



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0071817
(43) 공개일자 2009년07월02일

(51) Int. Cl.

C09K 11/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0139726

(22) 출원일자 2007년12월28일

심사청구일자 2007년12월28일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 가좌동 900

(72) 발명자

정종화

경남 진주시 주악동 금호석류아파트 107동 1002호

이혜영

경남 진주시 주악동 현대 성우트리플렉스 A동 1401호

(74) 대리인

권오식, 박창희, 김종관

전체 청구항 수 : 총 13 항

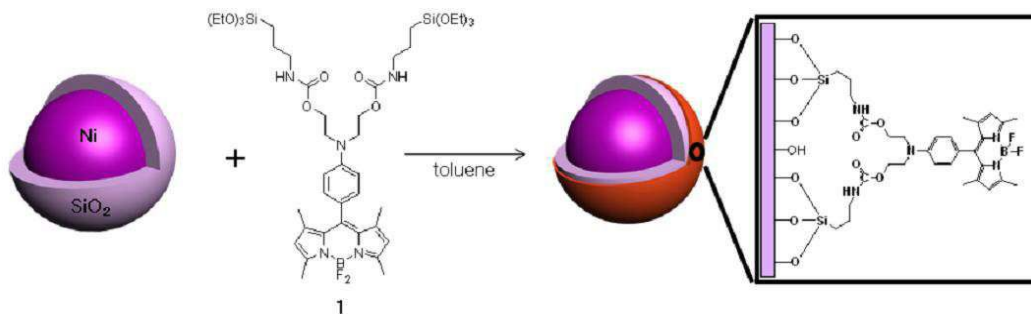
(54) 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 자성 광학 센서

(57) 요약

본 발명은 금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기 및 BODIPY(Borondipyrromethene Difluoride)계 발광단을 포함하는 발광 수용체 화합물이 실리카 나노 지지체 표면에 결합하여 제조된 것을 특징으로 하는 흡착제 및 이를 이용한 광학센서에 관한 것이다.

본 발명에 따른 광학 센서는 금속이온 특히 Pb^{2+} 의 결합에 따른 형광 특성의 변화가 뚜렷하고 산과 염기에 의한 회수가 용이하여, 의학 분야 및 환경 분야에서 금속이온 특히 Pb^{2+} 를 검출하기 위한 형광측정기(fluorimetric kit)로의 응용성이 높을 것으로 기대된다. 또한 자성을 갖는 실리카 나노 지지체를 사용하는 경우 물이나 혈액 내의 중금속 등을 특별한 여과 과정을 거치지 않고 자기적 성질을 이용하여 쉽게 분리할 수 있는 장점이 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2007-02002-0037-0

부처명 환경부, 한국환경진흥연구원

연구사업명 차세대 핵심환경기술개발사업

연구과제명 고 효율 중금속 분리/제거용 다공성 유기-무기 하이브리드나노소재 개발

주관기관 경상대학교

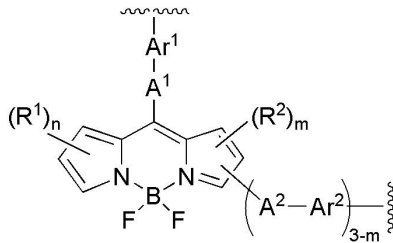
연구기간 2007년 04월 01일 ~ 2009년 03월 31일

특허청구의 범위

청구항 1

금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기 및 하기 구조식 1의 발광단을 가지는 발광수용체 화합물이 실리카 지지체 표면에 결합하여 제조된 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 흡착제.

[구조식 1]



[상기 구조식 1에서 R¹ 및 R²는 독립적으로 수소, (C1~C7)알킬기, 할로젠 원소, 니트로기, 니트릴기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기이고, 상기 알킬기 또는 아르알킬기의 알킬은 불포화 결합을 포함할 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기의 탄소원자는 N, O, S로부터 선택되는 헤테로 원소로 치환될 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있으며;

Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 (C6~C20)아릴렌으로부터 선택되고 상기 아릴렌의 탄소는 질소, 산소, 황으로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있으며, 상기 Ar¹ 및 Ar²는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있고;

A¹ 및 A²는 독립적으로 화학결합 또는 (C2~C8)알케닐렌으로부터 선택되며;

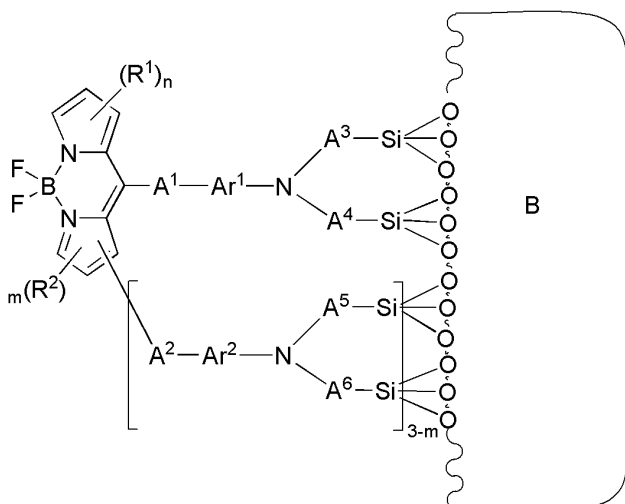
상기 m 및 n은 독립적으로 1 내지 3의 정수이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 광학센서는 하기 구조식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 흡착제.

[구조식 2]



[상기 구조식 2에서, B는 실리카 나노튜브, 실리카 나노 스피어, 실리카 입자 또는 실리카 메조포러스에서 선택되는 실리카 지지체이고;

Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 페닐렌, 나프틸렌 또는 안트릴렌으로부터 선택되며, 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있고;

A^1 및 A^2 는 독립적으로 화학결합이거나 에테닐렌($-CH=CH-$)으로부터 선택되며;

A^3 내지 A^6 은 독립적으로 (C1~C30)알킬렌이고 불포화 결합($-C=C-$), 에스테르기($-COO-$), 이미드기($-NH-$), 카바메이트기($-OOCNH-$), 아마이드기($-NHCO-$), 티오아מיד기($-NHCS-$), 우레아기($-NHCONH-$), 티오우레아기($-NHCSNH-$), 카르보닐기($-CO-$), 또는 티오카르보닐기($-CS-$)로부터 선택되는 하나 이상을 상기 알킬렌 사슬 내에 포함할 수 있으며;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, (C1~C7)알킬기, 할로젠 원소, 니트로기, 니트릴기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기이고, 상기 알킬기 또는 아르알킬기의 알킬은 불포화결합을 포함할 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기의 탄소원자는 N, O, S로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있으며;

m 및 n은 독립적으로 1 내지 3의 정수이다.]

청구항 3

제 2항에 있어서,

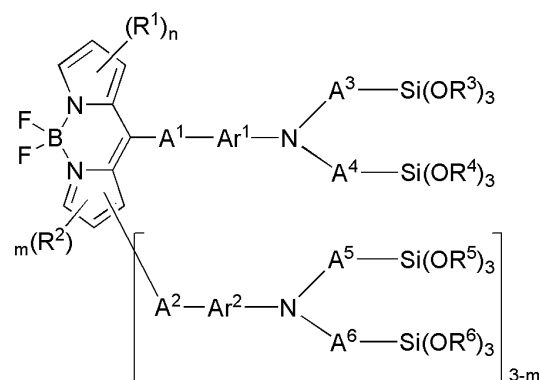
상기 Ar^1 및 Ar^2 는 페닐렌이고, R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, (C1~C3)알킬기 또는 할로젠 원소로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 흡착제.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 발광 수용체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 흡착제.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 페닐렌, 나프틸렌 또는 안트릴렌으로부터 선택되며, 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있고;

A^1 및 A^2 는 독립적으로 화학결합이거나 에테닐렌($-CH=CH-$)으로부터 선택되며;

A^3 내지 A^6 은 독립적으로 (C1~C30)알킬렌이고 불포화 결합($-C=C-$), 에스테르기($-COO-$), 이미드기($-NH-$), 카바메

이트기(-OOCNH-), 아마이드기(-NHCO-), 티오아미드기(-NHCS-), 우레아기(-NHCONH-), 티오우레아기(-NHCSNH-), 카르보닐기(-CO-), 또는 티오카르보닐기(-CS-)로부터 선택되는 하나 이상을 상기 알킬렌 사슬 내에 포함할 수 있으며;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, (C1~C7)알킬기, 할로젠 원소, 니트로기, 니트릴기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기이고, 상기 알킬기 또는 아르알킬기의 알킬은 불포화결합을 포함할 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기의 탄소원자는 N, O, S로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있으며;

m 및 n은 독립적으로 1 내지 3의 정수이고;

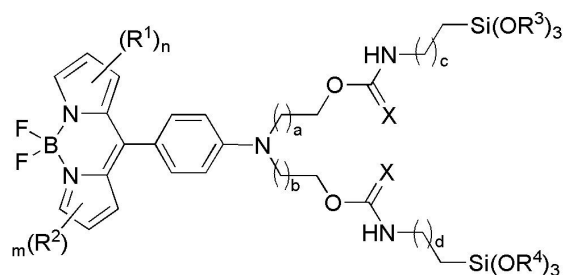
R^3 내지 R^6 은 독립적으로 (C1~C7)알킬기이다.]

