(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0106022
(43) 공개일자 2019년09월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 237/48 (2006.01) *C07C 231/02* (2006.01)
C07C 231/12 (2006.01) *G01N 21/64* (2006.01)
G01N 31/00 (2006.01) *G01N 33/84* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 237/48 (2013.01)
C07C 231/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0026915
(22) 출원일자 2018년03월07일
심사청구일자 2018년03월07일

(71) 출원인
경상대학교산학협력단
경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)
(72) 발명자
최명룡
경상남도 진주시 가좌동 가좌주공그린빌아파트 109동 206호
정현진
경상남도 김해시 김해대로 1870, 103동 1304호 (삼계동 현대아이파크)
(74) 대리인
이원희

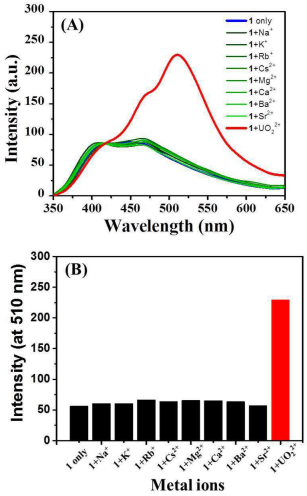
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 **나프타미도-페닐아잔디일 유도체, 이를 포함하는 우라닐 이온 검출용 조성물 및 이를 이용한 우라닐 이온 검출 방법**

(57) 요 약

나프타미도-페닐아잔디일 유도체, 이를 포함하는 우라닐 이온 검출용 조성물 및 이를 이용한 우라닐 이온 검출 방법이 개시된다. 상기 우라닐 이온 검출용 조성물은 금속 이온 중에서 우라닐 이온만을 선택적으로 감지하여 형광을 나타내고, 금속 이온이 동시에 존재하여도 우라닐 이온을 효과적으로 감지하므로, 우라닐 이온을 선택적으로 감지하는 우라닐 이온 검출용 조성물로 유용하게 사용할 수 있고, 또한, 우라닐 이온 농도에 따라서, 형광 강도가 변화하므로, 우라닐 이온의 농도 측정 및 정량화에도 유용하게 사용할 수 있으며, 우라닐 이온과 1:1로 결합하므로, 조성물의 사용량을 통하여 우라닐 이온의 양을 정량화하는데도 유용하게 사용할 수 있다. 또한, 수용액상에서 우라닐 이온의 검출이 가능하므로, 수성 환경을 가지고 있는 생체, 물 또는 토양 등의 우라닐 이온의 검출에 유용하게 사용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07C 231/12 (2013.01)
G01N 21/6428 (2013.01)
G01N 31/00 (2013.01)
G01N 33/84 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2017-0715
부처명 과학기술정보통신부
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 원자력연구기반확충사업
연구과제명 복합 하이브리드 나노물질을 이용한 우라늄의 효율적인 제거 및 회수(1차년도)
기 여 율 1/1
주관기관 한국연구재단
연구기간 2017.06.10 ~ 2018.02.28

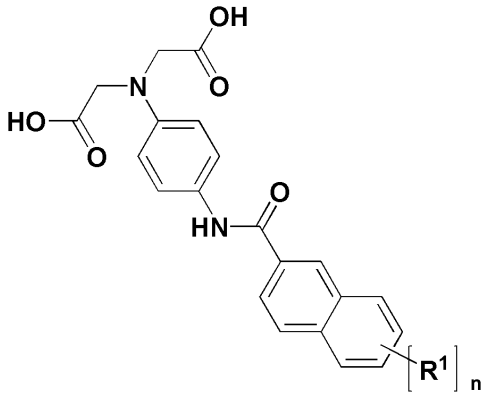
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R^1은 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-6}알킬 또는 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-6}알콕시이고;

n은 1 내지 7의 정수이다).

청구항 2

제1항에 있어서,

R^1은 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-3}알킬 또는 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-3}알콕시인 것을 특징으로 하는 화합물.

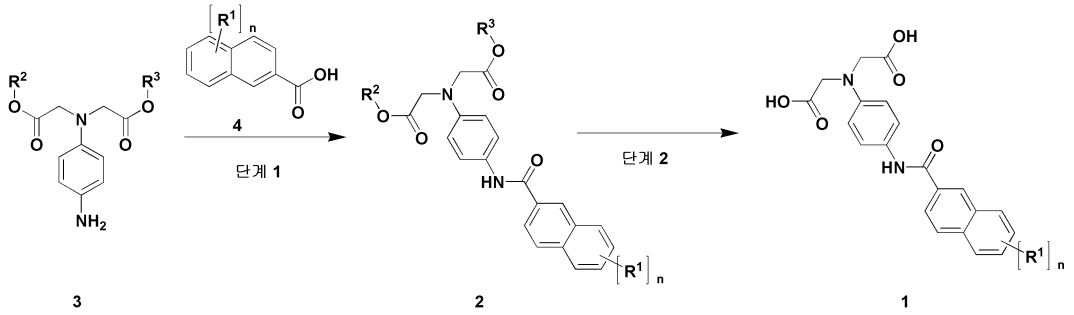
청구항 3

하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

화학식 3으로 표시되는 화합물과 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및

화학식 2로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 제1항의 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서,

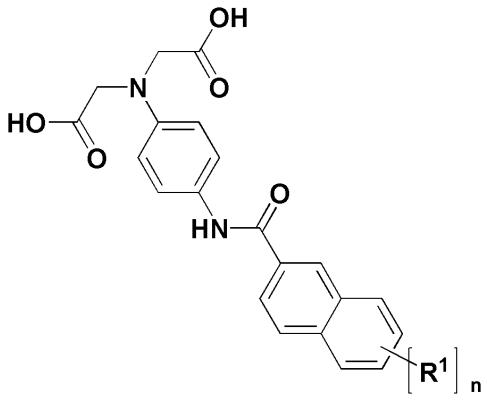
R^1 및 n은 제1항의 화학식 1에서 정의한 바와 같고; 및

R^2 및 R^3은 각각 독립적으로 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-10}알킬이다).

청구항 4

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 우라닐 이온 검출용 조성물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R^1은 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-6}알킬 또는 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-6}알콕시이고;

n은 1 내지 7의 정수이다).

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 우라닐 이온은 UO_2^{2+}인 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 조성물은 Na^+, K^+, Rb^+, Cs^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, 및 Sr^{2+}로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금

속 이온 및 우라닐 이온의 존재하에서, 우라닐 이온을 선택적으로 감지하는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 조성물은 우라닐 이온 농도가 증가할수록 방출 형광 강도가 증가하여 우라닐 이온 농도를 측정할 수 있는 것을 특징으로 하는 조성물.

청구항 8

제4항의 우라닐 이온 검출용 조성물을 처리하는 단계를 포함하는 우라닐 이온 검출 방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 방법은 Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, Cs^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, 및 Sr^{2+}로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 이온 및 우라닐 이온의 존재하에서, 우라닐 이온을 선택적으로 감지하는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 나프타미도-페닐아잔디일 유도체, 이를 포함하는 우라닐 이온 검출용 조성물 및 이를 이용한 우라닐 이온 검출 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 핵 분야가 직면한 중요한 과제 중 하나는 원자력 에너지 생산에서 발생하는 폐기물을 관리하는 것이다. 우라늄, 납, 수은 및 비소와 같은 중금속 이온은 인체 건강과 환경에 심각한 위험을 초래할 수 있는 유독 요소이다. 이 중, 우라늄은 물과 토양의 중대한 오염 물질로 인간의 건강에 가장 해로운 영향을 미친다. 우라늄은 음식, 물 및 공기로부터 인체에 유입될 수 있으며 신장 손상, 뇌 손상 및 아동 행동의 중단과 같은 심각한 건강 문제를 일으킨다.

