



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0068259

(43) 공개일자 2011년06월22일

(51) Int. Cl.

C07D 311/10 (2006.01) C07D 311/04 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01) G01N 21/25 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0125125

(22) 출원일자 2009년12월15일

심사청구일자 2009년12월15일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

김중승

경기도 성남시 분당구 수내동 파크타운롯데아파트
130-2402

이민희

경기도 수원시 권선구 평동 14-5

이수연

서울특별시 구로구 신도림동 e편한세상대림1차아
파트 304동 1801호

(74) 대리인

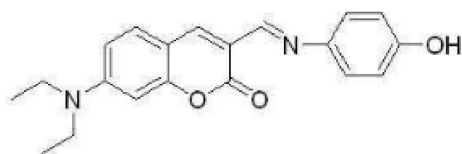
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 구리 이온 선택성을 갖는 쿠마린 유도체 및 이를 이용한 발광센서

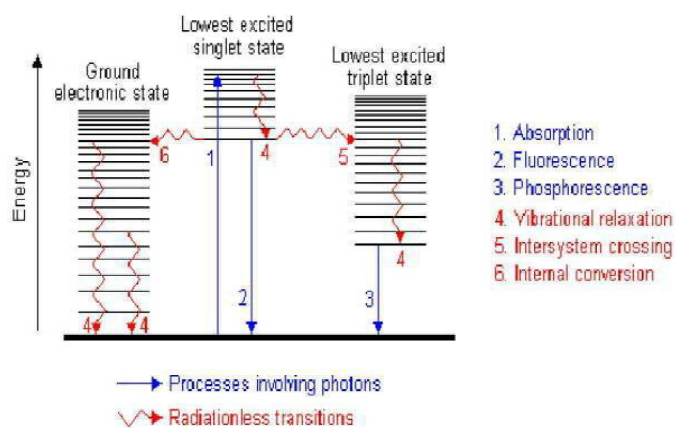
(57) 요약

본 발명은 구리 이온 선택성을 갖는 하기 화학식 (1)의 쿠마린(coumarin) 유도체 및 이를 이용한 발광센서에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 쿠마린 유도체와 구리 이온이 화학반응(가수분해)을 통해 UV/Vis 흡수 및 형광 파장이 단파장 이동하고, 강한 형광을 발생시키는 특성을 이용하여 시료 중에서 구리를 효과적으로 검출할 수 있는 발광센서에 관한 것이다.



(1)

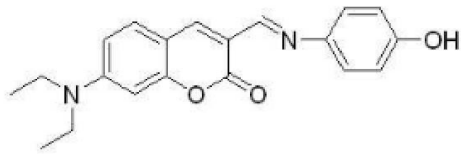
대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

구리 이온 선택성을 갖는 하기 화학식 (1)로 표시되는 쿠마린 유도체.

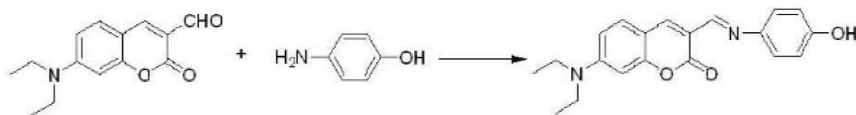


(1)

청구항 2

하기 반응식 1에 따라 하기 화학식 (2)의 7-디에틸아미노 쿠마린-3-알데히드와 하기 화학식 (3)의 4-아미노페놀을 반응시켜 제1항에 따른 쿠마린 유도체를 제조하는 방법.

반응식 1



(2)

(3)

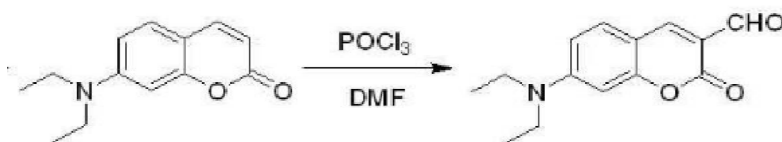
(1)

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학식 (2)의 7-디에틸아미노 쿠마린-3-알데히드는 하기 반응식 2에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 쿠마린 유도체의 제조 방법:

반응식 2



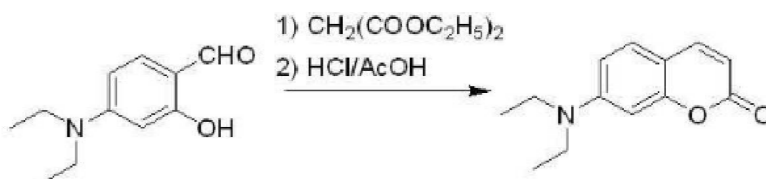
(4)

(2)

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 화학식 (4)의 7-디에틸아미노쿠마린은 하기 반응식 3에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 쿠마린 유도체의 제조 방법:



(5)

(4)

청구항 5

제1항의 쿠마린 유도체를 이용하여 시료 중에서 구리 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 구리 이온의 첨가에 따른 UV/Vis 흡수 및 형광 파장의 변화를 측정함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 구리 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 UV/Vis 흡수 및 형광 파장의 변화는 단파장 이동과 형광 증강인 것을 특징으로 하는 구리 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 파장 변화 측정을 위해 조사하는 빛의 파장은 450nm인 것을 특징으로 하는 구리 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 시료는 수용액인 것을 특징으로 하는 구리 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 수용액은 아세토니트릴(CH_3CN) 용액인 것을 특징으로 하는 구리 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 11