청구항 5

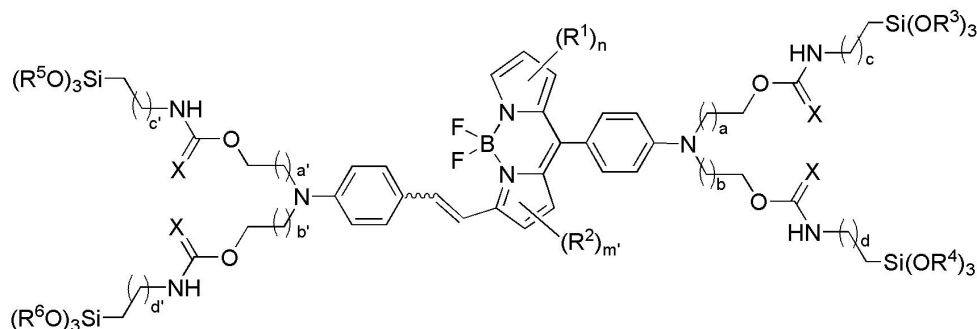
제 4항에 있어서,

상기 발광 수용체 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 흡착제.

[화학식 2]



[화학식 3]



[상기 화학식 2 및 화학식 3에서 X는 산소원자(O) 또는 황원자(S)로부터 선택되며;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, (C1~C7)알킬기, 할로젠 원소, 니트로기, 니트릴기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기이고, 상기 알킬기 또는 아르알킬기의 알킬은 불포화결합을 포함할 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기의 탄소원자는 N, O, S로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있으며;

R^3 내지 R^6 은 독립적으로 (C1~C7)알킬기로부터 선택되고;

a, a', b, 및 b'은 독립적으로 0 내지 4의 정수이며, c, c', d, 및 d'은 독립적으로 0 내지 10의 정수이고;

m 및 n은 1 내지 3의 정수이고, m'은 m-1의 정수이다.]

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 화학식 2 및 화학식 3에서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, (C1~C3)알킬기 또는 할로겐 원소로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 흡착제.

청구항 7

제 1항에 있어서,

금속 양이온은 Pb^{2+} 인 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 흡착제.

청구항 8

제 7항에 있어서,

실리카 지지체는 자성물질을 함유하는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 흡착제.

청구항 9

제 8항에 있어서,

실리카 지지체는 자성물질로 이루어진 코어 및 실리카로 이루어진 셸을 가진 코어셸 구조인 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 흡착제.

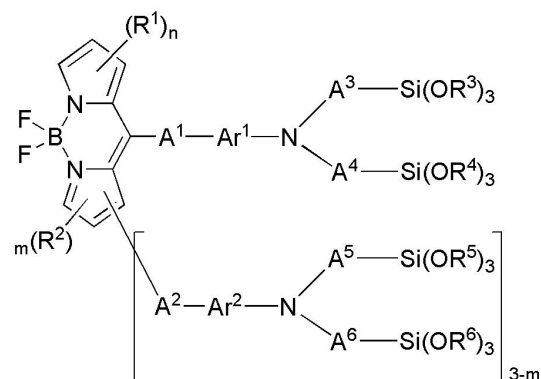
청구항 10

제 1항 내지 제9항 중 어느 한 항의 흡착제를 이용한 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 광학센서.

청구항 11

하기 화학식 1로 표시되는, 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 발광 수용체 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, Ar^1 및 Ar^2 는 독립적으로 페닐렌, 나프틸렌 또는 안트라켈렌으로부터 선택되며, 니트로기, 니트릴기, 할로겐원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있고;

A^1 및 A^2 는 독립적으로 화학결합이거나 에테닐렌($-CH=CH-$)으로부터 선택되며;

A^3 내지 A^6 은 독립적으로 (C1~C30)알킬렌이고 불포화 결합($-C=C-$), 에스테르기($-COO-$), 이미드기($-NH-$), 카바메이트기($-OOCNH-$), 아미드기($-NHCO-$), 티오아미드기($-NHCS-$), 우레아기($-NHCONH-$), 티오우레아기($-NHCSNH-$), 카르보닐기($-CO-$), 또는 티오카르보닐기($-CS-$)로부터 선택되는 하나 이상을 상기 알킬렌 사슬 내에 포함할 수 있으며;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, (C1~C7)알킬기, 할로젠 원소, 니트로기, 니트릴기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기이고, 상기 알킬기 또는 아르알킬기의 알킬은 불포화결합을 포함할 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기의 탄소원자는 N, O, S로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있으며;

m 및 n은 독립적으로 1 내지 3의 정수이고;

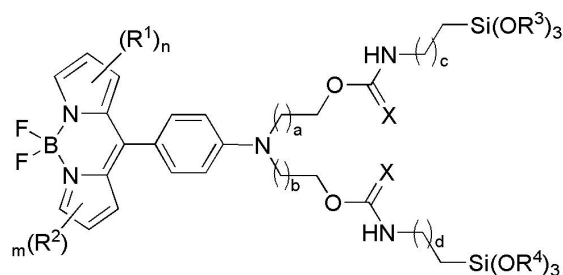
R^3 내지 R^6 은 독립적으로 (C1~C7)알킬기이다.]

청구항 12

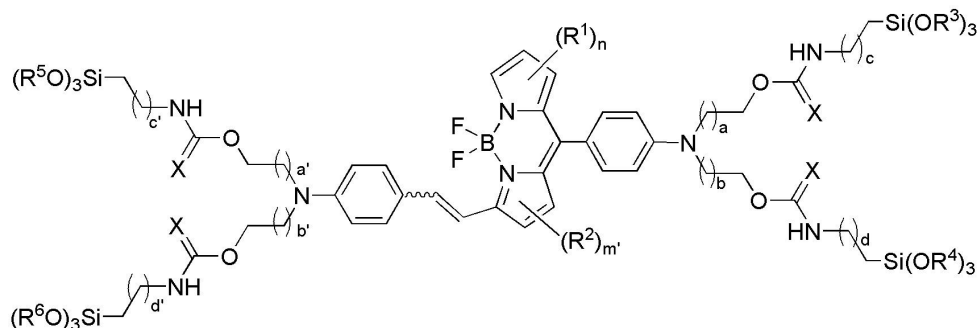
제 11항에 있어서,

상기 발광 수용체 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로부터 선택되는, 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 발광 수용체 화합물.

[화학식 2]



[화학식 3]



[상기 화학식 2 및 화학식 3에서 X는 산소원자(O) 또는 황원자(S)로부터 선택되며;

R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, (C1~C7)알킬기, 할로젠 원소, 니트로기, 니트릴기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기이고, 상기 알킬기 또는 아르알킬기의 알킬은 불포화결합을 포함할 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기의 탄소원자는 N, O, S로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있으며;

R^3 내지 R^6 은 독립적으로 (C1~C7)알킬기로부터 선택되고;

a, a', b, 및 b'은 독립적으로 0 내지 4의 정수이며, c, c', d, 및 d'은 독립적으로 0 내지 10의 정수이고;

m 및 n은 1 내지 3의 정수이고, m'은 m-1의 정수이다.]

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 화학식 2 및 화학식 3에서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, (C1~C3)알킬기 또는 할로젠 원소로부터 선택되는, 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 발광 수용체 화합물.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 금속 양이온에 대한 선택적 결합력 및 발광 특성을 보이는 흡착제 및 이를 이용한 광학센서에 관한 것으로 상기 흡착제는 금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기와 발광단을 포함하는 발광 수용체가 실리카 지지체 표면에 결합된 것이다.