[0005] 일반적으로, 우라늄은 +3, +4, +5 및 +6의 네 가지 산화 상태로 존재할 수 있지만, 가장 적합한 형태는 선형 트랜스 우라닐 이온(UO_2^{2+})(linear trans uranyl ion)이다. UO_2^{2+}의 식별(Identification) 및 정량(quantification)은 이러한 정보들이 UO_2^{2+}에 의해 유발되는 기원과 위협에 대한 통찰력을 제공하기 때문에, 핵 과학 연구에서 중요한 역할을 한다.

[0006] 따라서, 수용액상에서 UO_2^{2+}의 선택적인 검출 및 정량화 방법을 개발 및 개선하기 위한 노력이 이루어지고 있다. 최근, 일부 연구자들은 선택적이고 민감한 UO_2^{2+}의 검출 연구를 위하여, 원자 방출 분광법(atomic emission spectroscopy)(비특허문헌 1), 전 반사 X-선 형광 분광법(total reflection X-ray fluorescence spectrometry)(비특허문헌 2), 표면 강화 라만 분광법(surface enhanced Raman spectroscopy)(비특허문헌 3) 및 음극 박리 전압 전류법(cathodic stripping voltammetry)(비특허문헌 4)과 같은 효율적인 방법을 개발하였다. 그러나, 상기 방법들은 비싼 기기 및 장시간의 샘플 준비가 필요한 문제점이 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) M., Anal. Chim. Acta 2006, 579, 68.

(비특허문헌 0002) Spectrochim. Acta B 2008, 63, 1395.

(비특허문헌 0003) Anal. Chem. 2009, 81, 8061.

(비특허문헌 0004) Anal. Chem. 2017, 89, 8156.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 일 목적은 나프타미도-페닐아잔디일 유도체를 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 나프타미도-페닐아잔디일 유도체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 다른 목적은 우라닐 이온 검출용 조성물을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 목적은 우라닐 이온 검출 방법을 제공하는 것이다.

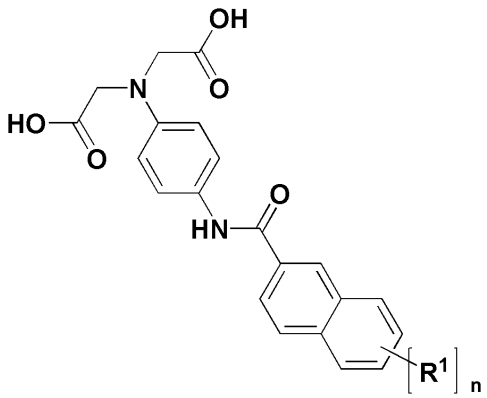
과제의 해결 수단

[0017] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0018] 본 발명의 일 측면에 따라,

[0019] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이 제공된다:

[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] (상기 화학식 1에서,

[0023] R^1은 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-6}알킬 또는 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-6}알콕시이고;

[0024] n은 1 내지 7의 정수이다).

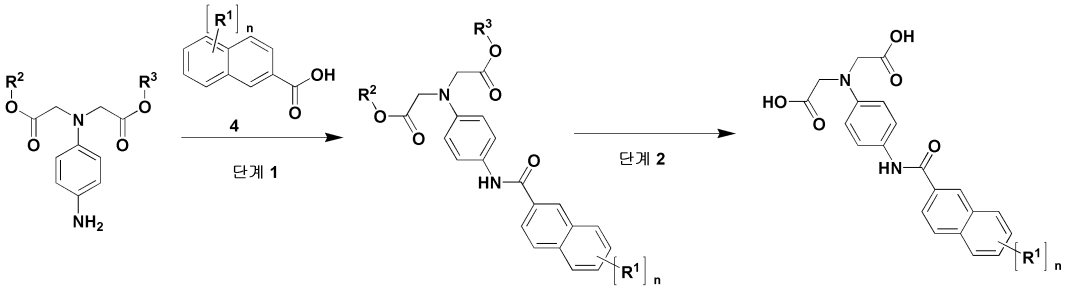
[0026] 본 발명의 다른 측면에 따라,

[0027] 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[0028] 화학식 3으로 표시되는 화합물과 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및

[0029] 화학식 2로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법이 제공된다:

[0030] [반응식 1]



[0031]

[0032] (상기 반응식 1에서,

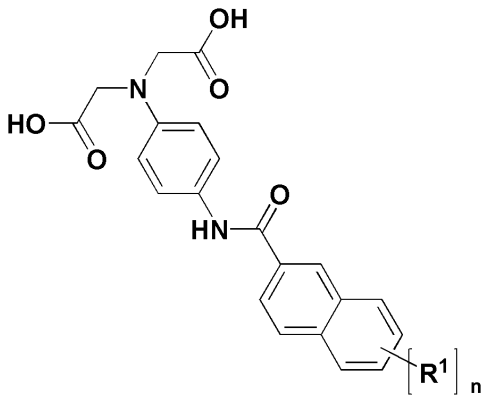
[0033] R^1 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고; 및

[0034] R^2 및 R^3은 각각 독립적으로 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-10}알킬이다).

[0036] 본 발명의 다른 측면에 따라,

[0037] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 우라닐 이온 검출용 조성물이 제공된다:

[0038] [화학식 1]



[0039]

[0040] (상기 화학식 1에서,

[0041] R^1은 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-6}알킬 또는 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-6}알콕시이고;

[0042] n은 1 내지 7의 정수이다).

[0044] 본 발명의 다른 측면에 따라,

[0045] 상기 우라닐 이온 검출용 조성물을 처리하는 단계를 포함하는 우라닐 이온 검출 방법이 제공된다.

발명의 효과

[0047] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 우라닐 이온 검출용 조성물은 금속 이온 중에서 우라닐 이온만을 선택적으로 감지하여 형광을 나타내고, 금속 이온이 동시에 존재하여도 우라닐 이온을 효과적으로 감지하므로, 우라닐 이온을 선택적으로 감지하는 우라닐 이온 검출용 조성물로 유용하게 사용할 수 있고, 또한, 우라닐 이온 농도에 따라서, 형광 강도가 변화하므로, 우라닐 이온의 농도 측정 및 정량화에도 유용하게 사용할 수 있으며, 우라닐 이온과 1:1로 결합하므로, 조성물의 사용량을 통하여 우라닐 이온의 양을 정량화하는데도 유용하게 사용할 수 있다. 또한, 수용액상에서 우라닐 이온의 검출이 가능하므로, 수성 환경을 가지고 있는 생체, 물 또는 토양 등의 우라닐 이온의 검출에 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0049] 도 1은 우라닐 이온 검출용 조성물의 다양한 금속 이온에서 형광 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다((CN 및 O, 1:1, v/v), λ_{ex} = 320 nm, and λ_{em} = 510 nm).

A: 우라닐 이온 검출용 조성물의 다양한 금속 이온 존재 및 부재시 각각에 대한 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

B: 우라닐 이온 검출용 조성물 단독 및 다양한 금속 이온과 함께 있을 때의 각각에 대한 510 nm에서의 형광 강도를 측정하여 수치화 한 그래프이다.

도 2는 우라닐 이온 농도에 따른 우라닐 이온 검출용 조성물의 형광 강도의 변화를 측정하여 나타낸 것이다((CN 및 O, 1:1, v/v), λ_{ex} = 320 nm, and λ_{em} = 510 nm).