제1항에 따른 화학식 (1)에 따른 쿠마린 유도체를 이용한 구리 이온 검출용 발광 센서.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구리 이온 선택성을 갖는 쿠마린(coumarin) 유도체, 이를 제조하는 방법, 이를 이용한 구리 이온 검출 방법 및 발광 센서에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 구리 이온 선택성을 갖는 쿠마린 유도체가 구리 이온과 반응할 때 나타나는 UV/Vis 및 형광 파장 변화를 이용하여 구리 이온을 검출하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 최근 전이금속의 선택적인 검출은 그들의 화학적, 생물학적, 환경적인 과정에 있어 상당한 중요성을 지녔다는 점에서 많은 관심을 끌어들였다. 특히 독성이 강한 중금속인 수은, 구리, 카드뮴, 납 이온에 대한 연구가 세계 각국의 연구진들에 의해 발표 되어왔다. 이들 중 구리 이온은 인체 내에서 보조효소로 작용하는 중요한 생물학적 필수 금속 중의 하나 이기 때문에 인체 내에서 구리 이온의 결핍은 다양한 질병을 유발할 수 있다. 뿐만 아니라, 인체 조직 내에 높은 농도의 구리 이온이 축적되면 알츠하이머, 윌슨병 등을 유발하게 된다. 따라서 구리이온을 선택적으로 검출할 수 있는 발광센서의 개발은 생물학적으로 큰 기여를 할 수 있을 것이다.

[0003] 금속이온의 검출에 있어서 가장 관심이 주목되는 것이 형광체를 이용한 검출방법이다. 이는 용액상에서 분석물

검출이 가능하며, 값싸고 빠르게 검출 할 수 있는 장점이 있다. 특히, 발광물질은 선택적으로 특정 분자를 인식 하거나 분자장치와 같은 응용된 시스템에서 조작으로 나타나는 신호를 쉽게 측정할 수 있다는 점에서 매우 유용한 화학센서로 사용되고 있다.

[0004] 형광체를 이용하여 금속 이온을 검출하기 위해서는 해당 특정 이온을 선택적으로 인식할 수 있는 이온 수용체 부위와 특정 이온의 결합으로 인한 신호의 변화가 일어 날 수 있는 형광체의 도입이 필요하다. 이온 수용체에 형광물질이 접목된 형광수용체(fluoroionophore)는 상당수 알려져 있으며, 금속 이온과 착물 형성을 통해 다양한 형광 변화가 유발된다. 이는 photo-induced electron transfer (PET), photo-induced charge transfer (PCT), excimer/exciple formation, intramolecular charge transfer (ICT), 그리고 fluorescence resonance energy transfer(FRET)과 같은 다양한 메커니즘을 통해 일어나며 그에 따른 분자의 행동에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

[0005] 기존에 알려진 구리 검출 화학센서는 구리의 중금속 효과 (heavy metal ion effect)로 인한 형광 소광현상 (전자전이: 형광체의 들뜬 전자 → 구리의 d-오비탈) 또는 소광현상을 기본으로 구리를 정성 및 정량하는 방식이 일반적이었다. 그러나 센서로서의 가장 좋은 조건은 빠른 감응속도와 형광 OFF→ON이 되는 조건이다. 따라서 본 연구에서는 이러한 조건을 만들기 위하여 이민 (imine) 그룹을 도입하여 구리 이온과의 가수분해 반응을 유도하고자 연구를 시도하였다.

[0006] 그러나 그 동안 개발되었던 구리를 검출하기 위한 발광센서는 수용성이 낮고, 응답시간이나 감도도 좋지 않았기 때문에 실제 산업에 적용하기에는 적합하지 않았다. 따라서 생물학적, 환경공학적인 공정에 적용할 수 있도록 수용성 환경에서 구리 이온 검출 성능이 우수한 발광센서의 개발이 요구되어 왔다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 구리 이온(Cu^{2+})과 반응하여 현저한 UV/Vis 흡수 및 형광 파장 변화를 나타내며, 특히 수용액에서 구리 이온의 검출 성능이 우수한 쿠마린 유도체를 제공하는 데 있다.

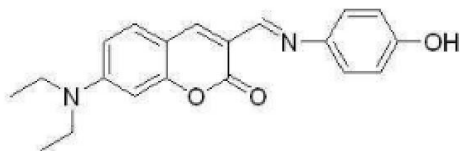
[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 구리 이온 검출용 쿠마린 유도체의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기 쿠마린 유도체를 이용하여 구리 이온을 검출하는 방법을 제공하는 데 있다.

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 네 번째 과제는 상기 쿠마린 유도체를 이용하여 구리 이온 검출하기 위한 고감도 발광 센서를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

[0011] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여, 구리 이온 선택성을 갖는 하기 화학식 (1)로 표시되는 쿠마린 유도체를 제공한다.

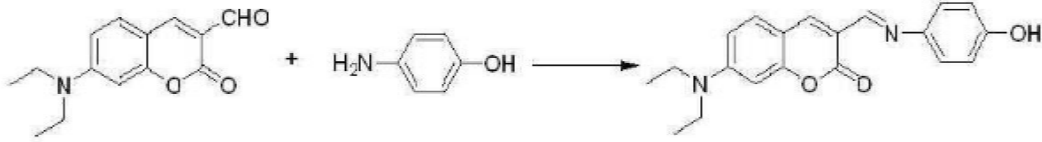


[0012]

[0013] (1)

[0014] 또한 본 발명은 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여, 하기 반응식 1에 따라 하기 화학식 (2)의 7-디에틸아미노 쿠마린-3-알데히드와 하기 화학식 (3)의 4-아미노페놀을 반응시켜 제1항에 따른 쿠마린 유도체를 제조하는 방법을 제공한다.

