 이온을 선택적으로 검출할 수 있다는 것을 확인하였다.

[0186] [scheme 2]



[0187]

[0188] RGB 센서 키트의 제작

[0189] RGB 센서로 TCS3200 모듈을 포함하고 있는 RGB 센서키트를 제작하였고, 그 작용기전은 도 7에서 나타낸 바와 같다.

[0190] 한편, 도 8은 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)이 적용된 RGB 센서가 CN^-, Co^{2+} 및 Sn^{2+} 이온을 검출한 경우 이에 응답하는 상태를 나타낸 것이며, 도 9는 상기 RGB 센서의 코딩 데이터 및 CN^-, Co^{2+} 및 Sn^{2+} 이온을 검출한 경우 작동하는 알고리즘을 나타낸 것이다.

[0191] 이에 대해 구체적으로 설명하면, 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)이 포함되어 있는 sample holder에 금속 이온이 첨가되는 경우, 앞서 살핀 특정 색변화를 LED 램프에 나타냄에 따라 시각적으로 독성 이온의 존재를 확인할 수 있다.

[0192] 구체적으로, 독성 이온이 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)이 포함되어 있는 sample holder에 첨가되는 경우, 상기 화합물의 특정 색변화를 나타낸다. 이후, USART 형식의 데이터가 코딩 알고리즘에 따라 아두이노 보드(Arduino board)로 전송되고, 이후 브레드 보드 (breadboard)로 전송된 후, 해당 신호가 LED 램프로 전송되어 자발적으로 발광하게 된다.

[0193] 상기 장치를 제조한 후, 상기 이온들에 따른 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)의 효율성을 확인하였다.

[0194] 구체적으로, 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)은 본 발명의 독성 이온들에 대해 선택적인 색 변화를 나타낸다. 상기 이온들의 농도가 낮을 때에도 육안으로 명확하게 상기 이온들의 존재를 확인할 수 있도록 TCS3200 sensor를 사용한 RGB Arduino device 개발하였다.

[0195] 상기 device는 RGB 값을 읽는데 사용되는 내부 포토다이오드(internal photodiode)를 포함하고, 상기 장치에 적용된 통계 알고리즘은 센서 모듈로부터 생성된 데이터를 코딩한다.

[0196] 보다 구체적으로, $2x10^{-5}$ M의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)을 포함하는 검출 용액에 대해, $2x10^{-5}$ M의 Co^{2+}, Sn^{2+} 및 CN^- 이온이 첨가되는 경우, 상기 RGB Arduino 장치에서 색상 변화가 결정됨으로써 그 결과를 빠르게 모니터링하고 기록할 수 있다.

[0198] 다양한 수상 환경에서의 독성 이온 검출 실험

[0199] 5 ml의 식수, 탈이온수 및 수돗물을 각각 준비하고, 이에 상기 독성 이온(Co^{2+}, Sn^{2+} 및 CN^-) 100 ppm을 첨가하였다. 상기 이온들이 첨가된 3가지 물 샘플을 $2x10^{-5}$M의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)이 포함된 검출 용액(5ml)에 각각 첨가한 후, 상기 검출 용액의 변화를 관찰하였고, 그 결과를 도 10에 나타내었다.