A: 우라닐 이온 농도(0-3 당량)의 증가에 따른 우라닐 이온 검출용 조성물의 형광 적정 결과를 나타낸 그래프이다.

B: 우라닐 이온 농도에 따른 형광 강도의 변화를 함수화 하여 나타낸 그래프이다.

도 3은 pH에 따른 우라닐 이온 존재 및 부재에서의 우라닐 이온 검출용 조성물의 형광 강도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

도 4는 다양한 금속 이온 존재하에 우라닐 이온을 처리한 우라닐 이온 검출용 조성물의 형광 강도를 측정하여 나타낸 것이다.

A: 다양한 금속 이온 존재하에 우라닐 이온을 처리한 우라닐 이온 검출용 조성물의 경쟁적 형광 스팩트럼을 나타낸 것이다.

B: 다양한 금속 이온 존재하에 우라닐 이온을 처리한 우라닐 이온 검출용 조성물의 510 nm에서의 형광 강도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

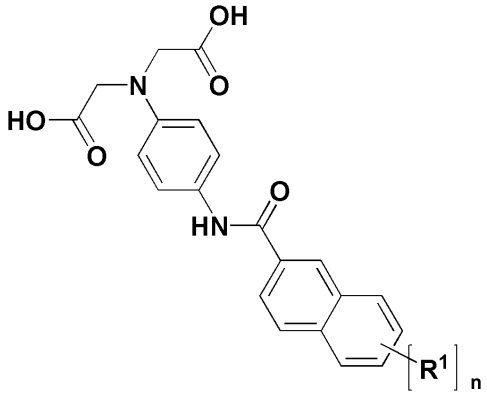
도 5는 와 우라닐 이온 검출용 조성물로부터 형성된 복합체의 Job's plot을 나타낸 것이다. 320 nm에서의 흡광 강도를 계산에 사용하였다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0050] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0052] 본 발명의 일 측면은, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0053] [화학식 1]



[0054]

[0055] 상기 화학식 1에서,

[0056] R^1은 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-6}알킬 또는 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-6}알콕시일 수 있고;

[0057] n은 1 내지 7의 정수일 수 있다.

[0059] 상기 R^1은 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-3}알킬 또는 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-3}알콕시일 수 있다.

[0060] 또한, R^1은 수소, 메틸, 또는 메톡시일 수 있다.

[0061] 또한, R^1은 수소일 수 있다.

[0063] 상기 n은 1-7의 정수일 수 있다.

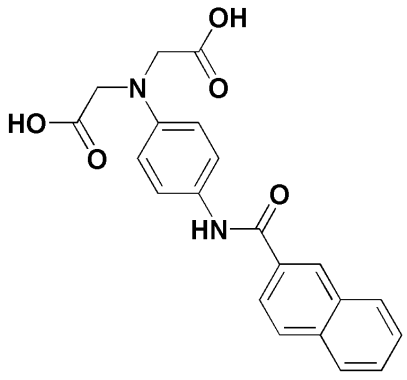
[0064] 또한, n은 1-4의 정수일 수 있다.

[0065] 또한, n은 1 또는 2일 수 있다.

[0066] 또한, n은 1일 수 있다.

[0068] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 2로 표시되는 2,2'-(4-(2-나프타미도)페닐아잔디일)디아세틱 애시드를 들 수 있다.

[0069] [화학식 2]



[0070] .

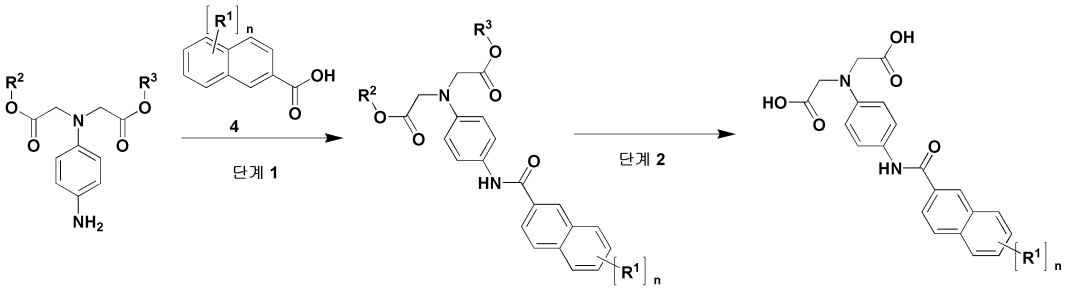
[0072] 본 발명의 다른 측면은,

[0073] 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[0074] 화학식 3으로 표시되는 화합물과 화학식 4로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 2로 표시되는 화합물을 제조하는 단계; 및

[0075] 화학식 2로 표시되는 화합물을 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0076] [반응식 1]



[0077] 3 2 1

[0078] 상기 반응식 1에서,

[0079] R^1 및 n은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고; 및

[0080] R^2 및 R^3은 각각 독립적으로 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-10}알킬이다.

[0082] 이하, 상기 제조방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0083] 상기 제조방법에서 단계 1은, 화학식 3으로 표시되는 화합물의 아민과 화학식 4로 표시되는 화합물의 애시드가 반응하여 화학식 2로 표시되는 화합물이 반응하여 화학식 2로 표시되는 아마이드 화합물을 제조하는 단계로, 통상적인 아마이드 결합을 형성할 수 있는 조건하에 수행할 수 있다.

[0084] 본 발명의 일례에서는, 화학식 4로 표시되는 화합물과 $SOCl_2$를 반응시켜 애시드 클로라이드를 제조한 후, 염기 존재하에 화학식 3으로 표시되는 화합물을 첨가하여 아마이드 결합을 형성하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0085] 상기 염기로는 N,N-다이메틸아미노피리딘(DMAP), 피리딘, 트라이에틸아민, N,N-다이이소프로필에틸아민, 1,8-디아자비사이클로[5.4.0]-7-운데센(DBU) 등의 유기염기 또는 소듐바이카보네이트, 수산화나트륨, 수산화칼륨 등의 무기염기가 있으며, 이를 단독 또는 혼합하여, 당량 또는 과량으로 사용할 수 있다.

[0086] 나아가, 반응 용매는 테트라하이드로퓨란, 다이옥산, 디클로로메탄, 1,2-다이메톡시에탄과 같은 에테르계 용매, 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 아로마틱 하이드로카본용매, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드, 아세토나이트릴 등을 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0088] 상기 제조방법에서, 단계 2는, 화학식 2로 표시되는 에스테르 화합물을 염기 또는 산 조건하에 가수분해 반응시켜 화학식 3으로 표시되는 카르복실산 화합물을 제조하는 단계이다. 상기 단계에서는 통상적인 가수분해를 수행할 수 있는 조건하에 수행할 수 있고, 본 발명의 일례에서는 염기 조건을 사용하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0089] 이때, 상기 염기로는 탄산나트륨, 탄산칼륨, 수산화칼륨, 수산화나트륨, 탄산세슘, 수산화바륨등과 같은 무기염기가 있으며, 이를 단독 또는 혼합하여 당량 또는 과량 사용할 수 있으며, 상기 산으로는 염산, 황산, 메탄설폰산 등을 사용할 수 있고, 상기를 단독 또는 혼합하여, 당량 또는 과량사용할 수 있다.