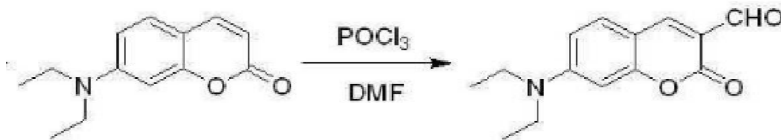
[0015] 반응식 1



(2) (3) (1)

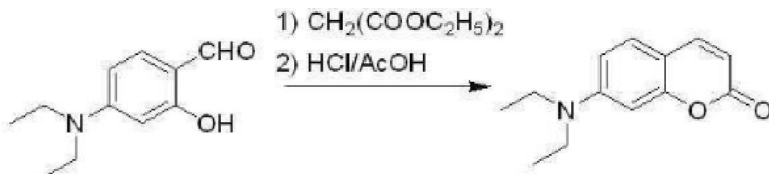
본 발명의 일실시예에 의하면, 상기 화학식 (2)의 7-디에틸아미노 쿠마린-3-알데히드는 하기 반응식 2에 따라 제조될 수 있다.

반응식 2



(4) (2)

또한 본 발명의 일실시예에 의하면, 상기 화학식 (4)의 7-디에틸아미노쿠마린은 하기 반응식 3에 따라 제조될 수 있다.



(5) (4)

본 발명은 상기 세 번째 기술적 과제를 해결하기 위하여, 상기 화학식 (1)에 따른 쿠마린 유도체를 이용하여 시료 중에서 구리 이온을 선택적으로 검출하는 방법을 제공한다.

본 발명의 일실시예에 의하면, 구리 이온의 검출은 구리 이온의 첨가에 따른 상기 화학식 (1)의 UV/Vis 흡수 및 형광 파장의 변화를 측정함으로써 이루어질 수 있으며, 이때 상기 UV/Vis 흡수 및 형광 파장의 변화는 단파장 이동과 형광 증강인 것이 특징이다.

또한 본 발명의 일실시예에 의하면 상기 파장 변화 측정을 위해 조사하는 빛의 파장은 450nm인 것이 바람직하다.

또한 본 발명의 일실시예에 의하면 구리 이온의 검출은 수용액 시료 중에서 가능하며, 아세토니트릴(CH₃CN) 용액인 것이 바람직하다.

본 발명은 상기 네 번째 과제를 해결하기 위하여, 상기 화학식 (1)에 따른 쿠마린 유도체를 이용한 구리 이온 검출용 발광 센서를 제공한다.

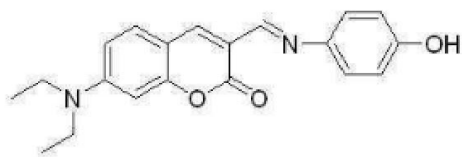
효 과

본 발명에 의한 쿠마린 유도체 발광 센서는 소량의 구리 이온(Cu²⁺)의 첨가에도 UV/Vis 흡수 및 형광 파장 변화가 뚜렷이 나타나며, 다른 금속 이온들이 혼재할 경우에도 선택적으로 구리 이온을 검출할 수 있어 고감도 발광 센서로 이용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명에 따른 구리 이온 선택성을 갖는 쿠마린(coumarin) 유도체는 하기 화학식 (1)로 표시된다.



(1)

본 발명에서는 쿠마린 형광체에 이민(imine, C=N)그룹을 도입하여 형광 소광현상을 효과적으로 유도하였다. 여기에 Cu^{2+} 이온이 첨가되면 다른 금속들과는 달리 이민 그룹을 가수분해 시켜 화학식 (1)의 쿠마린 유도체를 쿠마린-알데하이드 형태로 변형시켜 UV/Vis 흡수와 형광 파장이 모두 단파장 이동시키고 강한 형광을 보인다. 특히 화학식 (1)의 쿠마린 유도체는 소량의 Cu^{2+} 이온 첨가에도 반응이 진행되며 선택적으로 진행되는 높은 감도를 갖는다. 즉, 화학식 (1)의 쿠마린 유도체와 Cu^{2+} 이온이 화학반응(가수분해)을 통해 선택적이고 효과적으로 형광 및 흡수 파장의 변화를 보이는 발광센서를 연구하였다.