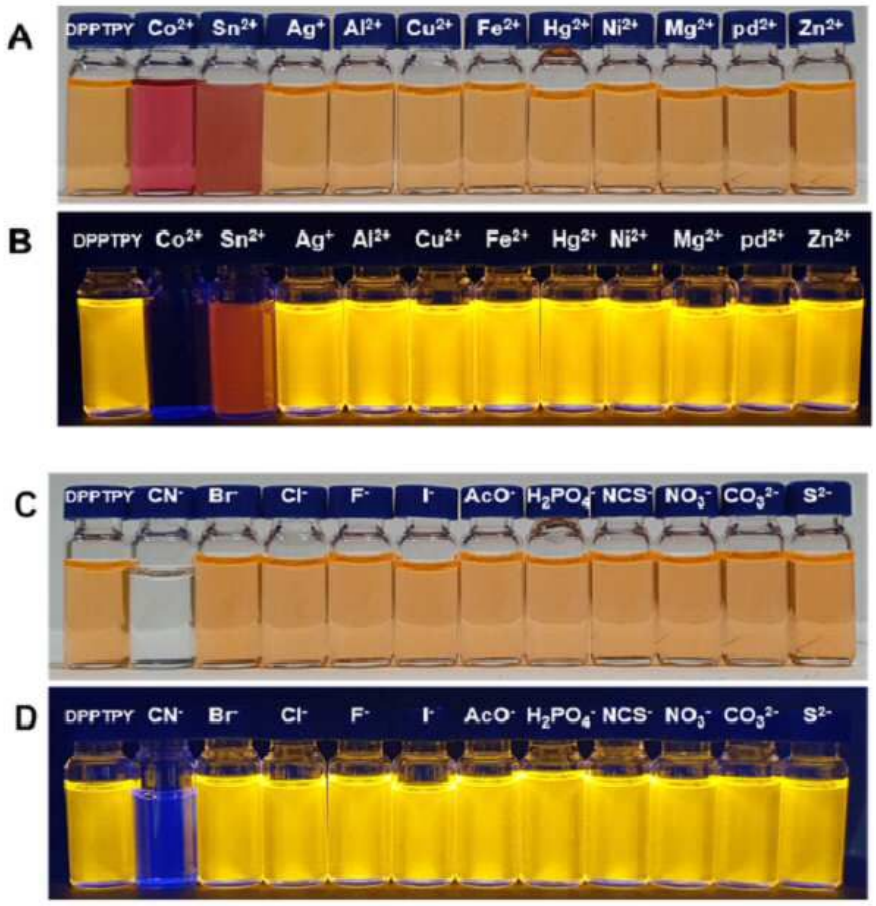
[0200] 도 10을 참조할 때, 모든 실험 조건에서 즉각적인 색상 변화가 나타나는 것을 확인하였으며, 구체적으로 Co^{2+} 의 경우 분홍색을 나타내었고, Sn^{2+}의 경우 빨간색을 나타내었으며, CN^- 의 경우 무색으로 변화하는 것을 확인하였다.

[0201] 즉, 본 발명의 디케토피롤로피롤-터피리딘계 화합물(DPPTPy)의 경우, 상기 독성이온들과 서로 다른 메커니즘으로 반응하여 서로 다른 색 변화를 나타내는 바, 음이온 및 양이온을 하나의 화합물을 이용하여 동시에 검출할 수 있는 장점이 있다.

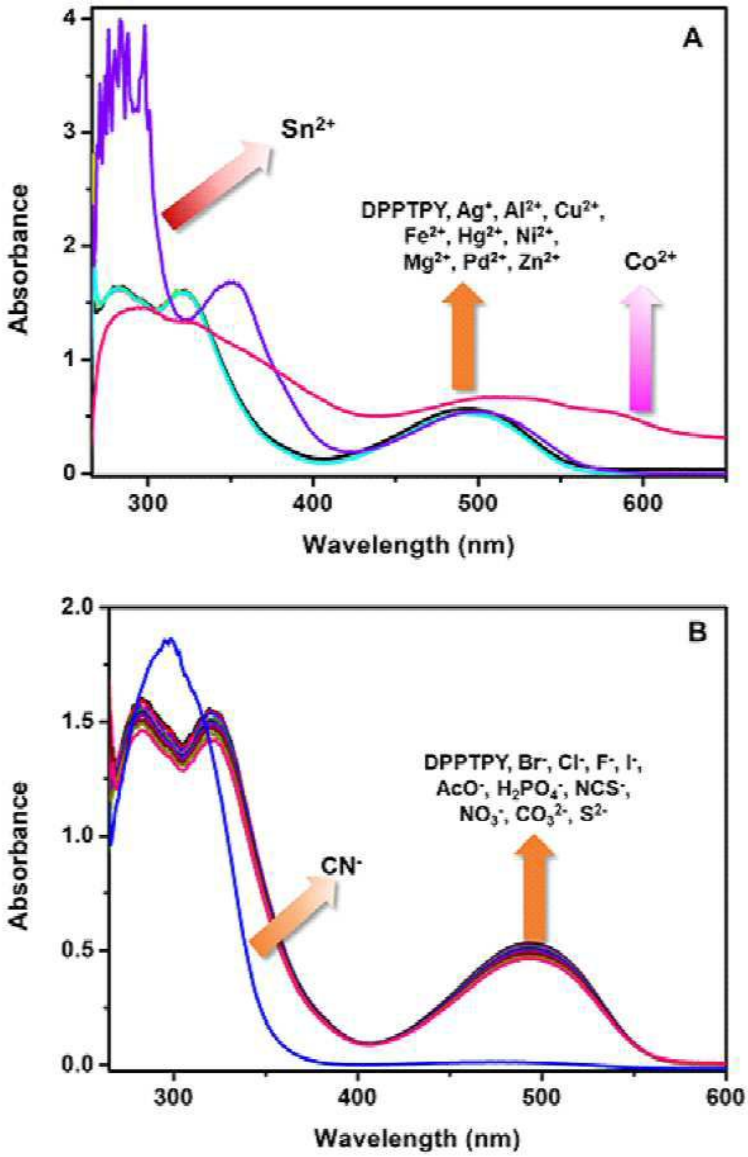
[0203] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