배경 기술

- <2> 납이온(Pb^{2+}), 수은이온(Hg^{2+}), 구리이온(Cu^{2+}), 아연이온(Zn^{2+}) 등의 전이금속 또는 중금속 이온을 검출하는 센서로 사용하기 위한 형광 분자(Fluorescent molecule)는 생물학 또는 환경 분야의 다양한 공정에서 특정 금속이온을 정량적, 정성적으로 모니터링하는 수단으로서 그 중요성이 점점 더 증가하고 있다(A. J. Bryan, A. P. de Silva, S. A. de Silva, R. A. D. D. Rupasinghe and K. R. A. S. Sandanayake, Biosensors 1989, 4, 169 ; C. C. Woodroffe and S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 11458 ; S. K. Kim, S. H. Lee, J. Y. Lee, R. A. Bartsch and J. S. Kim, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 16499 ; S. K. Kim, S. H. Kim, H. J. Kim, S. H. Lee, S. W. Lee, J. Ko, R. A. Bartsch and J. S. Kim, Inorg. Chem. 2005, 44, 7866 ; S. J. Lee, J. H. Jung, J. Seo, I. Yoon, K.-M. Park, L. F. Lindoy and S. S. Lee, Org. Lett. 2006, 8, 1641; M. K. Nazeeruddin, D. Di Censo, R. Humphry-Baker and M. Gratzel, Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 189; R. Metivier, I. Leray, B. Lebeau and B. Valeur, J. Mater. Chem, 2005, 15, 2965; E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Marti-Gastaldo, E. Palomares, J. R. Durrant, R. Vilar, M. Gratzel and Md. K. Nazeeruddin, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 12351).
- <3> 최근 호스트-게스트 화학작용에 기반을 둔 양이온을 센서는 특정 화학종을 검출하는 분야에서 점점 더 중요해지고 있다. 특히, 형광단으로부터 방출되는 빛은 매우 묽은 농도에서도 검출이 가능하기 때문에, 형광을 이용한 화학센서는 여러 분야에서 큰 관심을 가지고 있다(H. Nohta, H. Satozono, K. Koiso, H. Yoshida, J. Ishida and M. Yamaguchi, Anal. Chem. 2000, 72, 4199; A. Okamoto, T. Ichiba and I. Saito, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 8364).
- <4> 형광단(fluorogenic unit)으로서 BODIPY(Borondipyrromethene Difluoride)계는 탁월한 형광특성으로 인해 형광을 이용한 화학 센서로써 사용되어 왔다(X. Qi, E. J. Jun, L. Xu, S. Kim, J. S. J. Hong, Y. J. oon, and J. Yoon, J. Org. Chem. 2006, 71, 2881-2284; S. Y. Moon, N. R. Cha, Y. H. Kim, S. K. Chang, J. Org. Chem. 2004, 69, 181; Y. Gabe, Y. Urano, K. Kikuchi, H. Kojima, T. Nagano, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 3357; Z. Xu, Y. Xiao, X. Qian, J. Cui, D. Cui, Org. Lett. 2005, 7, 889).
- <5> 최근 유-무기 재료는 이온 인식 및 감지를 위한 새로운 방법론으로서 관심을 끌고 있다. 리셉터가 고정화(receptor-immobilized)된 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 등의 무기 재료는 불균일한 고체-액체 상에서의 고체 화학센서로서 매우 중요한 장점을 가지고 있다(A. P. Wight and M. E. Davis, Chem. Rev. 2002, 102, 3589; E. Topoglidis, C. J. Campbell, E. Palomares and J. R. Durrant, Chem. Commun. 2002, 1518; C.-Y. Lai, B. G. Trewyn, D. M. Jeftinija, K. Jeftinija, S. Xu, S. Jeftinija and V. S.-Y. Lin, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 4451; M. Numata, C. Li, A.-H. Bae, K. Kaneko, K. Sakurai and S. Shinkai, Chem. Commun. 2005, 4655; S. J. Lee, S. S. Lee, M. S. Lah, J.-M. Hong and J. H. Jung, Chem. Commun. 2006, 4539; S. J. Lee, S. S. Lee, J. Y. Lee and J. H. Jung, Chem. Mater. 2006, 18, 4713; S. J. Son and S. B. Lee, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 15974; E. Palomares, R. Vilar, A. Green and J. R. Durrant, Adv. Funct. Mater. 2004, 14, 111; T. Balaji, S. A. El-Safty, H. Matsunaga, T. Hanaoka and F. Mizukami, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7202). 첫째, 고체 무기 지지체에 고정화된 수용체는 유기 게스트 분자, 금속 이온 및 음이온들을 오염된 용액으로부터 검출 및 추출이 가능하다. 유-무기 하이브리드 나노물질은 적절한 화학처리를 통해 회수될 수 있다. 마지막으로 형광단(fluorophore)기 또는 발색단(chromophore)에 결합된 기능화된 나노물질은 구형의 구조에 비

해 큰 표면적 및 잘 정렬된 세공으로 인해 형광 및 흡착 특성에서 높은 선택성 및 높은 감도를 보여준다. 따라서, 무기 지지체로서 메조포러스 실리카는 높은 표면적 및 균일한 다공성을 갖는 장점으로 인해 높은 관심을 끌고 있다(C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, Nature 1992, 359, 710; H. Yang, N. Coombs and G. A. Ozin, Nature 1997, 386, 692; D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, Science 1998, 279, 548; Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky and R. Ryoo, Nature 2000, 408, 449; J. M. Kim and G. D. Stucky, Chem. Commun. 2000, 1159; F. Kleitz, F. Marlow, G. D. Stucky and F. Schuth, Chem. Mater. 2001, 13, 3587; M. S. Wong, J. N. Cha, K.-S. Choi, T. J. Deming and G. D. Stucky, Nano Lett. 2002, 2, 583; M. Kruk, T. Asefa, M. Jaroniec and G. A. Ozin, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 6383; M. Mamak, G. S. Metraux, S. Petrov, N. Coombs, G. A. Ozin and M. A. Green, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 5161).

<6> 상술한 바와 같이 유-무기 하이브리드 물질의 장점에도 불구하고 특정 양이온에 대한 높은 흡착 특성을 보이고 이로 인해 현저한 색의 변화 또는 형광 특성의 변화를 나타낼 수 있는 새로운 광학 센서에 대한 개발이 더욱 필요한 실정이다.

발명의 내용

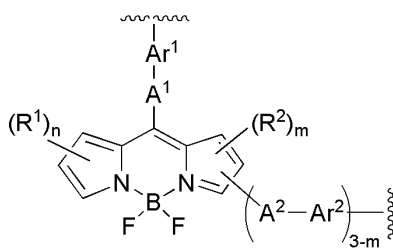
해결 하고자하는 과제

- <7> 본 발명의 목적은 금속 양이온에 대하여 높은 흡착력을 가지며 회수가 용이한 금속 양이온 흡착제 및 이를 이용한 광학센서를 제공하는 데 있다.
- <8> 또한 본 발명의 또 다른 목적은 금속 양이온이 흡착되기 전 후의 형광 특성의 변화가 현저한 금속 양이온 검출용 광학센서를 제공하는 데 있다.
- <9> 또한 본 발명은 의약 분야 또는 환경 분야에서 중금속을 검출하는 휴대용 형광측정기(fluorimetric kit)로의 응용성이 높은 광학센서를 제공하는 데 또 다른 목적이 있다.

과제 해결수단

<10> 본 발명자들은 표면적이 높은 실리카 지지체 표면에 하기 구조식 1의 BODIPY(Borondipyrromethene Difluoride)계 발광단 및 금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기를 갖는 발광 수용체 화합물이 결합하여 제조된 흡착제가 금속 양이온 특히 납이온에 대한 높은 흡착력을 가지며, 이로 인해 현저한 형광 특성의 변화를 나타내는 것을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

<11> [구조식 1]



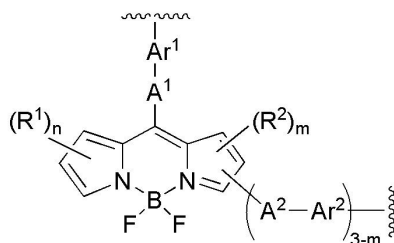
- <12>
- <13> 따라서 본 발명은 금속 양이온에 대해 선택적 결합력 및 발광성을 갖는 흡착제 및 이를 이용한 광학 센서에 관한 것으로, 상기 흡착제는 금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기 및 상기 구조식 1의 발광단을 포함하는 발광 수용체 화합물이 실리카 지지체 표면에 결합하여 제조된 것을 특징으로 한다.
- <14> 즉, 본 발명에 따른 흡착제는 실리카 지지체와, 상기 실리카지지체 표면에 결합된 발광 수용체로 이루어지며, 상기 발광 수용체는 금속 양이온에 대한 선택적 결합력을 갖는 작용기와 상기 구조식 1의 발광단을 가지고 있어 게스트인 금속 양이온의 결합에 따른 선택적 발광성을 나타낸다.
- <15> 또한 상기 실리카 지지체는 자성물질을 함유함으로써 자기적 성질을 가지도록 할 수 있으며, 자성을 띄는 물질로 이루어진 코어 및 실리카로 이루어진 셸을 가진 코어셸 구조인 것이 보다 바람직하다.
- <16> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

<17> 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다.