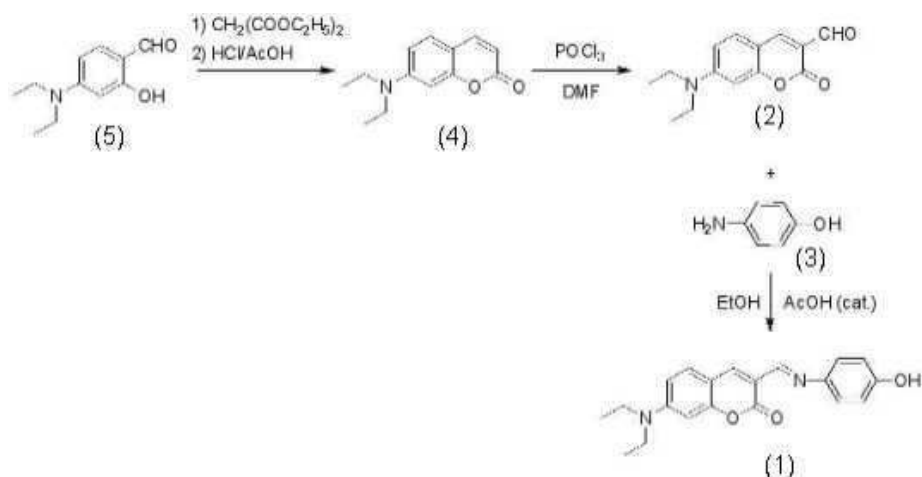
이하에서 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다.

실시예

본 연구의 합성에 필요한 시약은 Aldrich와 TCI에서 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다. 합성에 사용된 DMF, EtOH는 분자체(molecular sieves)로 2-3일 정도 넣어주어 수분을 제거한 후 사용하였다. 그리고 무수 상태를 요구하는 합성 반응들은 Dry N_2 상태에서 진행하였다.

화합물의 구조확인에는 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ (Varian Mercury NMR 300MHz, 400MHz spectrometer), 질량분석 (FAB mass spectrometer)으로 측정하였다. 마지막으로 물성테스트는 UV-Vis 흡광계와 형광계로 측정하였다.

실시예 1: 쿠마린 유도체의 합성



실시예 1-(1) 7-디에틸아미노쿠마린(화학식 4)의 합성

둥근바닥 플라스크에 4-디에틸아미노살리실알데히드(1.93 g, 10 mmol), 디에틸말로네이트(diethyl malonate) (3.2 g, 20 mmol)와 피페리딘(piperidine)(염기) (1 mL)을 초순수 에탄올(30 mL)에 넣고 6시간 동안 70 $^{\circ}\text{C}$ 에서 교반한다. 에탄올을 감압 증류하여 제거한 후 가수분해 하기 위해 HCl (20 mL)과 빙초산 (20 mL)을 넣고 90 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 동안 교반한다. 상온에서 식힌 후 얼음물 (100 mL)을 첨가하고, NaOH 용액 (40 %)을 pH 5가 될 때까지 첨가해주면 침전물이 생성된다. 30분 동안 상온에서 교반시킨 후, 감압 필터하고, 물로 씻어준 후 건조시켜

질은 녹색의 고체 생성물 (1.6 g, 74 % yield)을 얻었다.

[0044] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 7.55 (d, 1H), 7.23 (d, 1H), 6.59 (d, 1H), 6.51 (s, 1H), 6.06 (d, 1H), 3.42 (m, 4H), 1.21 (t, 6H).

[0045] 실시예 1-(2) 7-디에틸아미노쿠마린-3-알데히드(화학식 2)의 합성

[0046] 디메틸포름아미드(2 mL)와 POCl_3 (2 mL)를 혼합하여 20~50 °C에서 질소 하에 30분 동안 교반하면 빨간색 용액을 얻는다. 이 용액에 상기 실시예 1-(1)에서 얻어진 7-디에틸아미노쿠마린(화학식 4) (1.50 g, 6.91 mmol)을 디메틸포름아미드 (10 mL)에 녹여 첨가해 주면 주홍색의 부유물이 생성된다. 이 혼합물을 60 °C에서 12시간동안 교반한 뒤, 얼음물 (100 mL)을 첨가하면 노란색 침전물이 발생한다. 수산화나트륨 용액 (20 %)을 pH 5가 될 때까지 첨가해준 후 감압 필터하고 물로 씻어주어 노란색 고체 생성물 (1.11g, 61.4 %)을 얻었다.

[0047] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ 10.13 (s, 1H), 8.26 (s, 1H), 7.43 (d, 1H), 6.67 (d, 1H), 6.50 (s, 1H), 3.49 (m, 4H), 1.25 (t, 6H).

[0048] 실시예 1-(3) 4-아미노페놀릭-*N,N*-7-디에틸아미노-3-메틸 쿠마린(화학식 1)의 합성

[0049] 7-디에틸아미노쿠마린-3-알데히드(화학식 2) (0.61 g, 2.49 mmol)와 4-아미노페놀(화학식 3) (0.68 g, 6.22 mmol)을 초순수 에탄올에 넣고 교반한다. 이 혼합물에 촉매로 초산을 두 방울 정도 떨어뜨려주면, 붉은색으로 변한다. 이것을 2시간 정도 교반한다. 얼음물 (100 mL)을 넣어주고 10분 가량 더 교반한 뒤, 감압 필터를 하면 서 물로 여러 번 씻어준다. 진공 상태에서 건조시켜주면 붉은색의 고체 생성물 (0.72 g, 85.7 % yield)을 얻게 된다.

[0050] $^1\text{H-NMR}$ (DMSO-d_6 , 400 MHz): δ 9.50 (br, 1H), 8.47 (s, 1H), 8.44 (s, 1H), 7.58 (d, 1H), 7.11 (d, 2H), 6.75 (d, 2H), 6.67 (dd, 1H), 6.51 (d, 1H), 3.40 (m, 4H), 1.09 (t, 6H). $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO-d_6 , 100 MHz): 162.0, 157.6, 156.9, 152.3, 151.4, 143.5, 140.9, 131.9, 130.2, 123.0, 116.5, 114.9, 110.4, 108.8, 97.0, 44.9, 13.0. IR (KBr plate, cm^{-1}): 3146, 1677, 1608. FAB MS m/z (M^+): calcd, 336.38. found, 337.0.