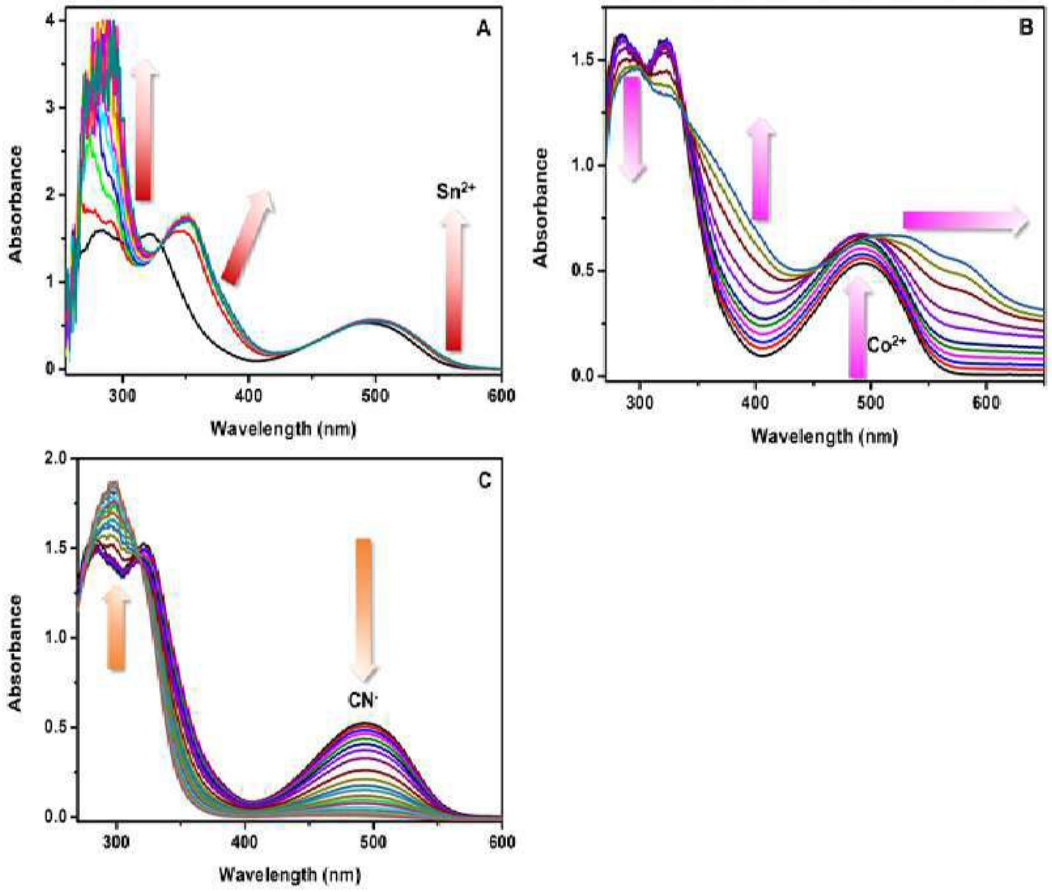
도면1


A
DPPTPY Co2+ Sn2+ Ag+ Al2+ Cu2+ Fe2+ Hg2+ Ni2+ Mg2+ pd2+ Zn2+
B
DPPTPY Co2+ Sn2+ Ag+ Al2+ Cu2+ Fe2+ Hg2+ Ni2+ Mg2+ pd2+ Zn2+
C
DPPTPY CN- Br- Cl- F- I- AcO- H2PO4- NCS- NO3- CO32- S2-
D
DPPTPY CN- Br- Cl- F- I- AcO- H2PO4- NCS- NO3- CO32- S2-

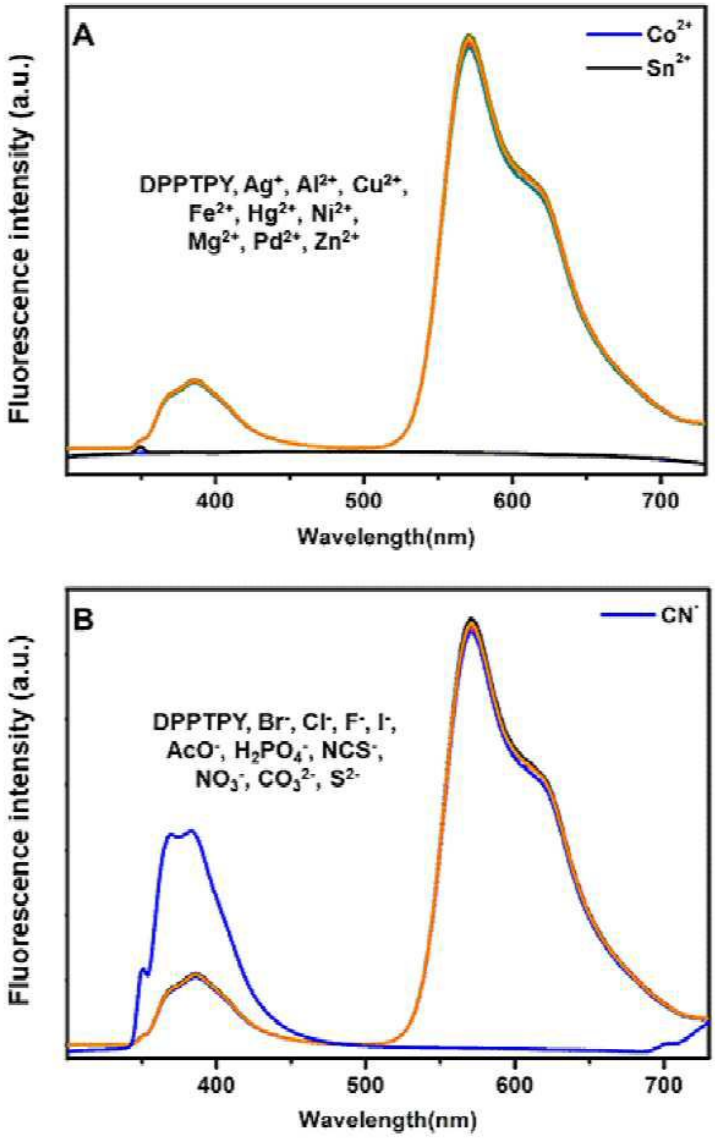
도면2


A
Absorbance
Wavelength (nm)
Sn2+
DPPTPY, Ag+, Al2+, Cu2+,
Fe2+, Hg2+, Ni2+,
Mg2+, Pd2+, Zn2+
Co2+
B
Absorbance
Wavelength (nm)
CN-
DPPTPY, Br-, Cl-, F-, I-,
AcO-, H2PO4-, NCS-,
NO3-, CO32-, S2-