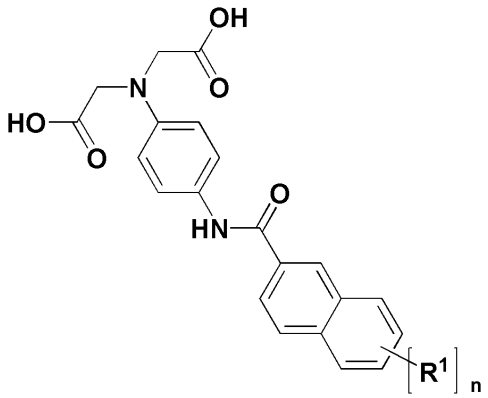
[0090] 또한, 상기 반응에서 사용 가능한 용매로는 테트라하이드로퓨란, 다이옥산, 디클로로메탄, 1,2-다이메톡시에탄과 같은 에테르계 용매, 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 아로마틱 하이드로카본용매, 메탄올, 에탄올과 같은 알코

올계 용매, 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸설폭사이드(DMSO), 아세토나이트릴, 물 등이 있으며, 이를 단독 또는 혼합하여 사용할 수 있다.

[0092] 본 발명의 다른 측면은,

[0093] 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 우라닐 이온 검출용 조성물을 제공한다.

[0094] [화학식 1]



[0095]

[0096] 상기 화학식 1에서,

[0097] R^1은 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-6}알킬 또는 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-6}알콕시이고;

[0098] n은 1 내지 7의 정수이다.

[0100] 상기 R^1은 수소, 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-3}알킬 또는 직쇄 또는 분지쇄의 C_{1-3}알콕시일 수 있다.

[0101] 또한, R^1은 수소, 메틸, 또는 메톡시일 수 있다.

[0102] 또한, R^1은 수소일 수 있다.

[0104] 상기 n은 1-7의 정수일 수 있다.

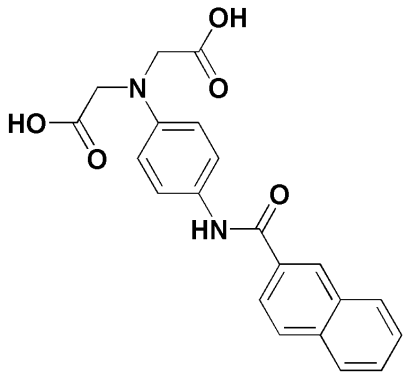
[0105] 또한, n은 1-4의 정수일 수 있다.

[0106] 또한, n은 1 또는 2일 수 있다.

[0107] 또한, n은 1일 수 있다.

[0109] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 구체적인 예로는 하기 화학식 2로 표시되는 2,2'-(4-(2-나프타미도)페닐아잔디일)디아세틱 애시드를 들 수 있다.

[0110] [화학식 2]

[0111] 

.

[0113] 상기 우라닐 이온은 우라늄의 2 산화물 이온으로서, UO_2^{2+}이다.

[0115] 상기 우라닐 이온 검출용 조성물은 이온 농도를 측정할 수 있다.

[0116] 또한, 이온 농도 측정을 통하여 우라닐 이온 농도를 정량화할 수 있다.

[0118] 상기 우라닐 이온 검출용 조성물은 우라닐 이온 검출을 위한 샘플을 단시간에 간편하고 용이하게 제조할 수 있으므로, 종래 기술이 가지는 샘플 준비 시간이 오래 걸리는 문제를 해결할 수 있다.

[0120] 상기 우라닐 이온 검출용 조성물은 금속 이온 중 우라닐 이온을 선택적으로 검출하며, 다른 금속 이온과 우라닐 이온이 동시에 존재하여도 우라닐 이온을 감지하는데 영향을 받지 않는다. 구체적으로, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, 및 Sr^{2+}로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 이온 및 우라닐 이온의 존재하에서, 우라닐 이온을 선택적으로 감지한다(실험예 1 및 4 참조).

[0121] 또한, 우라닐 이온 농도에 따라서, 형광 강도가 변화하며, 구체적으로, 우라닐 이온 농도가 증가할수록 방출 형광 강도가 증가한다(실험예 2 참조).

[0122] 또한, 상기 우라닐 이온 검출용 조성물은 우라닐 이온과 1:1로 결합하여 복합체를 형성한다(실험예 5 참조).

[0124] 따라서,

[0125] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 우라닐 이온 검출용 조성물은 금속 이온 중에서 우라닐 이온만을 선택적으로 감지하여 형광을 나타내고, 금속 이온이 동시에 존재하여도 우라닐 이온을 효과적으로 감지하므로, 우라닐 이온을 선택적으로 감지하는 우라닐 이온 검출용 조성물로 유용하게 사용할 수 있고, 또한, 우라닐 이온 농도에 따라서, 형광 강도가 변화하므로, 우라닐 이온의 농도 측정 및 정량화에도 유용하게 사용할 수 있으며, 우라닐 이온과 1:1로 결합하므로, 조성물의 사용량을 통하여 우라닐 이온의 양을 정량화하는데도 유용하게 사용할 수 있다. 또한, 수용액상에서 우라닐 이온의 검출이 가능하므로, 수성 환경을 가지고 있는 생체, 물 또는 토양 등의 우라닐 이온의 검출에 유용하게 사용될 수 있다.

[0127] 본 발명의 다른 측면은,

[0128] 상기 우라닐 이온 검출용 조성물을 처리하는 단계를 포함하는 우라닐 이온 검출 방법을 제공한다.

[0130] 상기 우라닐 이온 검출 방법에 대하여 상세히 설명한다.

[0132] 상기 방법은 pH 4 이상에서 수행할 수 있다.

[0133] pH 4 이하에서 수행할 경우, 우라닐 검출용 조성물과 우라닐 이온이 복합체를 형성하여도 우라닐 검출용 조성물 단독의 방출 형광 강도와 유사한 형광 강도를 나타내어 우라닐 감지 여부를 판단하기 어려우므로, pH 4 이상에서 수행하는 것이 바람직하다.

[0135] 우라닐 이온 검출용 조성물은 우라닐 이온 부재시, 약한 형광 방출 강도를 나타내고, 우라닐 이온 존재시, pH4부터 형광 강도가 점차적으로 증가하며 pH6에서 가장 높은 형광 방출 강도를 나타낸다(실험예 4 참조).

[0136] 따라서, 본 발명에 따른 우라닐 이온 검출용 조성물은 약산성(pH4)부터 형광 우라닐 이온을 감지하였음을 알 수 있으므로, pH4이상의 조건에서 사용하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0138] 상기 방법은 Na^{+}, K^{+}, Rb^{+}, Cs^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+}, 및 Sr^{2+}로 이루어지는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속 이온 및 우라닐 이온의 존재하에서, 우라닐 이온을 선택적으로 감지할 수 있다.

[0140] 상기 방법은 수용액상에서 우라닐 이온을 검출할 수 있다.

[0142] 따라서, 상기 우라닐 이온 검출 방법은 금속 이온 중에서 우라닐 이온만을 선택적으로 감지할 수 있고, 금속 이온이 동시에 존재하여도 우라닐 이온을 효과적으로 감지하므로, 우라닐 이온을 선택적으로 감지하는 방법으로 유용하게 사용할 수 있고, 또한, 우라닐 이온의 농도 측정 및 정량화에도 유용하게 사용할 수 있으며, 조성물의 사용량을 통하여 우라닐 이온의 양을 정량화하는데도 유용하게 사용할 수 있다. 또한, 수용액상에서 우라닐 이온의 검출이 가능하므로, 수성 환경을 가지고 있는 생체, 물 또는 토양 등의 우라닐 이온 검출 방법으로도 유용하게 사용될 수 있다.

[0144] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 상세히 설명한다.