<18> 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.

<19> 본 발명에 따른 흡착제는 금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기 및 하기 구조식 1의 BODIPY계 발광단을 가지는 발광 수용체 화합물이 실리카 지지체 표면에 결합하여 제조된 것을 특징으로 한다.

<20> [구조식 1]



<21>

<22> [상기 구조식 1에서 R¹ 및 R²는 독립적으로 수소, (C1~C7)알킬기, 할로젠 원소, 니트로기, 니트릴기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기이고, 상기 알킬기 또는 아르알킬기의 알킬은 불포화 결합을 포함할 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기의 탄소원자는 N, O, S로부터 선택되는 헤테로 원소로 치환될 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있으며;

<23> Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 (C6~C20)아릴렌으로부터 선택되고 상기 아릴렌의 탄소는 질소, 산소, 황으로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있으며, 상기 Ar¹ 및 Ar²는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있고;

<24> A¹ 및 A²는 독립적으로 화학결합 또는 (C2~C8)알케닐렌으로부터 선택되며;

<25> 상기 m 및 n은 독립적으로 1 내지 3의 정수이다.]

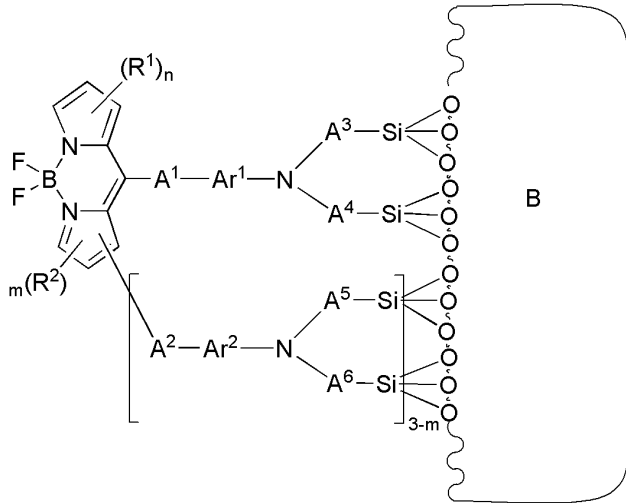
<26> 상기 구조식 1의 A¹ 및 A²에서 (C2~C8)알케닐렌으로는 에테닐렌, 1,4-부타디엔닐렌 등을 들 수 있으며, 공액 이중 결합을 포함하여 Ar¹ 및 Ar²와 공액 시스템을 형성할 수 있는 것이 바람직하다.

<27> 본 발명에 따른 흡착제는 금속 양이온, 예를 들어 Pb²⁺, Hg²⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺ 및 Ag⁺에 대하여 흡착(또는 결합)하는 특성을 나타내며 특히 Pb²⁺에 대한 높은 흡착력(또는 결합력)을 가진다.

<28> 본 발명에 따른 흡착제는 상기 구조식 1의 BODIPY계 발광단이 결합되어 금속 양이온의 흡착 또는 결합이 일어나는 경우 형광 특성의 변화를 나타내며, 특히 납 이온에 대한 발광 특성의 변화가 현저하게 나타난다.

<29> 본 발명에 따른 흡착제는 하기 구조식 2로 표시될 수 있다.

<30> [구조식 2]



<31>

<32> [상기 구조식 2에서, B는 실리카 나노튜브, 실리카 나노 스피어, 실리카 입자 또는 실리카 메조포러스에서 선택되는 실리카 지지체이고;

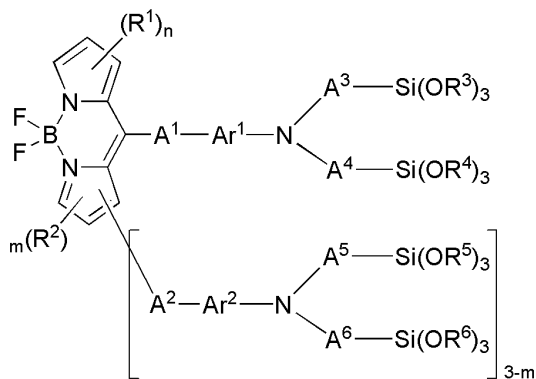
<33> R¹ 및 R², Ar¹ 및 Ar², A¹ 및 A², m 및 n은 구조식 1에서 정의한 바와 같으며;

<34> A³ 내지 A⁶은 독립적으로 (C1~C30)알킬렌이고 불포화 결합(-C=C-), 에스테르기(-COO-), 이미드기(-NH-), 카바메이트기(-OOCNH-), 아미드기(-NHCO-), 티오아미드기(-NHCS-), 우레아기(-NHCONH-), 티오우레아기(-NHCSNH-), 카르보닐기(-CO-), 또는 티오키르보닐기(-CS-)로부터 선택되는 하나 이상을 상기 알킬렌 사슬 내에 포함할 수 있다.]

<35> 보다 더 바람직하게는 상기 구조식 2에서 Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 페닐렌, 나프틸렌 또는 안트릴렌으로부터 선택되며, 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있고, Ar¹ 및 Ar²는 페닐렌인 것이 더욱 바람직하다. 또한 A¹ 및 A²는 독립적으로 화학결합이거나 에테닐렌(-CH=CH-)으로부터 선택되는 것이 보다 바람직하며, R¹ 및 R²는 독립적으로 수소, (C1~C3)알킬기 또는 할로젠 원소로부터 선택되는 것이 보다 바람직하다.

<36> 본 발명에 따른 광학센서는 금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기 및 BODIPY(Borondipyrromethene Difluoride)계 발광단을 가지는 발광 수용체 화합물이 실리카 지지체에 결합하여 제조된 것으로 상기 발광 수용체 화합물은 실리카 지지체와 결합하기 위한 반응기로서 트리알콕시실릴기를 가지며, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.

<37> [화학식 1]



<38>

<39> [상기 화학식 1에서, Ar¹ 및 Ar²는 독립적으로 페닐렌, 나프틸렌 또는 안트릴렌으로부터 선택되며, 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부

터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있고;

<40> A^1 및 A^2 는 독립적으로 화학결합이거나 에테닐렌($-\text{CH}=\text{CH}-$)으로부터 선택되며;

<41> A^3 내지 A^6 은 독립적으로 (C1~C30)알킬렌이고 불포화 결합($-\text{C}=\text{C}-$), 에스테르기($-\text{COO}-$), 이미드기($-\text{NH}-$), 카바메이트기($-\text{OOCNH}-$), 아미드기($-\text{NHCO}-$), 티오아미드기($-\text{NHCS}-$), 우레아기($-\text{NHCONH}-$), 티오우레아기($-\text{NHCSNH}-$), 카르보닐기($-\text{CO}-$), 또는 티오키타르보닐기($-\text{CS}-$)로부터 선택되는 하나 이상을 상기 알킬렌 사슬 내에 포함할 수 있으며;

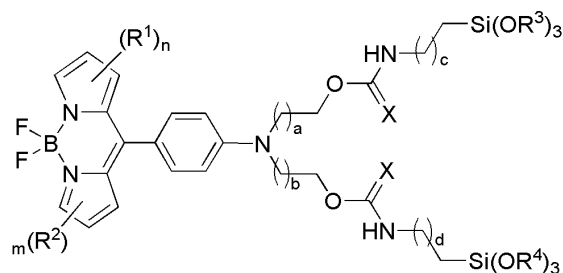
<42> R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, (C1~C7)알킬기, 할로젠 원소, 니트로기, 니트릴기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기이고, 상기 알킬기 또는 아르알킬기의 알킬은 불포화결합을 포함할 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기의 탄소원자는 N, O, S로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있으며;

<43> m 및 n은 독립적으로 1 내지 3의 정수이고;

<44> R^3 내지 R^6 은 독립적으로 (C1~C7)알킬기이다.]