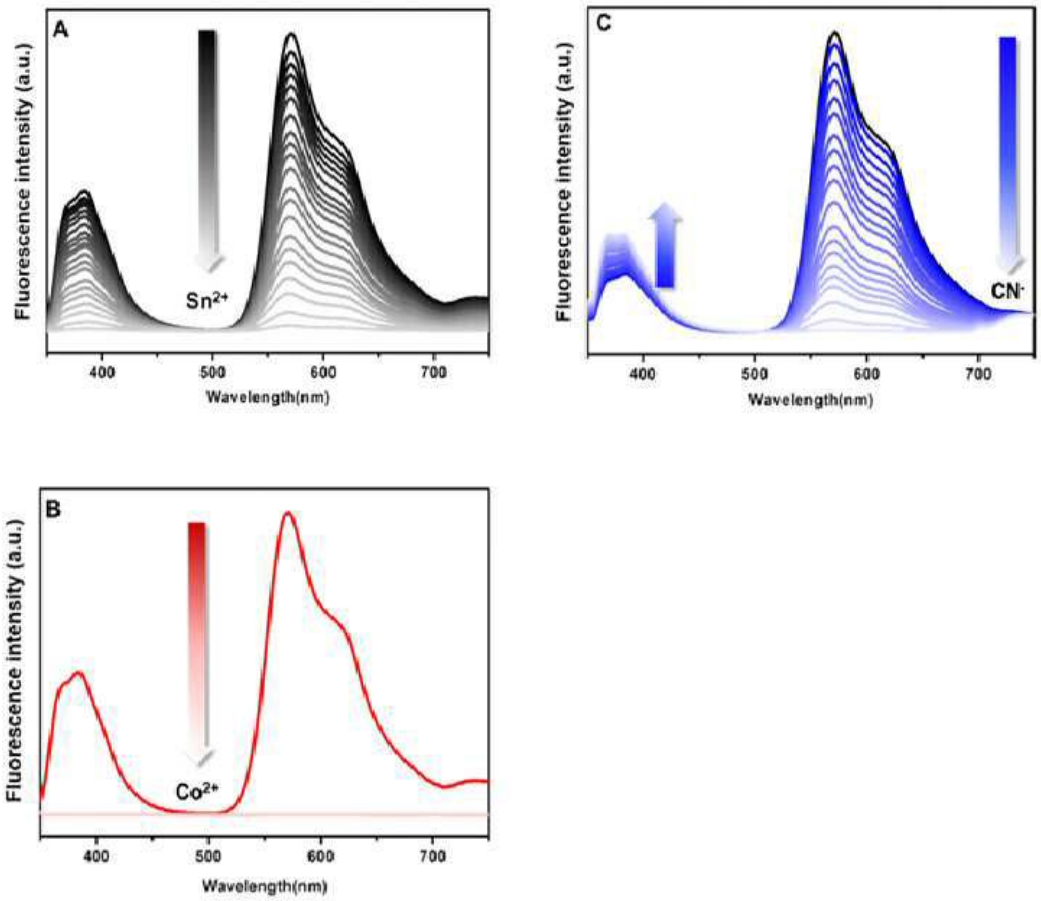
도면3


A
Absorbance
Wavelength (nm)
Sn2+
B
Absorbance
Wavelength (nm)
Co2+
C
Absorbance
Wavelength (nm)
CN-