[0145] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

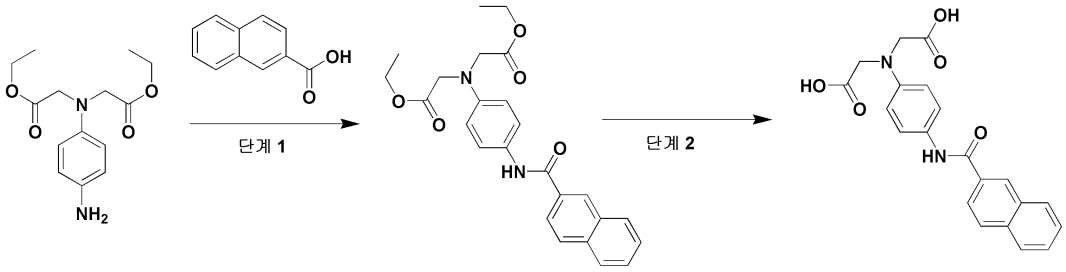
[0147] **<재료>**

[0148] 달리 명시하지 않는 한, 본 실시예 및 실험예에서 사용된 화학 시약 및 용매는 상업 공급 업체(Tokyo Chemical Industry (TCI), Sigma Aldrich, SPI supplies)에서 구입하여 추가 정제 없이 사용하였다.

[0150] **<분석>**

[0151] 본 실시예 및 실험예에서, ^{1}H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은 Bruker DRX 300로 측정하였으며, JEOL JMS-700 질량 분석기로 질량 분광 분석 샘플을 분석 하였다. UV- 가시 분광 광도계(Thermo Evolution 600)를 사용하여 흡수 스펙트럼을 측정하였다. IR 스펙트럼은 Shimadzu FTIR 8400S 장비로 400-4000 cm^{-1}의 범위에서 KBr 펠릿에 대해 얻었다. 형광 스펙트럼은 RF-5301PC 분광 광도계를 사용하여 얻었다.

[0153] **<실시예> 2,2'-(4-(2-나프타미도)페닐아잔디일)디아세틱 애시드의 제조**



[0154]

[0155] 단계 1: 디에틸 2,2'-(4-(2-나프타미도)페닐아잔디일)디아세테이트의 제조

[0156] 2-나프토익 애시드(0.14 g, 0.84 mmol)의 $SOCl_2$ (5 mL) 현탁액에 DMF 2 방울(drops)을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 5시간 환류시키고, 상온에서 식혔다. 용매 및 미반응 $SOCl_2$를 제거하여 2-나프토일 클로라이드를 얻었다. 상기 2-나프토일 클로라이드를 별도 정제 없이 CH_2Cl_2 (10 mL)에 용해시킨 후, 디에틸 2,2'-(4-아미노페닐아잔디일)디아세테이트(0.21 g, 0.76 mmol)의 CH_2Cl_2 (5 mL) 및 Et_3N (0.5 mL)를 첨가하고 12시간 동안 교반시켰다. 교반 종류 후, 반응 혼합물을 여과하고, 용매를 진공하에 제거하였다. 미정제 생성물을 CH_2Cl_2에 용해시키고 물로 두번 세척한 후, 무수 $MgSO_4$으로 건조시키고, 진공하에 용매를 제거하였다. 미정제 생성물을 CH_2Cl_2/에틸 에테르(1 : 30, v/v)에서 재결정화 하여 목적 화합물을 흰색 고체(수율: 42%, 0.14 g)로 얻었다.

[0157] mp 125 ° C; IR (KBr pellet) 3399, 2935, 1738, 1660, 1537, 1454, 1249, 1191, 1159, 1093, 1049, 916, 848, 778 cm^{-1}; ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ ppm 8.39 (s, 1H), 7.93 (m, 5H), 7.59 (m, 4H), 6.68 (d, J = 8.99 Hz, 2H), 4.25 (q, J = 7.14, 7.14, 7.13 Hz, 4H), 4.17 (m, 4H), 1.31 (t, J = 7.14, 7.14 Hz, 6H); ^{13}C NMR (75 MHz DMSO-d_6) δ ppm 174.7, 168.6, 154.5, 134.2, 123.9, 124.7, 67.6, 51.3, 32.4, 17.0; ESI-MS: calculated for $C_{25}H_{26}O_5$ $[M+H]^+$ 434.18, found $[M+H]^+$ 434.72. 8.99 Hz, 2H), 4.25 (q, J = 7.14, 7.14, 7.13 Hz, 4H), 4.17 (m, 4H), 1.31 (t, J = 7.14, 7.14 Hz, 6H); ^{13}C NMR (75 MHz DMSO-d_6) δ ppm 174.7, 168.6, 154.5, 134.2, 123.9, 124.7, 67.6, 51.3, 32.4, 17.0; ESI-MS: calculated for $C_{25}H_{26}O_5$ $[M+H]^+$ 434.18, found $[M+H]^+$ 434.72.

[0159] 단계 2: 2,2'-(4-(2-나프타미도)페닐아잔디일)디아세틱 애시드의 제조

[0160] 상기 단계 1에서 얻은 디에틸 2,2'-(4-(2-나프타미도)페닐아잔디일)디아세테이트(0.14 g, 0.32 mmol)의 EtOH (20 mL) 혼합물을 환류 온도까지 가열하였다. 반응 혼합물에 NaOH 수용액(1 mL, 0.9 mmol)를 첨가하였다. 8시간 동안 환류시킨 후, 유기 용매를 진공하에 제거하고, 물(10 mL)을 첨가하였다. 남아있는 수용액에 3 N HCl을 가하여 pH 3으로 산성화시켰다. 수득된 침전물을 여과하고 물로 세척하였다. 침전물을 진공하에 건조하여 목적화합물을 흰색 고체(수율: 65%, 0.078 g)로 얻었다.

[0161] mp 173 ° C; IR (KBr pellet) 3399, 2935, 1738, 1660, 1537, 1454, 1249, 1191, 1159, 1093, 1049, 916, 848, 778 cm^{-1}; ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d_6) δ ppm 10.19 (s, 2H), 8.56 (s, 1H), 8.05 (m, 5H), 7.62 (m, 4H), 6.55 (d, J = 9.13 Hz, 2H), 4.12 (s, 4H); ^{13}C NMR (75 MHz DMSO-d_6) δ ppm 174.7, 168.6, 154.5, 134.2, 123.9, 124.7, 67.6, 51.3, 32.4, 17.0; ESI-MS: calculated for $C_{21}H_{18}O_5$ $[M+H]^+$ 378.38, found $[M+H]^+$ 378.57.

[0163] 하기 실험예의 샘플은 하기와 같은 절차에 의해 제조하였다.

[0164] **<샘플 준비>**

[0165] 상기 실시예 1의 우라닐 이온 검출용 조성물의 원액(1.0 mM)을 CH_3CN 및 H_2O (pH = 7.0, 1 : 1, v / v)에서 제조하였다. Na^+, K^+, Rb^{2+}, Cs^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} 및 Sr^{2+}의 질산염 형태 및 UO_2^{2+}의 아세트산염 형태로부터 증류수에 다양한 시험 양이온 종의 저 용액을 제조하였다.

[0166] 모든 측정은 다음과 같은 절차에 따라 이루어졌다. 실시예 1의 우라닐 이온 검출용 조성물 용액 2 mL를 quartz cuvette에 가한 다음, 상기 제조한 각각의 양이온 용액을 첨가하였다. 형광 스펙트럼 기록 절차에서, 여기 및 방출 슬릿(slit)은 모두 10.0nm로 설정되었고 여기 파장은 320nm로 설정되었다.