[0051] **시험예: 스펙트럼 분석 결과**

[0052] 7-디에틸아미노쿠마린-3-알데히드(화학식 2)와 4-아미노페놀(화학식 3)을 빙초산 촉매 하에 반응시켜 이민(imine) 그룹이 도입된 쿠마린 유도체(화학식 1)를 합성하였다. 상기 쿠마린 유도체는 아세토니트릴(CH_3CN) 용매에 잘 녹기 때문에 CH_3CN 용액을 사용하여 광학성질(UV/Vis 흡수 스펙트럼, 형광 스펙트럼)을 측정하였다.

[0053] 도 5에 보여지는 것과 같이 본 발명에 따른 쿠마린 유도체의 흡수파장은 450 nm이고, Mg^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Zn^{2+} , Hg^{2+} , In^{3+} , 그리고 Pb^{2+} 가 첨가되었을 때는 551 nm로 100 nm 가량 장파장 이동을 하며, Cu^{2+} 이온이 첨가되었을 때는 443 nm로 7 nm 정도 단파장 이동을 한다.

[0054] 이는 위의 금속들이 화학식 (1)의 쿠마린 유도체와 상호작용 (착물형성)을 하기 때문이다. 다른 금속들과는 달리 Cu^{2+} 만 단파장이동을 보였기 때문에 UV/Vis 흡수 스펙트럼에서 그 선택성을 확인할 수 있었다.

[0055] 장파장 이동을 한 금속들은 쿠마린의 카르보닐 그룹과 이민($\text{C}=\text{N}$) 그룹의 질소와 결합을 하게 되어 쿠마린의 *N,N*-디에틸아닐린 부분으로부터 $\text{C}=\text{O}$ (카보닐) 그룹까지의 ICT를 증가시켜 흡수 파장이 장파장 이동을 하게 된 것이라 예측했다 (도 6).

[0056] 도 7에서 보여지는 것처럼 화학식 (1)의 쿠마린 유도체는 매우 약한 형광을 보였다. 이는 처음 화학식 (1)의 쿠마린 유도체를 디자인 할 때의 예측처럼 $\text{C}=\text{N}$ 그룹으로 인한 형광 소광현상 때문이다. 그리고 흡수 스펙트럼에서 화학식 (1)의 쿠마린 유도체를 장파장 이동시킨 금속들은 형광 스펙트럼에서도 마찬가지로 64 nm정도 장파장 이동을 보였다. 또한, 약간의 형광세기 증가를 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 이 금속들이 $\text{C}=\text{N}$ 그룹과 결합하여 쿠마린의 형광 소광을 일으키는 $\text{C}=\text{N}$ 의 역할을 억제하기 때문이다. 도 7에는 화학식 (1)의 쿠마린 유도체

(10.0 μM)의 형광 스펙트럼 (금속은 각각 50 equiv씩 사용, 조사에너지: 450 nm).

[0057] 반면에 Cu^{2+} 이온이 첨가되면 형광 파장은 480 nm로 단파장 이동하며 그 세기가 증가한다. Cu^{2+} 이온은 다른 금속 이온들과는 다른 양상을 보임을 확인하였다. 이를 통해, Cu^{2+} 이온이 화학식 (1)의 쿠마린 유도체의 C=N 그룹과 결합하는 것이 아니라 C=N 그룹을 제거하는 가수분해 반응을 일으키는 것이 아닌가 생각되었다. 즉, 화학식 (1)의 쿠마린 유도체에 Cu^{2+} 이온이 첨가되면 다른 금속들처럼 리간드에 결합한 착물 형태로 존재를 하지 않고 이민 (C=N)그룹을 가수분해 시켜 쿠마린-알데하이드(CHO) 형태로 이탈된다. 이를 확인하기 위해 7-디에틸아미노쿠마린-3-알데하이드(화학식 2)와 화학식 (1)의 쿠마린 유도체의 형광 스펙트럼을 비교해 보았다 (도 8).

[0058] 도 8에는 화학식 (1)의 쿠마린 유도체와 Cu^{2+} 결합물과 쿠마린-알데하이드(화학식 3)의 비교 형광 스펙트럼 (조사에너지: 450 nm) 그래프가 나타나있다. 예상한 것처럼 Cu^{2+} 이온을 첨가한 화학식 (1)의 쿠마린 유도체의 형광 파장과 화학식 3에 따른 화합물의 형광 파장이 동일함을 확인하였다. 이 결과로 Cu^{2+} 이온이 화학식 (1)의 쿠마린 유도체에 첨가되면 다른 금속 이온들과는 달리 C=N 이중결합을 가수분해하여 쿠마린 알데하이드를 만든다는 것을 알 수 있었다.

[0059] 도 9는 Cu^{2+} 이온의 농도의 증가에 따른 화학식 (1)의 쿠마린 유도체의 형광 변화를 보여준다. Cu^{2+} 이온이 0.7 당량까지 첨가되면 480 nm와 557 nm의 형광 세기가 점점 증가하다가 그 이상이 첨가되면 557 nm의 형광 세기는 점차 감소되며, 480 nm의 형광 세기는 증가한다. 이는 처음 소량의 Cu^{2+} 이온이 첨가되면 쿠마린의 C=O (carbonyl)그룹과 이민 (C=N)의 질소에 결합을 하다가 농도가 점점 증가 할수록 이민 그룹의 가수분해를 진행되는 것으로 예상된다.