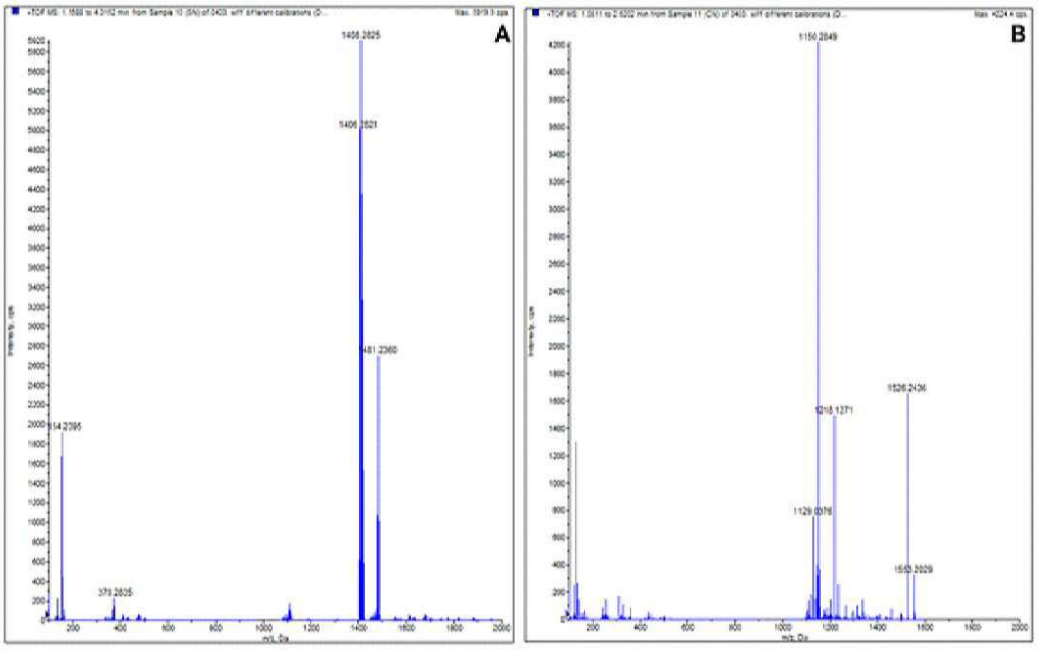
도면4


A
Co2+
Sn2+
DPPTPY, Ag+, Al2+, Cu2+,
Fe2+, Hg2+, Ni2+,
Mg2+, Pd2+, Zn2+
Fluorescence intensity (a.u.)
400
500
600
700
Wavelength(nm)
B
CN-
DPPTPY, Br-, Cl-, F-, I-,
AcO-, H2PO4-, NCS-,
NO3-, CO32-, S2-
Fluorescence intensity (a.u.)
400
500
600
700
Wavelength(nm)