[0168] **<실험예 1> 우라닐 이온 검출용 조성물의 우라닐 이온에 대한 선택성 확인**

[0169] 우라닐 이온 검출용 조성물의 우라닐 이온에 대한 선택성을 확인하기 위하여, 상기 실시예 1의 화합물을 포함하는 우라닐 이온 검출용 조성물을 사용하여 다양한 금속 이온에 대해 형광 스펙트럼을 측정하였다. 우라닐 이온 검출용 조성물의 형광 스펙트럼은 은 320 nm 여기 파장으로 얻어진다. 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0171] 구체적으로, 상기 실시예 1의 우라닐 이온 검출용 조성물(1.0 mM) 및 다양한 금속 이온(3 당량)(Na^+, K^+, Rb^{2+}, Cs^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} 및 Sr^{2+}의 질산염 형태 및 UO_2^{2+}의 아세트산염 형태)을 상기 샘플 준비와 동일한 방법을 수행하여 준비한 후, 이온 검출용 조성물의 용액에 금속 이온을 첨가하고 형광 방출 강도를 측정하였다.

[0173] 도 1은 우라닐 이온 검출용 조성물의 다양한 금속 이온에서 형광 스펙트럼 변화를 나타낸 것이다((CH_3CN 및 H_2O, 1:1, v/v), λ_{ex} = 320 nm, and λ_{em} = 510 nm).

[0174] A: 우라닐 이온 검출용 조성물의 다양한 금속 이온 존재 및 부재시 각각에 대한 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0175] B: 우라닐 이온 검출용 조성물 단독 및 다양한 금속 이온과 함께 있을 때의 각각에 대한 510 nm에서의 형광 강도를 측정하여 수치화 한 그래프이다.

[0177] 도 1에 나타난 바와 같이, 우라닐 이온 검출용 조성물은 금속이온의 부재 및 Na^+, K^+, Rb^+, Cs^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} 또는 Sr^{2+}의 존재하에서는 형광 스펙트럼의 방출 강도가 현저히 개선되지 않음을 알 수 있다. 반면, UO_2^{2+}의 존재하에서는 510nm의 파장에서 형광 정도가 강화됨을 알 수있다.

[0178] 상기 결과로부터 본 발명의 우라닐 이온 검출용 조성물이 다른 금속 이온보다 우라닐 이온에 대하여 선택적으로 반응한다는 것을 알 수 있다.

[0180] **<실험예 2> 우라닐 이온 검출용 조성물의 우라닐 이온 감지 민감성 평가**

[0181] 우라닐 이온 검출용 조성물의 우라닐 이온 감지 민감성을 평가하기 위하여, 우라닐 이온 농도에 따른 형광 방출 강도를 측정하였다.

[0183] 구체적으로, pH 7에서, 서로 다른 농도의 UO_2^{2+} 이온(0 내지 3.0 당량으로 당량을 달리하여 농도 조절)을 상기 실시예 1의 화합물을 포함하는 우라닐 이온 검출용 조성물 수용액(1.0 mM)(상기 실험예 1의 샘플 준비와 동일한 방법을 수행하여 제조)에 첨가하고 형광 방출 강도를 측정하여 민감도를 측정하였다. 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0185] 도 2는 우라닐 이온 농도에 따른 우라닐 이온 검출용 조성물의 형광 강도의 변화를 측정하여 나타낸 것이다 ((CH_3CN 및 H_2O, 1:1, v/v), λ_{ex} = 320 nm, and λ_{em} = 510 nm).

[0186] A: 우라닐 이온 농도(0-3 당량)의 증가에 따른 우라닐 이온 검출용 조성물의 형광 적정 결과를 나타낸 그래프이다.

[0187] B: 우라닐 이온 농도에 따른 형광 강도의 변화를 함수화 하여 나타낸 그래프이다.

[0189] 도 2에 나타난 바와 같이, 우라닐 이온의 농도, 즉, 사용 당량이 증가할수록 510 nm에서 우라닐 이온 검출용 조성물의 형광 강도가 점차적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

[0190] 따라서, 본 발명의 우라닐 이온 검출용 조성물은 우라닐 이온 농도에 민감성을 나타내어, 우라닐 이온의 농도가 증가할수록 형광이 증가하여, 단순히 우라닐 이온의 존재만을 검출할 수 있는 것이 아닌, 우라닐 이온의 존재 농도도 평가할 수 있는 것을 알 수 있다.

[0192] **<실험예 3> 우라닐 이온 검출용 조성물의 pH에 따른 우라닐 이온 감지 정도 평가**

[0193] 우라닐 이온 검출용 조성물의 pH에 따른 우라닐 이온 감지 정도를 평가하기 위하여, pH를 달리하여 형광 방출 강도를 측정하였다. 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0195] 구체적으로, pH를 3 내지 9의 범위로 설정한 후, UO_2^{2+}(3.0 당량)의 존재 및 부재 하에 상기 실시예 1의 화합물을 포함하는 우라닐 이온 검출용 조성물 수용액(1.0 mM)(상기 실험예 1의 샘플 준비와 동일한 방법을 수행하여 제조)의 형광 강도를 측정하였다.

[0197] 도 3은 pH에 따른 우라닐 이온 존재 및 부재에서의 우라닐 이온 검출용 조성물의 형광 강도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0199] 도 3에 나타난 바와 같이, 우라닐 이온 검출용 조성물은 우라닐 이온 부재시, 약한 형광 방출 강도를 나타내고, 우라닐 이온 존재시, pH4부터 형광 강도가 점차적으로 증가하며 pH6에서 가장 높은 형광 방출 강도를 나타냄을 알 수 있다.

[0201] 상기 결과로부터 본 발명의 우라닐 이온 검출용 조성물은 약산성(pH4)부터 형광 우라닐 이온을 감지하였음을 알 수 있으므로, pH4이상의 조건에서 사용하는 것이 바람직함을 알 수 있다.

[0203] **<실험예 4> 금속 이온간의 경쟁실험을 통한 우라닐 이온 검출용 조성물의 선택성 평가**

[0204] 우라닐 이온 검출용 조성물의 금속 이온 존재하에 우라닐 이온에 대한 선택성을 추가적으로 평가하기 위하여, 금속 이온간의 경쟁실험을 수행하였다. 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0206] 구체적으로, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Ba^{2+} 및 Sr^{2+}중 어느 하나의 금속 이온의 존재하에서, 1.0 당량의 UO_2^{2+}로 처리된 상기 실시예 1의 화합물을 포함하는 우라닐 이온 검출용 조성물의 형광 강도의 변화를 측정하였다.

[0208] 도 4는 다양한 금속 이온 존재하에 우라닐 이온을 처리한 우라닐 이온 검출용 조성물의 형광 강도를 측정하여 나타낸 것이다.

[0209] A: 다양한 금속 이온 존재하에 우라닐 이온을 처리한 우라닐 이온 검출용 조성물의 경쟁적 형광 스팩트럼을 나타낸 것이다.

[0210] B: 다양한 금속 이온 존재하에 우라닐 이온을 처리한 우라닐 이온 검출용 조성물의 510 nm에서의 형광 강도를 측정하여 나타낸 그래프이다.

[0212] 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명의 우라닐 이온 검출용 조성물은 우라닐 이온만이 단독으로 존재할때 및 다른 금속 이온이 존재할 때 모두에 대하여 우라닐 이온 검출용 조성물 자체보다는 510 nm에서의 형광 강도가 증가한 것을 알 수 있다.

[0214] 상기 결과로부터, 본 발명의 우라닐 이온 검출용 조성물은 다른 금속 이온이 존재할 경우에도, 우라닐 이온의 존재 여부를 감지할 수 있으며, 우라닐 이온에 현저하게 우수한 선택성을 나타냄을 알 수 있다.

