



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0116866
(43) 공개일자 2010년11월02일

(51) Int. Cl.

C07F 5/00 (2006.01) A61B 5/117 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0035511

(22) 출원일자 2009년04월23일

심사청구일자 2009년04월23일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 공동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

성낙도

대전 유성구 지족동 863-2 계룡리슈빌스카이 311호

박성우

서울 영등포구 여의도동 47번지 자이아파트 301-3203

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김원준

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 새로운 유기 유로피움(III) 착 화합물 및 이를 유효성분으로 함유하는 잠재지문 검출용 조성물

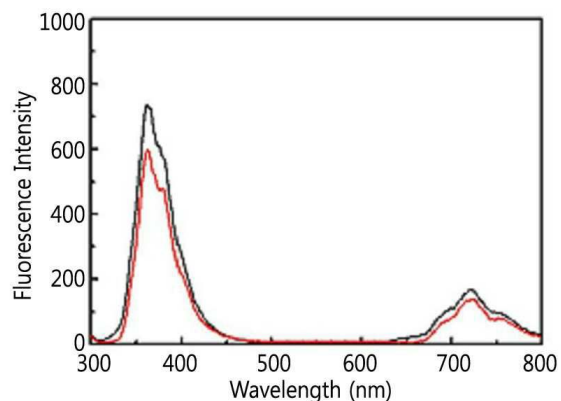
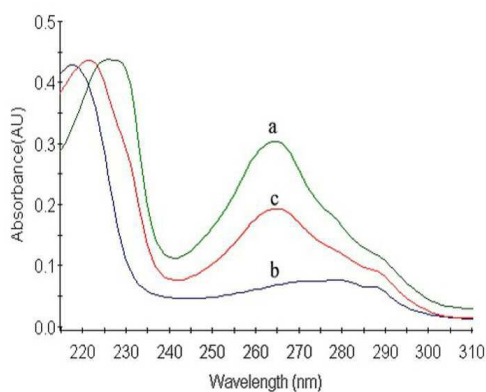
(57) 요약

본 발명은 신규한 1,10-페난트롤린 유로피움(Eu(III)) 착 화합물과 이를 유효성분으로 함유하는 잠재지문 검출용 조성물에 관한 것이다.

본 발명의 착 화합물들은 합성이 간단하고 낮은 농도에서 잠재지문의 검출이 가능할 뿐 아니라, 검출 방법이 간편하고 해상도가 매우 우수하며 제조 가격이 낮으므로 기존의 방법들에 대한 대체 수단으로 폭 넓게 활용될 수 있다. 또한 본 발명의 잠재지문 검출용 조성물은 수용액 상태로 제조·사용이 가능하므로 취급자에 미치는 위해성과 독성의 영향을 방지하여 건강을 해칠 염려가 없다.

이와 같은 새로운 개념의 잠재지문 검출 물질이 개발됨에 따라 과학수사 일선 현장에서 잠재지문을 검출하여 신원확인 증거 자료를 확보하는데 있어서 여러 가지 난제들을 원만하게 극복하고 해소할 수 있을 것으로 기대된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김세곤

대전 동구 자양동 동아아파트 105-2206

조윤기

대전 유성구 하기동 송림마을아파트 402-1505

주성모

대전 중구 오류동 삼성아파트 14-1306

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 M1064000000108N400000110

부처명 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 분자감지기술연구개발사업

연구과제명 잠재지문 검출방법 및 감식용 물질개발

기여율

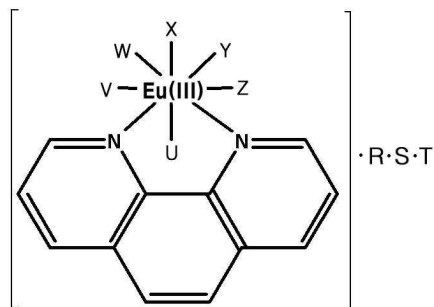
주관기관 충남대학교 산학협력단

연구기간 2008. 09. 01 ~ 2009. 07. 03

특허청구의 범위

청구항 1

하기 일반식 1로 표시되는 페난스롤린 Eu(III) 착 화합물 또는 그의 수화이성질체.