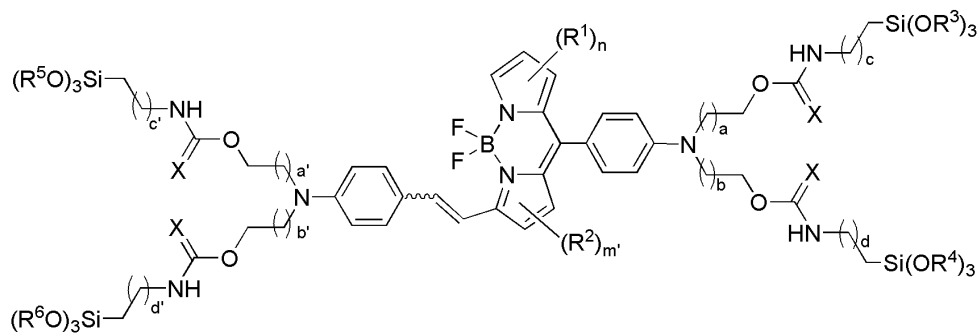
<45> 본 발명에 따른 발광 수용체 화합물은 하기 화학식 2 또는 화학식 3으로부터 선택되는 것이 보다 바람직하다.

<46> [화학식 2]



<47>

<48> [화학식 3]



<49>

<50> [상기 화학식 2 및 화학식 3에서 X는 산소원자(O) 또는 황원자(S)로부터 선택되며;

<51> R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, (C1~C7)알킬기, 할로젠 원소, 니트로기, 니트릴기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기이고, 상기 알킬기 또는 아르알킬기의 알킬은 불포화결합을 포함할 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기의 탄소원자는 N, O, S로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있으며, 상기 알킬기, 아릴기 또는 아르알킬기는 니트로기, 니트릴기, 할로젠원소, (C1~C7)알킬기, (C6~C20)아릴기, (C6~C20)아르(C1~C7)알킬기 또는 (C1~C20)알콕시기로부터 선택되는 치환기로 더 치환될 수 있으며;

<52> R^3 내지 R^6 은 독립적으로 (C1~C7)알킬기로부터 선택되고;

<53> a, a', b, 및 b'은 독립적으로 0 내지 4의 정수이며, c, c', d, 및 d'은 독립적으로 0 내지 10의 정수이고;

- <54> m 및 n은 1 내지 3의 정수이고, m'은 m-1의 정수이다.]
- <55> 상기 화학식 2 및 화학식 3에서 R^1 및 R^2 는 독립적으로 수소, (C1~C3)알킬기 또는 할로겐 원소로부터 선택되는 것이 보다 더 바람직하다.
- <56> 본 발명에 따른 실리카 지지체는 실리카 나노튜브, 실리카 나노 스피어, 실리카 입자 또는 메조포러스 실리카를 사용할 수 있으며, 다공성이고 표면적이 넓을 수록 상기 발광수용체 화합물과의 결합력이 우수하여 보다 바람직하고, 메조포러스 실리카의 경우 규칙적으로 배열된 나노 세공 및 높은 표면적을 가지고 있어서 더욱 바람직하다.
- <57> 또한 본 발명에 따른 실리카 지지체는 자성물질, 예를 들어 Ni, Fe, 철산화물, 또는 이들의 혼합물을 함유함으로써 자기적 성질을 가지도록 할 수 있으며, 자성물질을 함유하는 경우 상기 자성물질로 이루어진 코어 및 실리카로 이루어진 셸을 가진 코어셸 구조인 것이 보다 바람직하다.
- <58> 본 발명은 상술한 바와 같은 특정 금속 양이온에 대해 선택적 결합력 및 선택 발광성을 갖는 흡착제를 이용한 광학 센서를 제공한다. 본 발명에 따른 광학센서는 금속 양이온, 예를 들어 Pb^{2+} , Hg^{2+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} 및 Ag^+ 에 대하여 흡착(또는 결합)하여 발광성을 나타내며 특히 Pb^{2+} 에 대한 높은 선택적 발광성을 가진다.

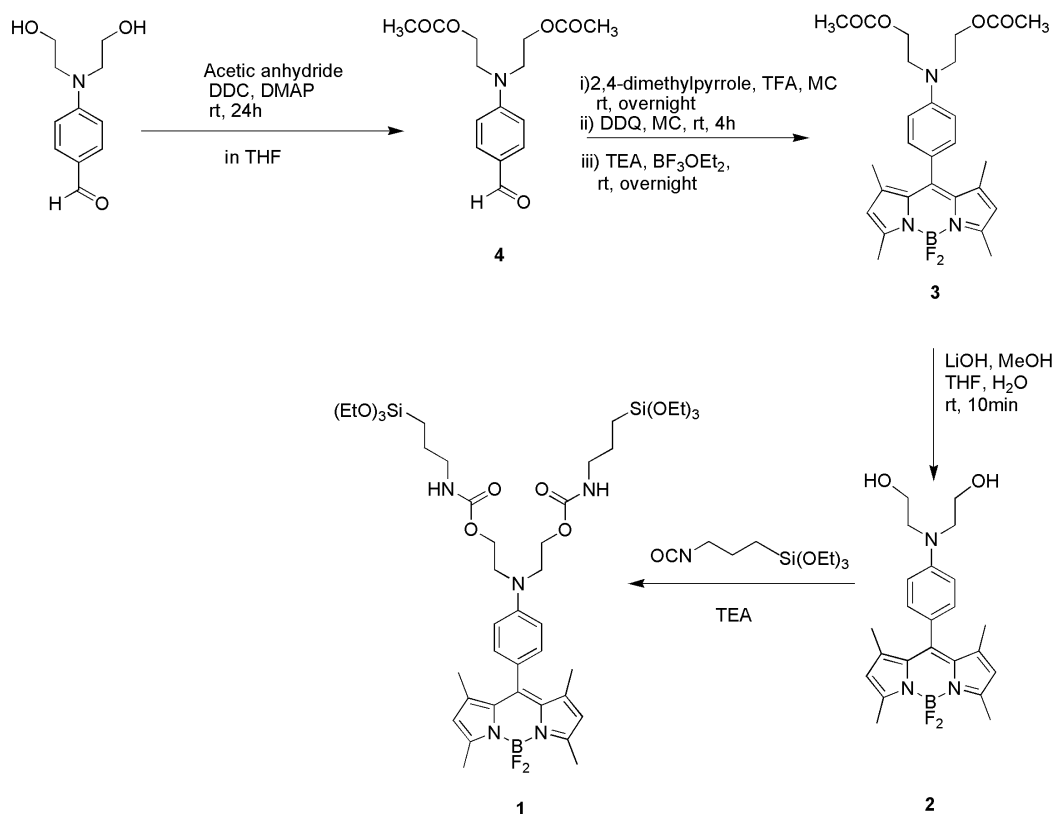
효 과

- <59> 본 발명에 따른 흡착제는 금속 양이온 특히 Pb^{2+} 에 대한 선택적 결합력 및 발광성을 나타내며, 이를 이용한 광학 센서는 금속이온 특히 Pb^{2+} 의 결합에 따른 형광 특성의 변화가 뚜렷하고 산과 염기에 의한 회수가 용이하여, 의학 분야 및 환경 분야에서 금속이온 특히 Pb^{2+} 을 검출하기 위한 형광측정기(fluorimetric kit)로의 응용성이 높을 것으로 기대된다. 또한 자성을 갖는 실리카 나노 지지체를 사용하는 경우 물이나 혈액 내의 중금속 등을 특별한 여과 과정을 거치지 않고 자기적 성질을 이용하여 쉽게 분리할 수 있는 장점이 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <60> 아래에 실시예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명의 예시에 불과한 것으로서 본 발명의 특허 청구 범위가 이에 따라 한정되는 것은 아니다.

<61> [제조예 1] BODIPY계 발광단을 갖는 발광 수용체 화합물(1)의 제조



<62>

<63> 화합물 4 의 제조

<64> 질소 하에 무수 테트라하이드로퓨란 40 mL에 4-(비스(2-하이드록시에틸)아미노)벤즈알데하이드(0.42 g, 2 mmol) 녹인 후 1,3-디사이클로카보디이미드(DCC)(0.52 g, 2.5 mmol)과 4-디메틸-아미노피리딘(DMAP) (0.025 g, 0.2 mmol)을 넣고 30분간 교반후 아세트산무수물(0.23 mL, 2.4 mmol) 넣고 24시간 교반하였다. 고체를 거름종이로 여과한 후 감압 하에 용매를 증발시켰다. CHCl₃(50 mL) 및 5% HCl(100 mL)을 첨가하고, 유기층을 분리하였다. CHCl₃층을 물로 4번 세척한 후 무수 황산마그네슘을 첨가하여 물을 제거하였다. 황산 마그네슘을 여과한 후 감압 하에 용매를 제거한 후 에틸아세테이트와 헥산을 1:1 비율의 용매에 녹이고 고체를 여과하고 감압 하에 용매를 증발시켰다. 이를 컬럼크로마토그래피(실리카 겔, 에틸아세테이트/헥산=1:3 → 1:1)로 정제하여 연한 노란색의 오일 상태인 화합물 4 를 0.32 g을 수득하였다(수율 54 %).