[0216] **<실험예 5> 우라닐 이온 검출용 조성물 및 우라닐 이온의 화학양론적 비율 평가**

[0217] 우라닐 이온 검출용 조성물 및 우라닐 이온이 복합체를 형성할 때, 결합 비율을 알아보기 위하여, 하기와 같은 실험을 수행하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0219] UO_2^{2+}와 우라닐 이온 검출용 조성물 및 우라닐 이온의 복합체 사이의 화학양론적 비율을 평가하기 위하여, 상기 실시예 1의 화합물을 포함하는 우라닐 이온 검출용 조성물 및 우라닐 이온 형광 스펙트럼으로부터 Job's plot을 측정하였다.

[0221] 도 5는 UO_2^{2+}와 우라닐 이온 검출용 조성물로부터 형성된 복합체의 Job's plot을 나타낸 것이다. 320 nm에서의 흡광 강도를 계산에 사용하였다.

[0223] 도 5에 나타난 바와 같이, 0.5의 몰분율에서 최대 형광 강도를 나타내어, 우라닐 이온 검출용 조성물과 UO_2^{2+}이 1:1로 반응하여 복합체를 형성함을 알 수 있다.

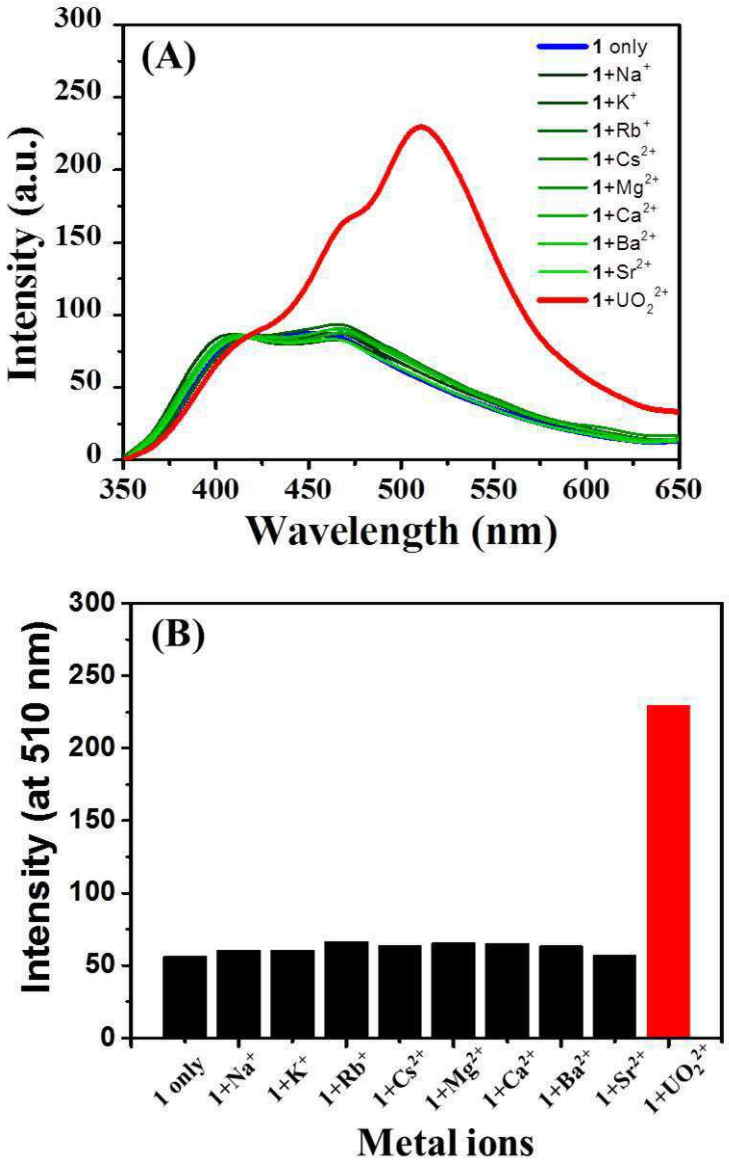
[0224] 이에, 본 발명의 우라닐 이온 검출용 조성물의 사용량을 통하여 우라닐 이온의 양을 정량화 할 수 있음을 알 수 있다.

[0226] 따라서,

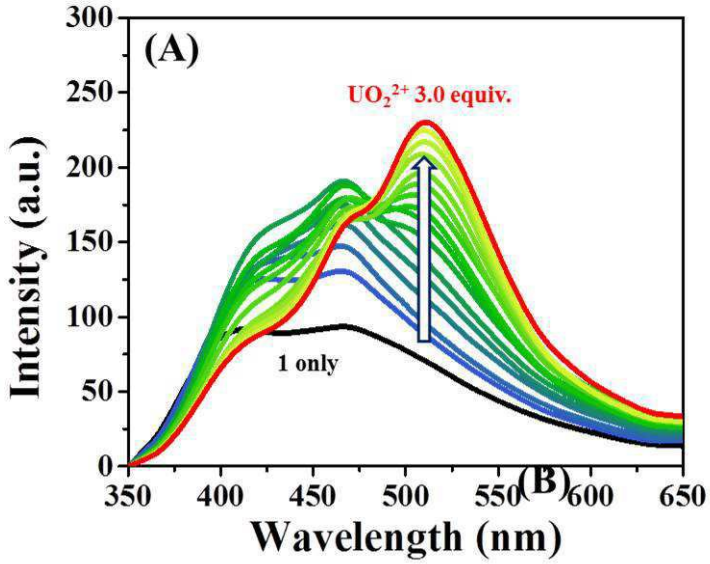
[0227] 본 발명의 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 우라닐 이온 검출용 조성물은 금속 이온 중에서 우라닐 이온만을 선택적으로 감지하여 형광을 나타내고, 금속 이온이 동시에 존재하여도 우라닐 이온을 효과적으로 감지하므로, 우라닐 이온을 선택적으로 감지하는 우라닐 이온 검출용 조성물로 유용하게 사용할 수 있고, 또한, 우라닐 이온 농도에 따라서, 형광 강도가 변화하므로, 우라닐 이온의 농도 측정에도 유용하게 사용할 수 있으며, 우라닐 이온과 1:1로 결합하므로, 조성물의 사용량을 통하여 우라닐 이온의 양을 정량화하는데도 유용하게 사용할 수 있다. 또한, 수용액상에서 우라닐 이온의 검출이 가능하므로, 수성 환경을 가지고 있는 생체, 물 또는 토양 등의 우라닐 이온의 검출에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

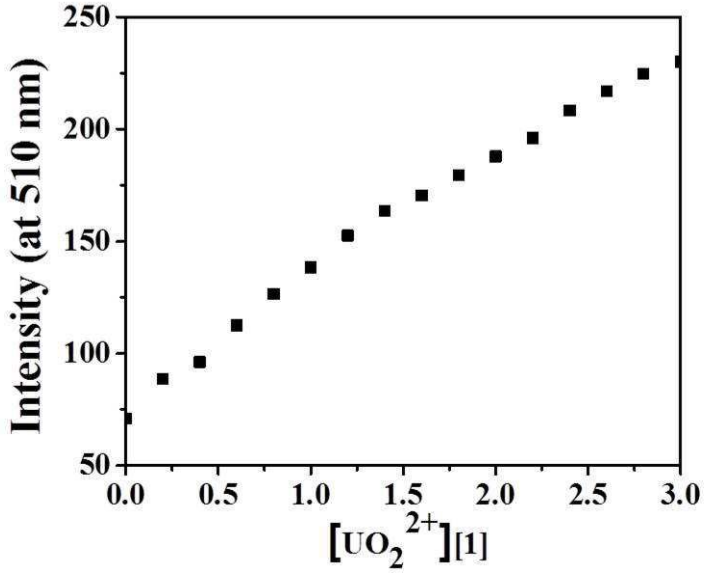
도면1


(A)
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
1 only
1+Na+
1+K+
1+Rb+
1+Cs2+
1+Mg2+
1+Ca2+
1+Ba2+
1+Sr2+
1+UO2 2+
(B)
Intensity (at 510 nm)
Metal ions
1 only
1+Na+
1+K+
1+Rb+
1+Cs2+
1+Mg2+
1+Ca2+
1+Ba2+
1+Sr2+
1+UO2 2+