[일반식 1]

단, U, V, W, X, Y 및 Z는 같거나 서로 다를 수 있으며 각각, H₂O, NH₃, Cl이거나, 서로 결합된 형태로 NH₂-NH₂, (NH₂CH₂)₂NH, (NH₂CH₂CH₂)₂NH 또는 페난스롤린 리간드이고, R.S.T는 F, Br, Cl, H₂O 또는 ClO₄이다.

청구항 2

제 1 항의 Eu(III) 착 화합물을 유효성분으로 함유하는 잠재지문 검출용 화학적 조성물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 제 1 항의 Eu(III) 착 화합물의 농도는 $0.5 \times 10^{-6} \sim 0.5 \times 10^{-5}$ M인 것을 특징으로 하는 잠재지문 검출용 화학적 조성물.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

상기 조성물의 pH는 6~10인 것을 특징으로 하는 잠재지문 검출용 화학적 조성물.

청구항 5

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 조성물은 양이온성 또는 음이온성 계면활성제를 추가로 함유하는 잠재지문 검출용 화학적 조성물.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 계면활성제는 NaLS (sodium dodecylsulfate) 또는 CTAB (hexadecylammonium bromid)인 것을 특징으로 하는 잠재지문 검출용 화학적 조성물.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 계면활성제의 농도는 $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{ M}$ 인 것을 특징으로 하는 잠재지문 검출용 화학적 조성물.

청구항 8

(A) 제 2 항의 잠재지문 검출용 화학적 조성물을 검체에 스프레이하는 단계;

(B) 스프레이된 검체에 자외선을 조사하여 형광으로 현출되는 잠재지문을 채증하는 단계;

를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 잠재지문 검출 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 (B)단계의 자외선의 파장은 250~280nm이고 형광의 파장은 320~450nm 또는 500~800nm 인것을 특징으로 하는 잠재지문 검출 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 1,10-페난스톨린 유로피움(Eu(III)) 착 화합물과 이를 유효성분으로 함유하는 잠재지문 검출용 조성물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지문은 개인마다 고유하여 이를 이용한 신원 특정 방법은 가장 신뢰성이 높은 방법으로 인정된다. 지문이 부착된 또는 부착되어 있다고 생각하는 검체로부터 잠재지문을 검출하는 종래의 대표적인 방법으로는 채모법과 정색반응법이 있다.

[0003] 채모법은 지문 검체의 표면에 산화알루미늄(AlO_3), 산화규소(SiO_2), 은(Ag) 및 산화티탄(TiO_2) 등, 금속 무기염료 분말 등을 채모(브러시)로 문질러 잠재 지문에 분말을 부착시킴으로써 현재화시킨 후, 젤라틴지에 전시시키는 방법이다. 이러한 채모법은 잠재 지문을 문질러 현재화시키는 것이므로 숙련을 요하며, 습윤·건조상태에 상관없이 미숙한 자가 실시하면 잠재 지문의 능선들이 지워지는 일이 빈번하다. 또한, 검체 표면이 넓거나 유류품의 개수가 많은 경우에는 연속적으로 세심한 주의를 기울여 채모로 문지르는데 요구되는 작업량이 너무 많고 나노분말이 비산하여 건강을 해치는 문제점들이 있다.

[0004] 정색반응법은 지문 성분과 검출제의 화학적인 반응의 결과로 나타나는 정색반응을 이용하는 방법이다. 이 중에서 오랫동안 사용되고 있는 방법으로는 지문 성분 중 아미노산을 닌히드린 용액으로 발색시키는 방법(Oden S. and von Hofsten B. (1954) Detection of fingerprints by the ninhydrin, *Nature*, **173**: 449-450), 초산은 용액으로 염소이온을 검출하는 방법 및 요도 기체로 불포화 지방산을 검출하는 방법(Haan PVD, (2006) Physics and fingerprints. *Contemporary Physics*, **47**: 209-230) 등이 있다. 이들 방법들은 활용 상 지문 검출과정이 불편하고 특히, 검출 해상도가 낮아 개선의 여지가 많을 뿐 아니라, 유기용매의 휘발성으로 인하여 취급자의 건강에 유해성의 소지가 있다.