[0060] 반면에, Cu^{2+} 의 농도가 5 당량 이상이 되면 형광 세기는 점차 감소한다. 이는 과량의 Cu^{2+} 이온이 존재하게 되면 Cu^{2+} 이온 특유의 성질인 중금속 효과(Heavy metal ion effect)로 형광 소광현상이 설명될 수 있다.

[0061] 또한 다른 방해작용을 하는 금속들이 존재해서 화학식 (1)의 쿠마린 유도체가 Cu^{2+} 에 선택적으로 형광변화를 보이는지 확인하기 위해 경쟁실험을 수행하였다. 도 10에서 보여지는 것처럼 파란색 막대그래프는 화학식 (1)의 쿠마린 유도체에 각각의 금속이온을 첨가했을 때 480 nm의 형광 세기 (I_{480})와 557 nm의 형광 세기 (I_{557})간의 비율을 도시한 것이며, 빨간색 막대그래프는 화학식 (1)의 쿠마린 유도체에 각각의 금속이온을 먼저 첨가한 후, Cu^{2+} 이온을 첨가했을 때의 형광세기 비율 (I_{480}/I_{557})을 도시한 것이다. Cu^{2+} 이온이 존재 하지 않는 금속이온의 형광 비율 (I_{480}/I_{557})은 낮은 반면, Cu^{2+} 이온이 존재할 때는 형광 비율이 모든 금속에서 증가했다. 따라서 화학식 (1)의 쿠마린 유도체는 다른 경쟁 금속 이온들의 존재에서도 Cu^{2+} 이온에 선택적으로 반응할 수 있는 화학 센서로써 이용이 가능하다는 것을 확인하였다.

도면의 간단한 설명

[0062] 도 1은 이미노쿠마린과 Cu^{2+} 이온이 결합하여 형광 방출이 증가되는 메카니즘을 도시한 도면이다.

[0063] 도 2는 DMSO_{d-6} 용액에 녹인 화학식 (1)에 따른 쿠마린 유도체의 수소핵자기공명스펙트럼이다.

[0064] 도 3은 DMSO_{d-6} 용액에 녹인 화학식 (1)에 따른 쿠마린 유도체의 탄소핵자기공명스펙트럼이다.

[0065] 도 4는 DMSO_{d-6} 용액에 녹인 화학식 (1)에 따른 쿠마린 유도체의 질량분석스펙트럼이다.

[0066] 도 5는 화학식 (1)에 따른 쿠마린 유도체 (10.0 μM)의 UV/Vis 흡광 스펙트럼이다(금속은 각각 50 equiv씩 사용).

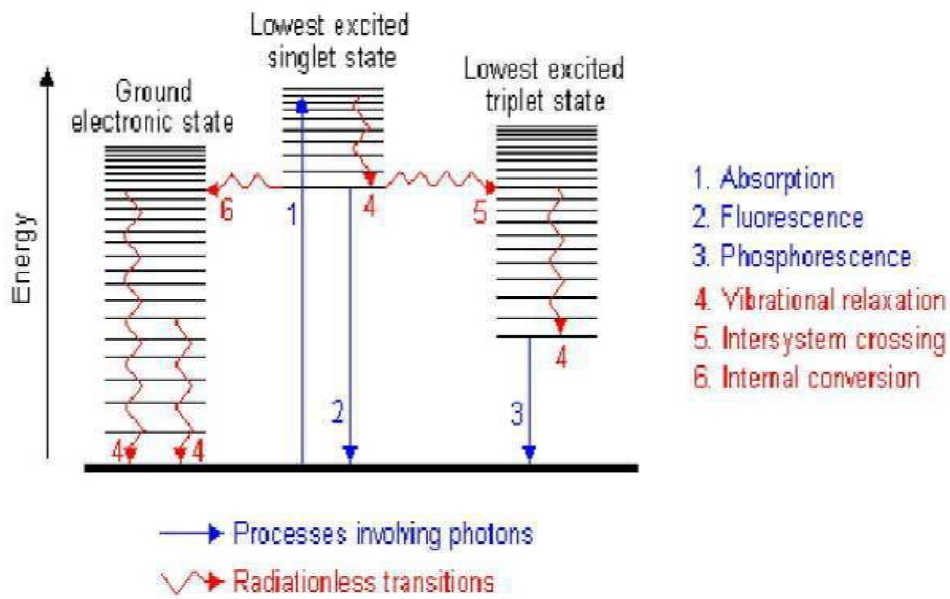
[0067] 도 6는 금속 이온이 이민 그룹과 결합하여 *N,N*-디에틸아닐린으로부터 C=O (카보닐) 그룹까지 ICT 현상이 증가하는 것을 보여주는 모식도이다.

[0068] 도 7은 화학식 (1)에 따른 쿠마린 유도체 (10.0 μM)의 형광 스펙트럼이다(금속은 각각 50 equiv씩 사용, 조사 에너지: 450 nm).