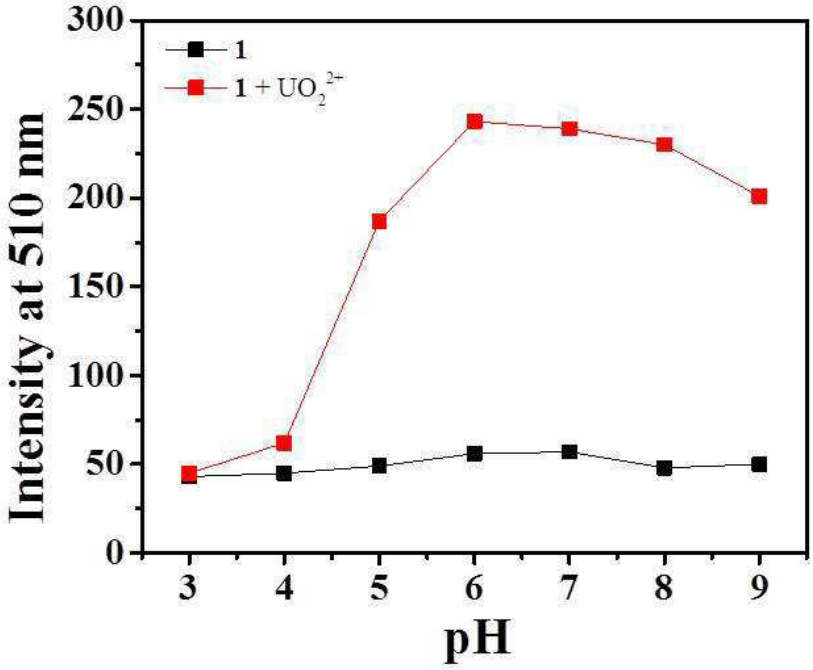
도면2


(A)
UO_2^{2+} 3.0 equiv.
1 only
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
300
250
200
150
100
50
0
350
400
450
500
550
600
650

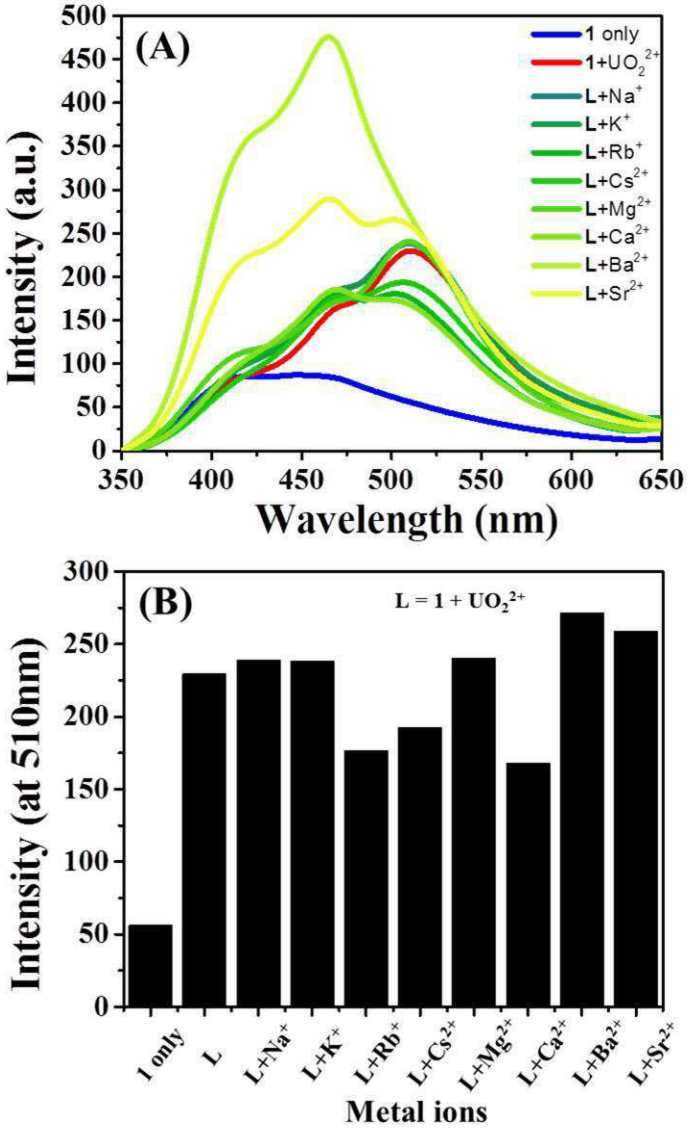
(B)


Intensity (at 510 nm)
$[UO_2^{2+}][1]$
250
200
150
100
50
0.0
0.5
1.0
1.5
2.0
2.5
3.0

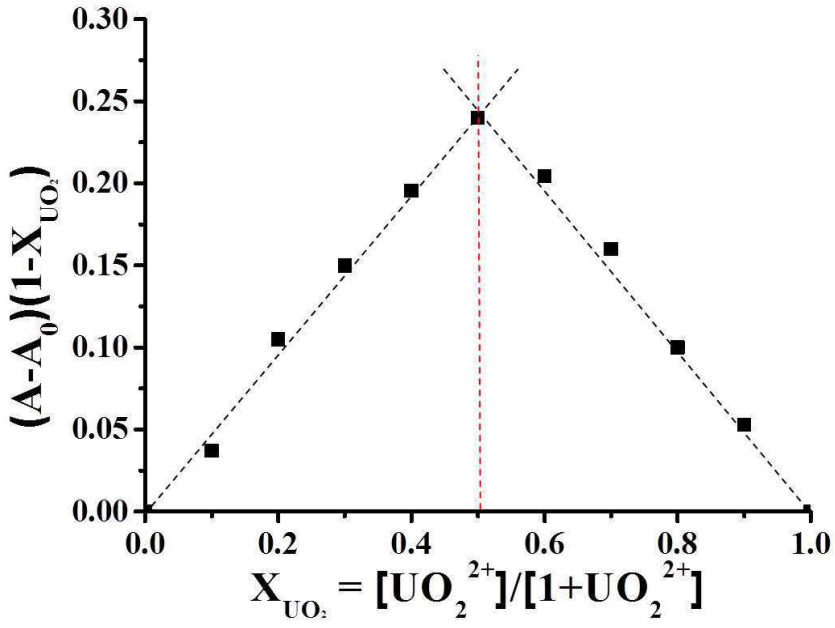
도면3



도면4


(A)
1 only
1+UO2 2+
L+Na+
L+K+
L+Rb+
L+Cs2+
L+Mg2+
L+Ca2+
L+Ba2+
L+Sr2+
Intensity (a.u.)
Wavelength (nm)
(B)
L = 1 + UO2 2+
Intensity (at 510nm)
1 only
L
L+Na+
L+K+
L+Rb+
L+Cs2+
L+Mg2+
L+Ca2+
L+Ba2+
L+Sr2+
Metal ions

도면5


0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
(A-A0)(1-XUO2)
XUO2 = [UO2 2+]/[1+UO2 2+]