[0005] 지문의 감식은 미세한 융선의 흐름 형태와 여러 가지 특징점을 관찰하고 분석하여 동일성 여부를 판단한다 (Kalle Karu, Anil K. Jain. (1996) Fingerprint classification. *Pattern Recognition*, **29**, 389-404.; Jain, A.K.; Prabhakar, S.; Lin Hong. (1999) A multichannel approach to fingerprint classification. *IEEE transactions on pattern analysis and machine intelligence*, **21**, 348-359.; Salil Prabhakar, Anil K. Jain, Sharath Pankanti. (2003) Learning fingerprint minutiae location and type. *Pattern Recognition* **36**, 1847-1857.). 따라서 잠재지문의 정확한 특징점을 채증하려면 선결 과제로서 특징점의 해상 능력과 검출 기법의 감도가 획기적으로 개선될 수 있어야만 한다. 특히 지문이 존재하는 표면의 재질에 따른 다공성의 정도와 바탕의 색도에 따라서 잠재지문의 검출이 많은 영향을 받기 때문에 보다 광범위한 영역에 적용될 수 있는 검출 방법이 요구된다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

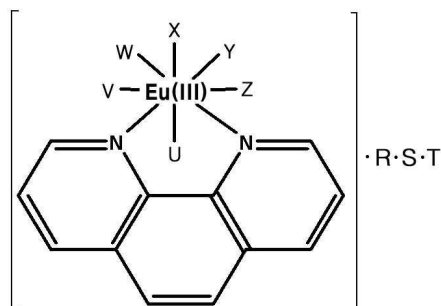
[0006] 본 발명은 지문에 함유된 각종 아미노산, 염소이온, RNA, DNA, 지방산, 염소이온 및 인지질 등의 음이온성 화합물과 반응하면 방출하는 형광에 변화를 야기하여 신속하고 정확하게 잠재지문을 현출시켜 채증할 수 있는 새로운 Eu(III) 착 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0007] 본 발명의 또 다른 목적은 제조가 용이하며 제조 단가가 낮고 종래 방법에 비해 활용성이 크고 잠재지문의 검출 해상도가 매우 높은 잠재지문 검출용 화학적 조성물을 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명은 상기 잠재지문 검출용 화학적 조성물을 이용하여 다양한 배경색도에서 비다공성 표면 뿐 아니라, 다공성 표면에서도 높은 해상도로 잠재지문을 신속하고 정확하게 검출할 수 있는 잠재지문 검출방법을 제공하며 기존의 방법에서 활용되었던 잠재지문 검출용 물질들이 가지는 유기용매에 의한 휘발성이나 금속 무기염료 분말로 구성된 나노입자들에 의한 비산의 위험성을 차단하므로써 취급자에 미치는 위해성과 독성의 영향을 방지하여 건강을 보호하는 것을 그 목적으로 한다.

과제 해결수단

[0009] 전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명은 하기 일반식 1로 표시되는 1,10-페난스롤린 Eu(III) 착 화합물 또는 그의 수화이성질체인 것을 특징으로 한다.



[일반식 1]

[0010]

[0011]

[0012] 단, U, V, W, X, Y 및 Z는 배위자로 같거나 서로 다를 수 있으며 각각, H₂O(물), NH₃(암모니아), Cl(염소)이거나, 서로 결합된 형태로 NH₂-NH₂(하이드라진), (NH₂CH₂)₂NH (디메틸렌 트리아민), (NH₂CH₂CH₂)₂NH (디에틸렌 트리아민) 또는 페난스롤린 리간드이며, R, S, T는 비배위자로 같거나 서로 다를 수 있으며 할로젠(F, Br 및 Cl), H₂O 또는 ClO₄이다.

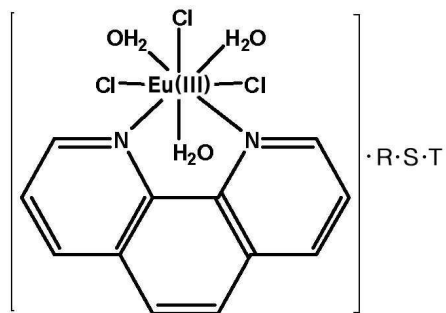
[0013] 여기서 배위자란 Eu(III) 이온과 배위결합하고 있는 분자 또는 이온을 지칭하며 비배위자는 금속이온과 배위결

합하고 있지 않은 분자나 이온들을 지칭한다. 비배위자로 결합된 할로젠 또는 과염소산(ClO_4^-)은 실제로 음(-)이온이며 양(+)이온으로 존재하는 금속이온과 전체 착 화합물이 중성을 이루도록 결합되어 있을 것이나, 기재의 편의를 위하여 이온의 표기는 생략한다.