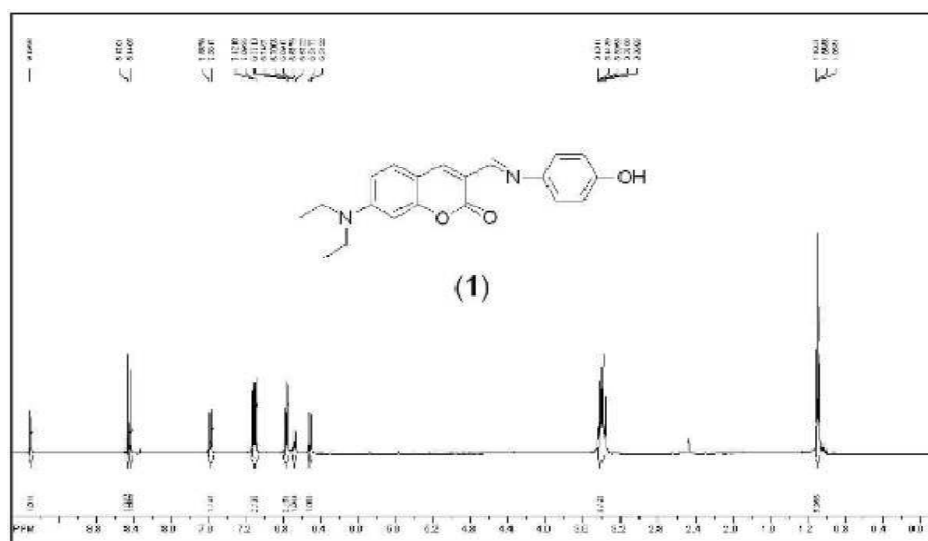
- [0069] 도 8은 화학식 (1)에 따른 쿠마린 유도체와 Cu^{2+} 결합물과 쿠마린-알데하이드(화학식 2)의 비교 형광 스펙트럼이다(조사에너지: 450 nm).
- [0070] 도 9는 화학식 (1)에 따른 쿠마린 유도체(10.0 μM)를 구리(0.2-2.5 μM)로 적정한 형광 스펙트럼이다(조사에너지: 450 nm). 내부 그래프: 과량의 구리 (6-200 μM)로 적정했을 때의 형광스펙트럼 변화이다.
- [0071] 도 10은 화합물 화학식 (1)에 따른 쿠마린 유도체 (10.0 μM)의 경쟁적인 형광변화 그래프로서, Y축은 형광세기 비율(I_{480}/I_{557}), X축은 각종 금속 (500 당량씩)과 화학식 (1)에 따른 쿠마린 유도체가 함께 존재할 경우의 그래프이다.