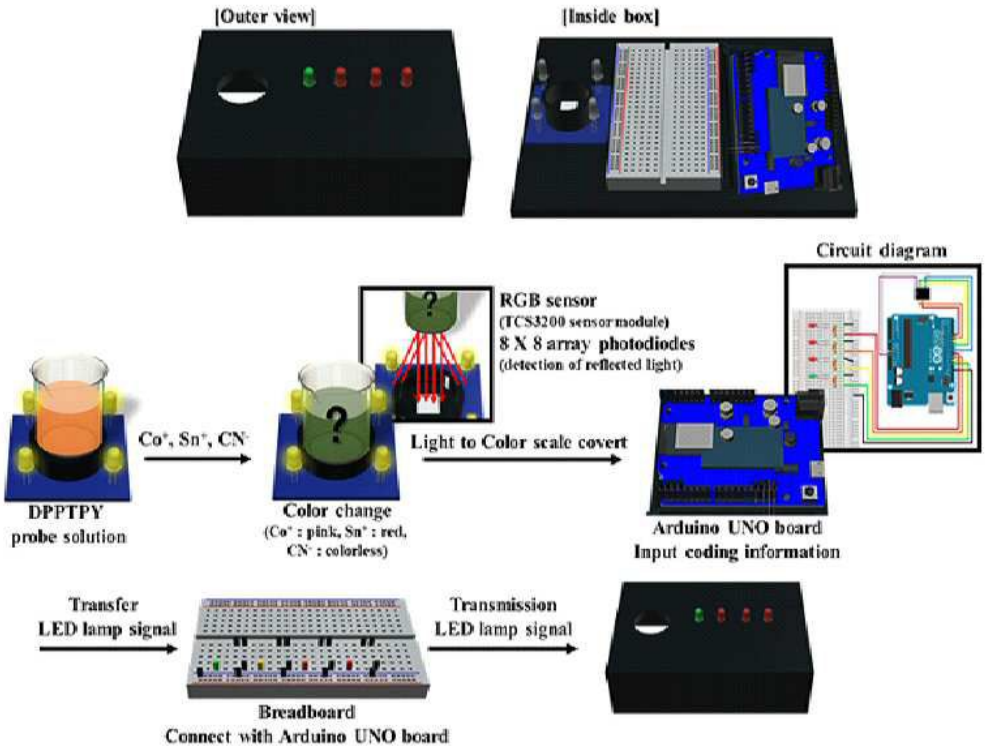
도면5


A
Fluorescence intensity (a.u.)
Sn2+
400
500
600
700
Wavelength(nm)
C
Fluorescence intensity (a.u.)
CN-
400
500
600
700
Wavelength(nm)
B
Fluorescence intensity (a.u.)
Co2+
400
500
600
700
Wavelength(nm)