<65> IR (on a KBr plate, cm⁻¹): 3101, 2955, 1736, 1681, 1593, 1438, 1227; FAB MS m/z (M + H⁺) 294.3 ; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz): δ 9.6 (s, 1 H), 7.62 ~ 7.59 (d, 2 H, J = 9.0 Hz), 6.72 ~ 6.69 (d, 2 H, J = 8.7 Hz), 4.17 ~ 4.13 (t, 4 H, J = 6 Hz) 3.36 ~ 3.59 (t, 4 H, J = 6.2 Hz) 1.92 (s, 6 H); ¹³C NMR (CDCl₃, 300MHz): 190.1, 170.7, 152.1, 132.0, 125.9, 111.2, 60.8, 49.4, 20.7 ppm.

<66> 화합물 3 의 제조

<67> 질소 하에 무수 클로로폼 30 mL 에 화합물 4 (0.3 g, 1 mmol)을 녹인 후 2,4-디메틸피롤(2,4-Dimethylpyrrol)(0.23 mL, 2 mmol)을 넣은 후 트라이플루오로아세트산(TFA) 1방울 넣고 24시간 교반하였다. 2,3-디클로로-5,6-디시아노-1,4-벤조퀴논(DDQ)를 (0.23 g, 1 mmol)을 무수 클로로폼 40 mL에 녹여 주사기로 주입하고, 4시간 동안 교반 후 트라이에틸아민 6 mL 와 BF₃·OEt₂ 6 mL를 얼음물에서 30분간 적하 한 후 상온에서 24시간 교반하였다. 5%의 소듐 바이카보네이트 용액을 섞은 후 셀라이트 패드에 거르고 CH₂Cl₂ (30 mL)로 씻어 내었다. 물 (100 mL)를 첨가하고, 유기층을 분리하였다. CH₂Cl₂층을 물로 4번 세척한 후 무수 황산마그네슘을 첨가하여 물을 제거하였다. 황산마그네슘을 여과한 후 감압 하에 용매를 제거하였다. 이를 컬럼크로마토그래피(실리카 겔, 디클로로메테인 → 디클로로메테인/메탄올= 500:1)로 정제하여 진한 주황색의 고체 화합물 3 (0.18

g)을 수득하였다(수율 35 %).

<68> IR (on a KBr plate, cm^{-1}): 3101, 2951, 1736, 1608, 1467, 1235, 1192 ; FAB MS m/z ($M + H^+$) 512.2 ; ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ 7.11 ~ 7.08 (d, 2 H, $J = 8.7$ Hz), 6.87 ~ 6.38 (d, 2 H, $J = 8.7$ Hz), 5.99 (s, 2H) 4.32 ~ 4.23 (t, 4 H, $J = 6.3$ Hz), 3.72 ~ 3.76 (t, 4 H, $J = 6.3$ Hz), 2.57 (s, 6 H), 2.09 (s, 6 H), 1.50 (s, 6 H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 170.9, 154.9, 147.7, 143.2, 142.7, 137.7, 132.2, 129.2, 123.0, 121.0, 112.1, 61.2, 49.6, 20.9, 14.7, 14.6 ppm.

<69> 화합물 2 의 제조

<70> 화합물 3 (128 mg, 0.25 mmol)을 둥근바닥 플라스크에 넣고 공기를 없앤 후 질소 하에 무수 테트라하이드로퓨란 1 mL와 메탄올 2 mL를 넣고 10분간 교반하였다. 리튬 하이드록사이드(12 mg, 0.5 mmol)을 소량의 물에 녹인 후 주사기로 주입하고 1시간 동안 교반하였다. 감압 하에 용매를 증발시키고, 이를 컬럼크로마토그래피(실리카 겔, 디클로로메테인 → 디클로로메테인/메탄올=100:1)로 정제하여 붉은색의 고체인 화합물 2 (70 mg)을 수득하였다.(수율 65%)

<71> IR (on a KBr plate, cm^{-1}): 3313, 3096, 2922, 1608, 1467, 1303, 1197 ; FAB MS m/z ($M + H^+$) 413.2 ; ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ 7.08 ~ 7.05 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 6.78 ~ 6.75 (d, 2 H, $J = 8.7$ Hz), 5.98 (s, 2 H), 3.93 ~ 3.90 (t, 4 H, $J = 4.6$ Hz), 3.75 (br, 2 H), 3.67 ~ 3.64 (t, 4 H, $J = 4.5$ Hz), 2.56 (s, 6 H), 1.49 (s, 6 H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 154.9, 148.3, 143.2, 142.7, 132.1, 129.0, 122.8, 120.9, 112.6, 60.8, 55.5, 14.8, 14.6 ppm.

<72> 화합물 1 의 제조

<73> 질소 하에 화합물 2(40 mg, 0.094 mmol)과 3-(트리에톡시실릴)프로필이소시아네이트(3-triethoxysilyl)propylisocyanate) (0.054 mL, 0.2 mmol), 트라이에틸아민(TEA) (0.03 mL, 0.02 mmol)을 무수 클로로폼에 녹인 후 48시간 동안 환류하면서 교반시켰다. 감압 하에 용매를 증발시킨 후 이를 컬럼크로마토그래피(실리카 겔, 헥산/에틸아세테이트=7:3 → 1:1)로 정제하여 주황색 겔 상태인 화합물 1 (39 mg)을 수득하였다.(수율 45 %)

<74> IR (on a KBr plate, cm^{-1}): 3448, 2919, 1709, 1607, 1469, 1303, 1197, 1108 ; EI^+ MS m/z (M) 922 ; ^1H NMR (CDCl_3 , 300MHz): δ 7.07 ~ 7.04 (d, 2 H, $J = 8.7$ Hz), 6.85 ~ 6.82 (d, 2 H, $J = 8.4$ Hz), 5.97 (s, 2 H), 5.26 (s, 2 H) 4.27 ~ 4.23 (t, 4 H, $J = 6.0$ Hz), 3.85 ~ 3.78 (q, 12 H, $J = 7.0$ Hz), 3.66 ~ 3.62 (t, 4 H, $J = 5.9$ Hz), 3.22 ~ 3.15 (q, 4 H, $J = 5.9$ Hz), 2.54 (s, 6 H), 1.68 ~ 1.58 (m, 4 H), 1.48 (s, 6 H), 1.25 ~ 1.20 (t, 18 H, $J = 7.1$ Hz), 0.66 ~ 0.61 (t, 4 H, $J = 8.3$ H); ^{13}C NMR (CDCl_3 , 300 MHz): 156.4, 154.8, 147.8, 143.2, 142.8, 132.1, 129.1, 122.6, 120.9, 112.0, 61.4, 60.4, 58.4, 50.5, 43.5, 23.3, 21.0, 18.3, 14.7, 14.5, 14.2, 7.6 ppm.

<75> [제조예 2] 자기적 성질을 갖는 실리카 나노 입자의 제조

<76> 이구둥근바닥플라스크에 폴리비닐피롤리돈(PVP, 중량평균분자량(M_w):55000) 10.7g, 니켈아세토아세테이트($\text{Ni}(\text{acac})_2$) 2.06g, 1,5-펜탄디올(1,5-Pentanediol) 100 mL을 넣고 질소가스 하에서 환류시킨다. 환류 후 저온으로 온도를 낮춘다. 에탄올을 넣은 뒤 원심분리기로 생성물을 분리한다. 이를 삼각플라스크에 옮기고 증류수, 암모니아수를 각각 2 mL씩 넣고 30초간 교반시킨다. 테트라메틸 오르소실리케이트(TMOS)와 옥타데실트리메톡시실란(Octadecyltrimethoxy-silane; C_{18}TMS , 90%)를 각각 0.2 mL씩 넣고 1시간 동안 교반시킨 후 원심분리기로 분리하여 자기적 성질을 갖는 실리카 나노 입자(Magnetic silica nanoparticles; MSN)를 수득하였다.