도면

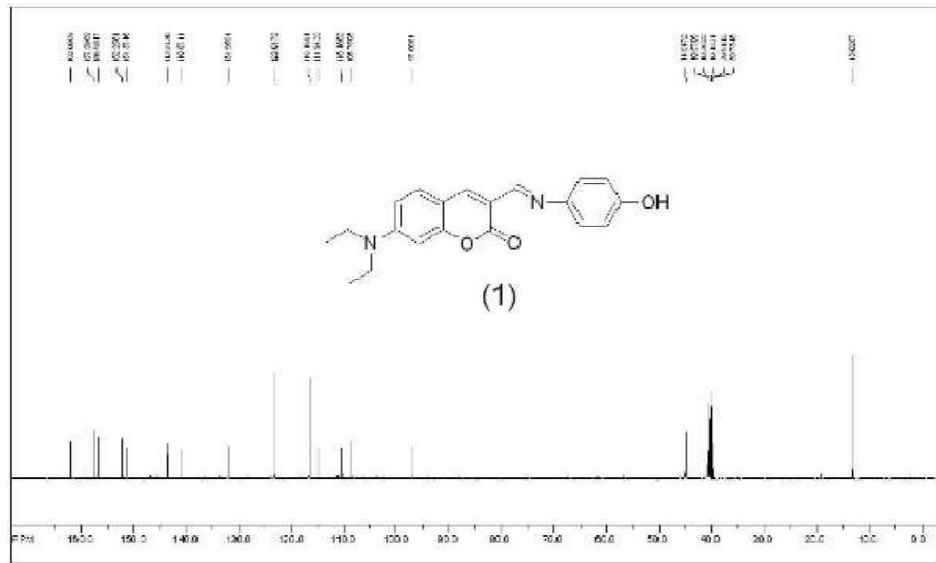
도면1



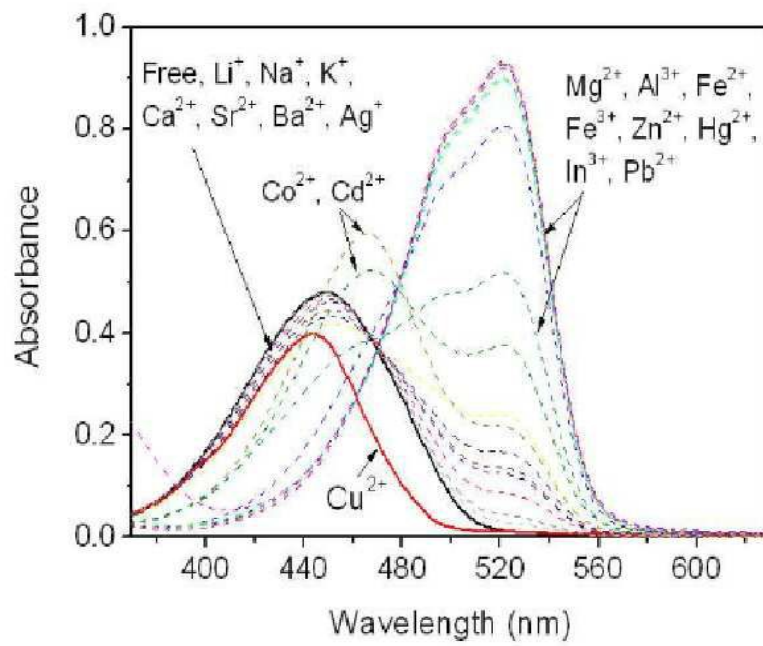
도면2



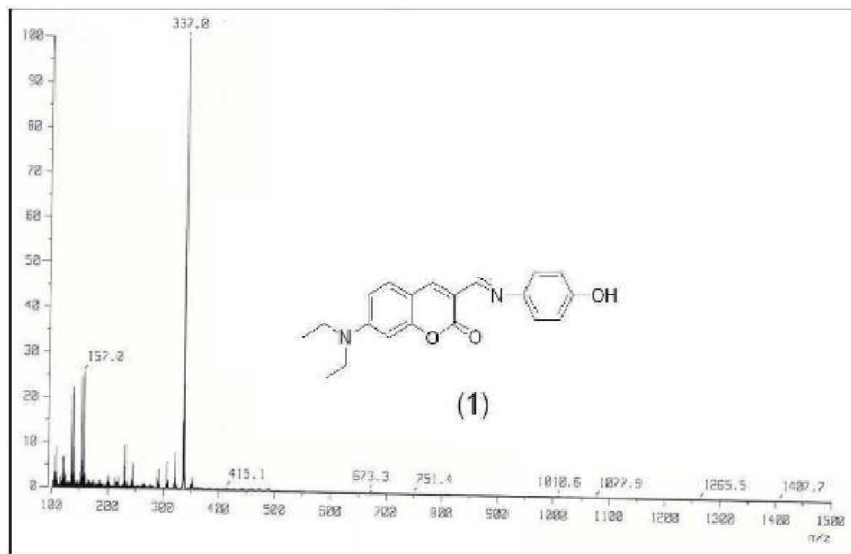
도면3



도면4



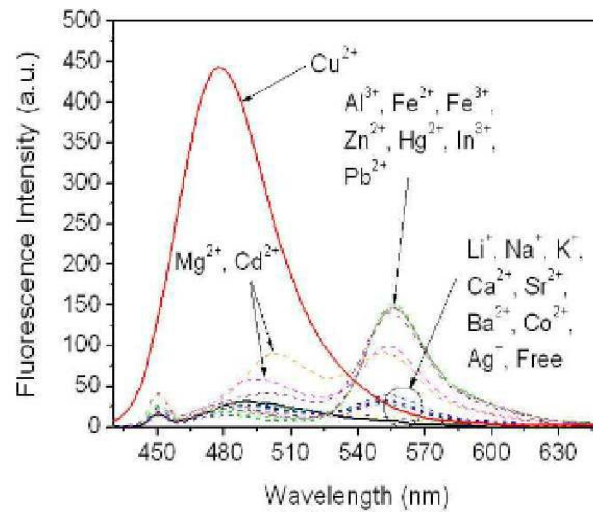
도면5



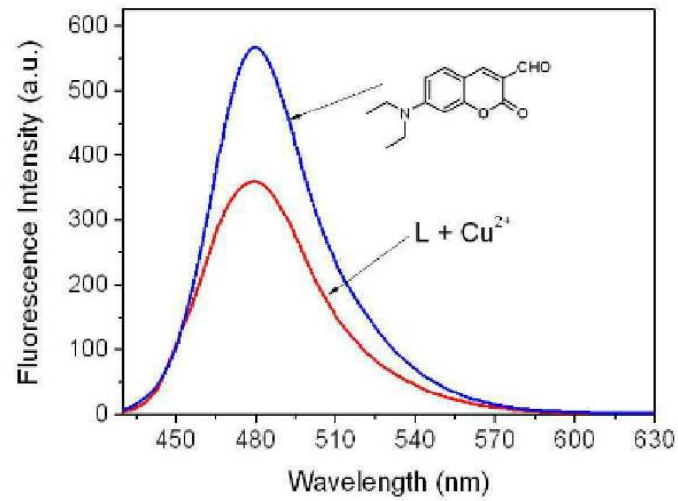
도면6



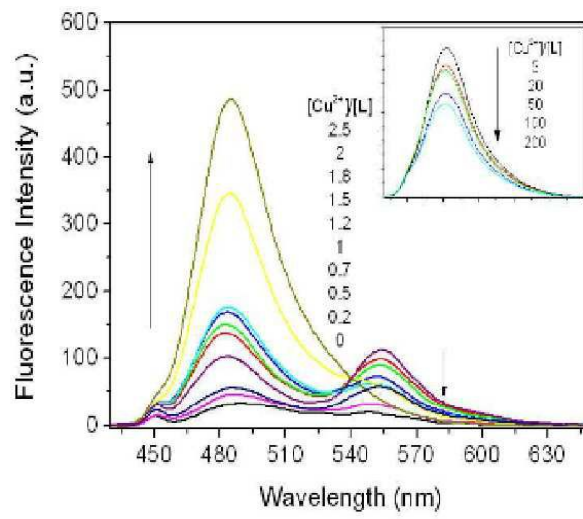
도면7



도면8



도면9



도면10