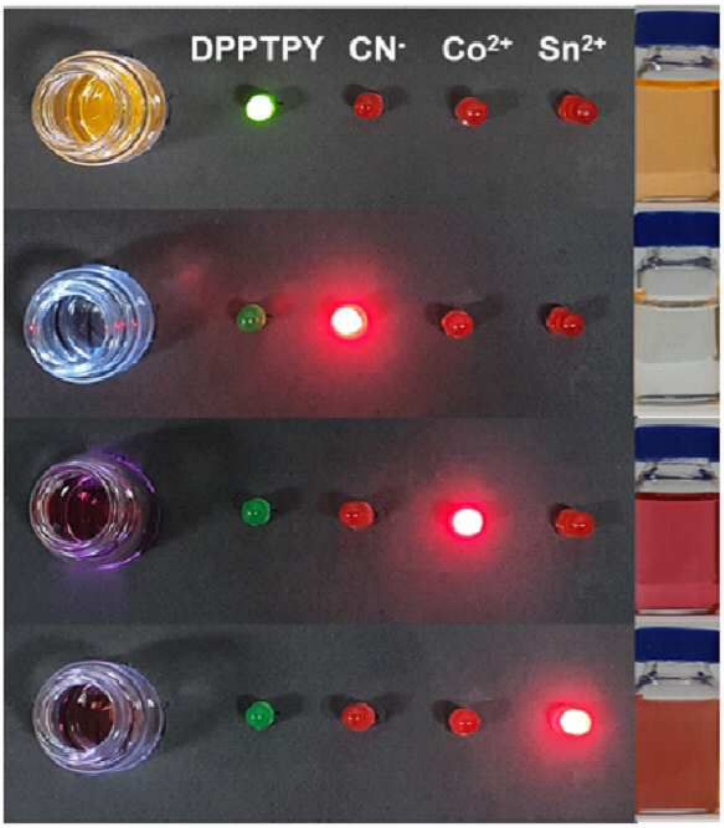
도면6


A
B

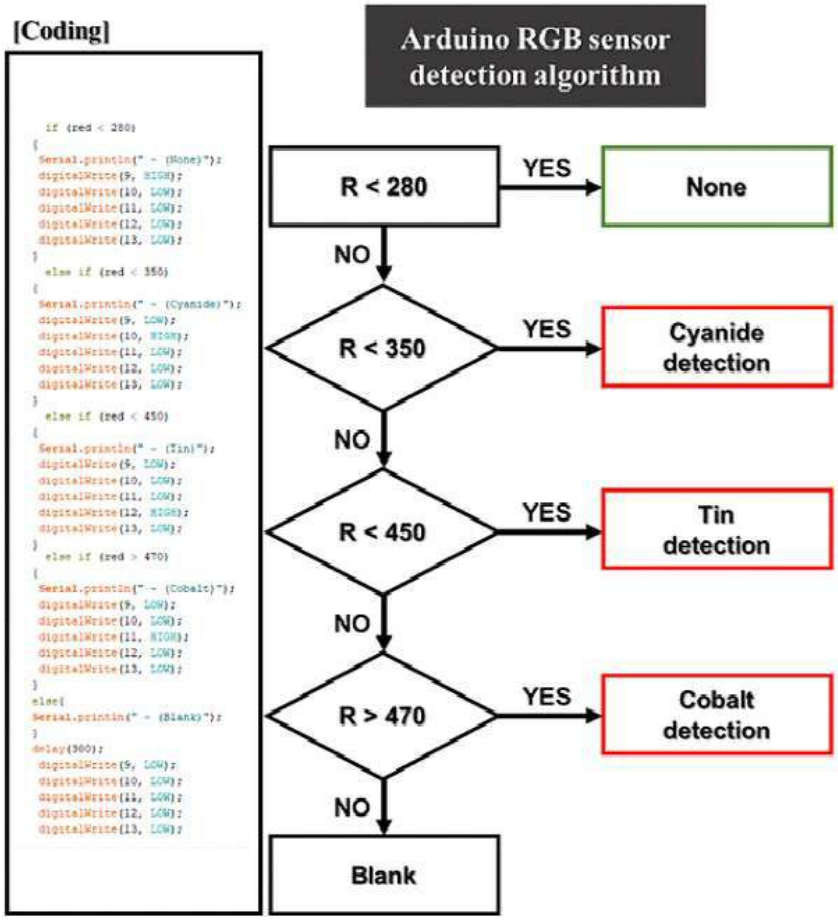
도면7


[Outer view]
[Inside box]
Circuit diagram
RGB sensor
(TCS3200 sensor module)
8 X 8 array photodiodes
(detection of reflected light)
Co⁺, Sn⁺, CN⁻
Light to Color scale covert
DPPTPY
probe solution
Color change
(Co⁺ : pink, Sn⁺ : red,
CN⁻ : colorless)
Arduino UNO board
Input coding information
Transfer