<77> IR (KBr pellet, cm^{-1}): 2918 ,1668, 1452, 1053

<78> [제조예 3] 메조포러스 실리카의 제조

<79> 상온에서 실리카 전구체로 테트라에틸오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate;TEOS)를 계면활성제로 옥타데실트리메틸암모늄클로라이드(octadecyltrimethylammonium chloride;ODTMA)가 강산 조건 하에 용해되어 있는 수

용액에 $100\text{H}_2\text{O}:7\text{HCl}:0.02\text{ODTMA}:0.03\text{TEOS}$ 몰비가 되도록 첨가하였다. 반응물을 95°C 로 유지하는 등은 오븐에서 1일간 보관하여 흰색 침전물을 여과한 후 물로 세척하여 메조포러스 실리카를 수득하였다.

<80> [실시예 1] BODIPY계 화합물이 고정화된 자성을 갖는 실리카 나노 입자(BODIPY-MSN)의 제조

<81> 도 1에 나타낸 바와 같이 발광 수용체 화합물로 제조에 1에서 제조된 BODIPY계 발광단을 포함하는 발광 수용체 화합물(화합물 1)을 제조에 2에서 제조된 자기적 성질 갖는 실리카 나노입자(MSN)의 표면에 결합시켜 금속 이온, 특히 납 이온에 대한 선택적 흡착력(또는 결합력)을 가지며 형광 특성의 변화가 현저히 나타나는 광학 센서를 제조하였다.

<82> 제조에 1에서 제조된 BODIPY계 화합물 1 500 mg(0.54 mmol)을 무수 톨루엔 20 mL에 녹이고 제조에 2에서 제조된 자기적 성질 갖는 실리카 나노입자(MSN) 1.0 g을 첨가한 후 질소 하에서 24시간 동안 환류하면서 교반하였다. 수득된 고체를 메틸렌클로라이드와 아세토니트릴로 세척하여 잔류 화합물 1을 제거하여 BODIPY계 화합물이 고정화된 자성을 갖는 실리카 나노입자(Magnetic silica nanoparticles-immobilized BODIPY;BODIPY-MSN) 1.0 g을 얻었다.

<83> IR (KBr pellet, cm^{-1}): 2916, 1695, 1608, 1510, 1460, 1402, 1303, 1190, 1049

<84> 제조된 BODIPY-MSN의 구조를 투과전자현미경(TEM)으로 확인하였고, 열중량분석(thermogravimetric analysis: TGA), FT-IR 분광법 및 형광광도측정법(fluorophotometry)을 사용하여 분석하였다.

<85> 도 2에서 (a)는 자기적 성질을 갖는 실리카 나노입자(MSN), (b)는 BODIPY계 화합물이 고정화된 자기적 성질을 갖는 실리카 나노입자(MSN)의 TEM 사진이다. 도 2의 TEM 사진을 참고하면 BODIPY계 화합물이 고정화되기 전후에서 명확하게 둥근 모양을 가지고 있음을 알 수 있다.

<86> 또한, 자기적 성질을 갖는 실리카 나노입자(MSN)와 BODIPY-MSN에 대한 IR 분석을 수행한 결과 MSN는 2918, 1668, 1452 및 1053 cm^{-1} 에서 피크가 관찰된 반면 BODIPY-MSN는 2916, 1695, 1608, 1510, 1460, 1402, 1303, 1190 및 1049 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 즉, BODIPY계 화합물로부터 기인된 새로운 피크가 1695, 1608, 1510, 1460, 1402, 1303, 및 1190 cm^{-1} 에 나타남으로써 자기적 성질을 갖는 실리카 나노입자 표면에 BODIPY계 화합물이 확실히 고정화된 것을 알 수 있었다.

<87> 실시예 1에서 제조된 BODIPY-MSN 결합력을 비교하기 위해 MSN 및 BODIPY-MSN의 열중량 분석(TGA)을 진행하여 그 결과를 도 3에 나타내었다(MSN(a), BODIPY-MSN(b)). 도 3의 결과를 참조하면 BODIPY계 화합물 1의 함량이 BODIPY-MSN 전체 중량에 대하여 6 중량%로 나타났다.

<88> [시험예 1] 금속이온과 결합에 따른 BODIPY-MSN의 형광 측정

<89> BODIPY-MSN의 금속 양이온에 대한 결합 전후에 방출되는 형광의 세기를 측정하였다. 형광 방출(fluorescence emission)를 사용하였고 형광 세기 측정 파장은 490nm이고, 들뜸(excitation) 및 방출(emission) 슬릿 slit 폭은 5nm로 하였다. 금속 양이온으로는 과염소산금속염 용액(0.01M in CH_3CN)을 사용하였다.

<90> 도 4는 BODIPY-MSN 현탁액(0.04 mM in CH_3CN)에 과염소산금속염 용액(0.01 M in CH_3CN)을 첨가하여 금속염의 농도가 0.8 mM이 되도록 조절하고 490 nm로 여기(excitation)시킨 후 방출되는 형광의 세기를 측정한 결과이다. BODIPY-MSN의 CH_3CN 현탁액은 무색이며 형광을 내지 않으나 Pb^{2+} 이 첨가되면 BODIPY-MSN 현탁액은 중심 파장이 511 nm에서 강한 형광을 방출한다. 이러한 결과로부터 BODIPY-MSN이 Pb^{2+} 을 검출하는 광학 센서로서 응용성이 높을 것으로 기대할 수 있다.

<91> Pb^{2+} 존재할 때 BODIPY-MSN의 형광이 변화하는 이유를 확인하기 위해 0.006 mM의 BODIPY-MSN CH_3CN 현탁액에 $\text{Pb}(\text{ClO}_4)_2$ 을 0~100 당량으로 변화시키면서 첨가하여 흡광 및 형광 특성을 평가한 결과를 도 5에 나타내었다. 그 첨가량이 증가함에 따라 511 nm에서의 형광 세기가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 Pb^{2+} 이 BODIPY계 화합물 1의 구조적 변화를 유도하기 때문으로 판단된다.

<92> 또한, Pb^{2+} 과 MSN-BODIPY의 결합 모드를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 진행한 결과를 도 6에 나타내었다(MSN-

BODIPY:(a), MSN-BODIPY · Pb²⁺ 착물:(b)). 도 6의 결과를 참조하면 MSN-BODIPY의 카보닐(C=O) 스트레칭이 1695cm⁻¹인데, MSN-BODIPY · Pb²⁺ 착물의 경우는 상기 스트레칭 값이 낮은 쪽으로 이동하는 것으로 나타났다.

<93> MSN-BODIPY 회수 관점에서 MSN-BODIPY · Pb²⁺ 착물에 H⁺Cl⁻과 Na⁺OH⁻를 첨가하였다. Pb²⁺ (2.25 mM)이 존재하는 MSN-BODIPY 현탁액(0.09 mM in CH₃CN) 내에 HCl과 NaOH의 농도를 변화시키면서 첨가하여 498 nm로 여기(excitation)시킨 후 방출되는 형광의 세기를 측정하였다. 산(H⁺)의 첨가에 따라 MSN-BODIPY · Pb²⁺ 착물로부터 납이온이 탈리되어 PbCl₂로 침전된다. 여기에 또 다시 염기(OH⁻)의 첨가에 따라 MSN-BODIPY의 형광이 점점 감소하는 것을 확인하였다. 이 결과로부터 금속이온, 산 및 염기에 의해 MSN-BODIPY의 형광이 오프-온-오프(Off-On-Off)되는 것을 알 수 있었으며, 이는 도 7에 나타낸 모식도와 같이 MSN-BODIPY를 효과적으로 재생하여 사용할 수 있음을 보여주는 것이다.

도면의 간단한 설명

<94> 도 1은 본 발명에 따른 흡착제의 일례로서 BODIPY(Borondipyrromethene Difluoride)계 화합물이 고정화된 자기적 성질을 갖는 실리카 나노 지지체의 제조과정을 나타낸 모식도이다.

<95> 도 2는 TEM 사진으로 (a)는 자기적 성질을 갖는 실리카 나노입자(Magnetic silica nanoparticles; MSN), (b)는 BODIPY계 화합물이 고정화된 자기적 성질을 갖는 실리카 나노입자(이하, MSN-BODIPY)의 사진이다.

<96> 도 3은 MSN 및 BODIPY계 화합물이 고정화된 자기적 성질 갖는 실리카 나노입자(MSN-BODIPY)의 열중량 분석(TGA)결과이다.

<97> 도 4는 다양한 금속 이온의 첨가에 따른 MSN-BODIPY 현탁액의 형광스펙트럼을 나타낸 것이다.

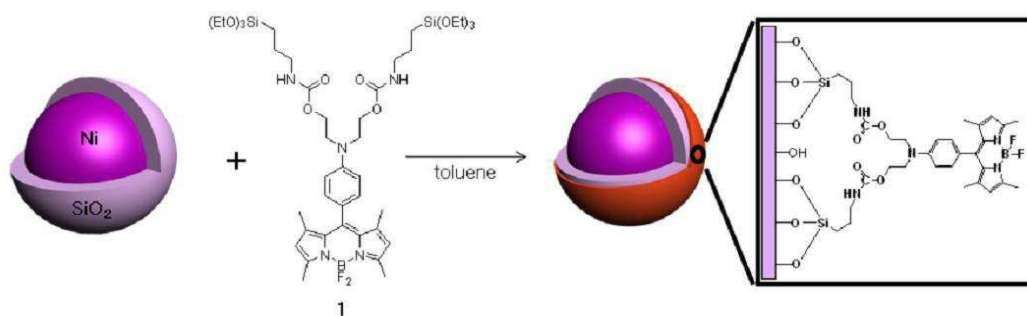
<98> 도 5는 Pb²⁺ 첨가량에 따른 MSN-BODIPY 현탁액의 형광 특성을 평가한 결과이다.

<99> 도 6은 Pb²⁺과 결합되기 전후의 MSN-BODIPY에 대한 FT-IR 분석결과이다.

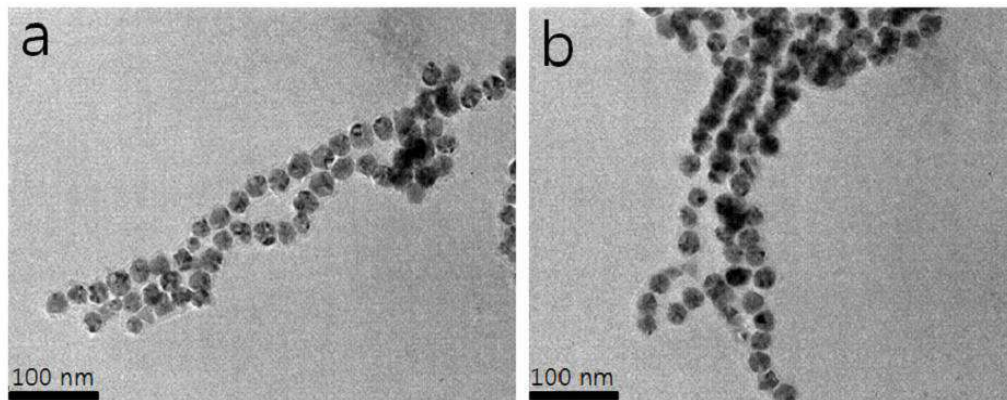
<100> 도 7은 MSN-BODIPY에 Pb²⁺ 첨가 및 산(H⁺)과 염기(OH⁻) 첨가에 따라 자기적 성질을 갖는 실리카 나노 지지체에 결합된 BODIPY계 화합물의 구조변화를 나타낸 모식도이다.

도면

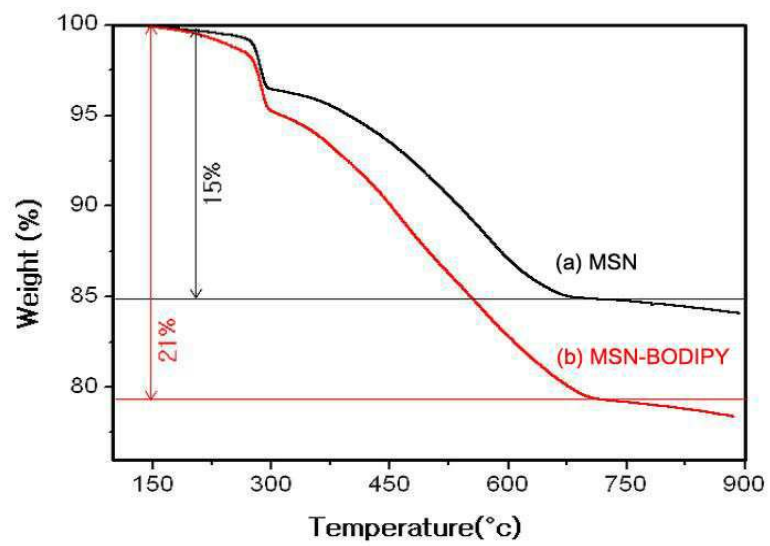
도면1



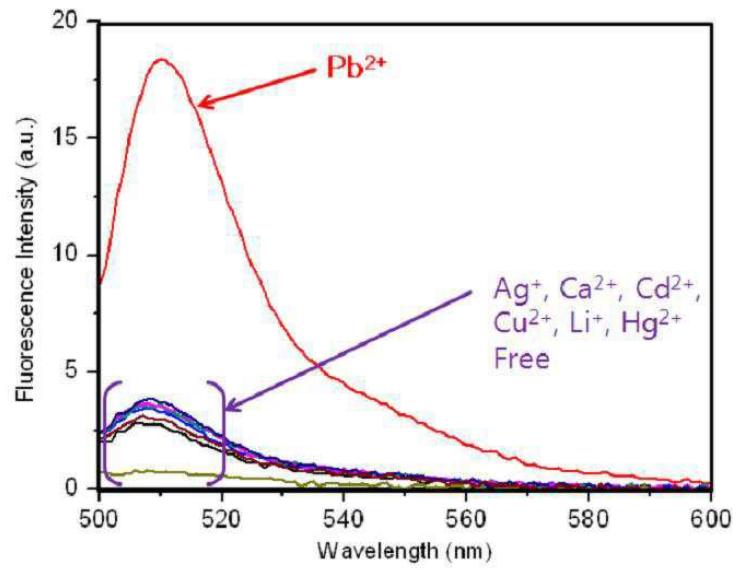
도면2



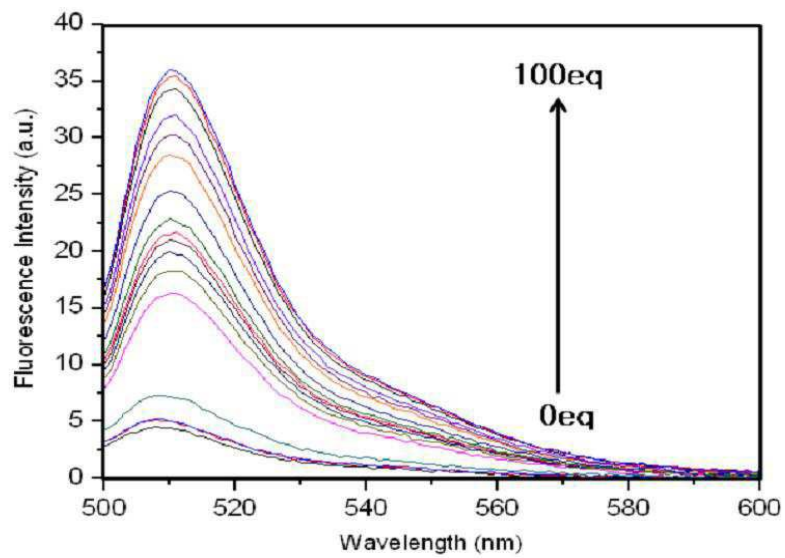
도면3



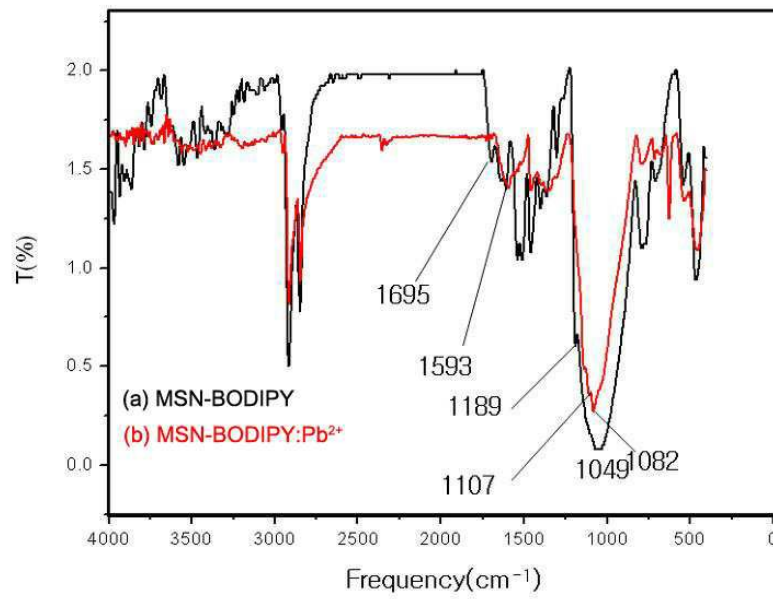
도면4



도면5



도면6



도면7