LED lamp signal
Transmission
LED lamp signal
Breadboard
Connect with Arduino UNO board

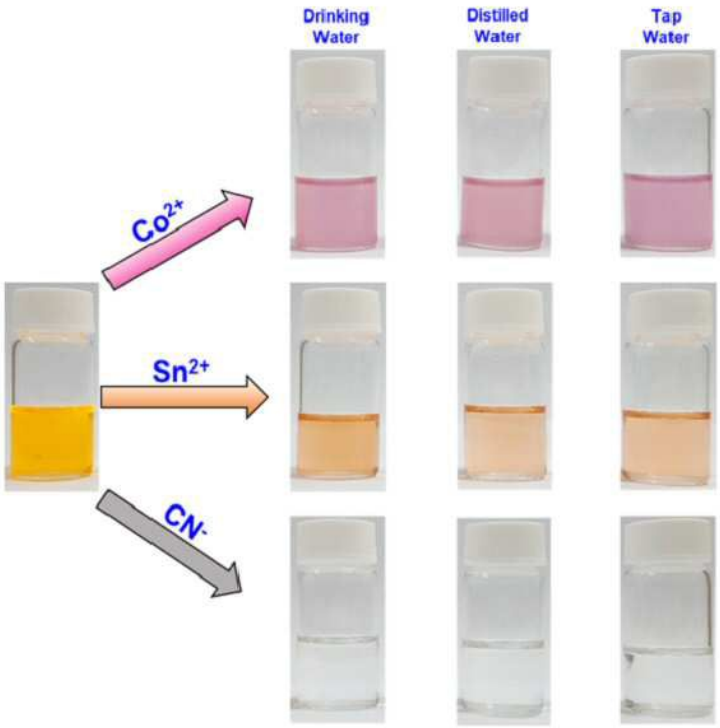
도면8


DPPTPY
CN⁻
Co²⁺
Sn²⁺

도면9


[Coding]
Arduino RGB sensor detection algorithm
R < 280
YES
None
NO
R < 350
YES
Cyanide detection
NO
R < 450
YES
Tin detection
NO
R > 470
YES
Cobalt detection
NO
Blank

도면10


Drinking Water
Distilled Water
Tap Water
Co2+
Sn2+
CN-