[0014] 중성의 물분자와 음전하를 띤 할로젠은 배위자로도 존재할 수 있고 비배위자로도 존재할 수 있다. 따라서, 동일 분자식을 가진 착 화합물 중 물분자가 할로젠 원자와 배위권에서 치환되어 배위자로 존재하는 화합물과 비배위자로 존재하는 화합물이 존재하며 이러한 화합물들을 '수화이성질체'라 한다. 본 발명은 일반식 1로 표기되는 화합물과 이들의 수화이성질체를 포함한다. 일반적으로 수화이성질체는 같은 분광학적 성질을 나타내기 때문에 물분자 또는 음이온이 배위자로 존재하는 지, 비배위자로 존재하는 지는 분광학적 성질을 이용한 지문 검출용 조성물에서는 중요하지 않다. 별도로 수화이성질체를 언급하지 않더라도 이하에서 화합물을 언급하는 경우에는 그들의 수화이성질체를 포함한다. 본 발명에서 과염소산 음이온(ClO_4^-)은 이온의 크기가 크고 산소원자들의 음하전이 분산되어 입체장애로 인하여 분자중심에 위치한 금속 이온과의 결합성이 좋지 않아 주로 비배위자로 존재한다.

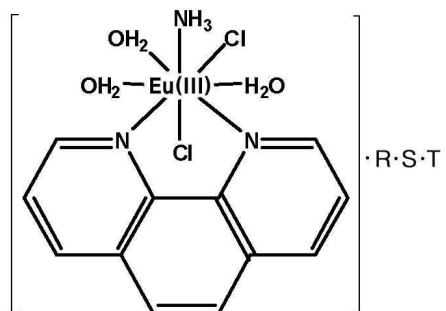
[0015] 보다 바람직한 페난스롤린 Eu(III) 착 화합물의 화학식은 하기 화학식 1~10으로 표기될 수 있다.

[0016] [화학식 1]



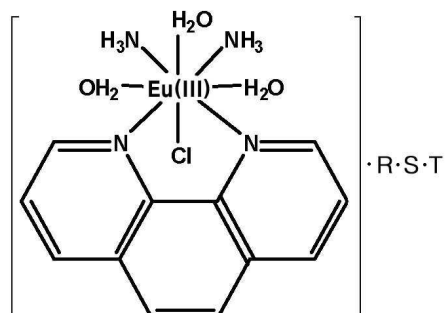
[0017]

[0018] [화학식 2]



[0019]

[0020] [화학식 3]

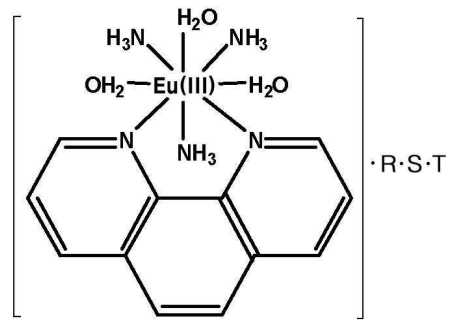


[0021]

[0022] [화학식 4]

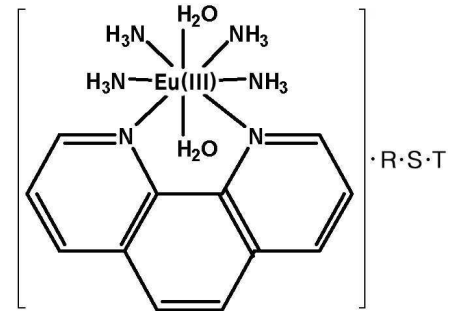
[0023]

[0024] [화학식 5]



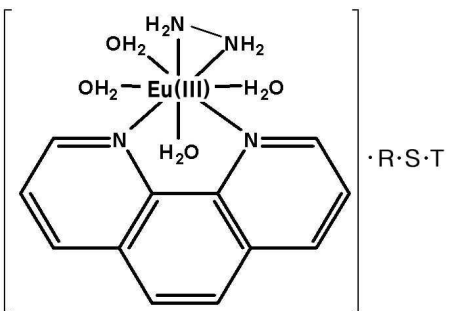
[0025]

[0026] [화학식 6]

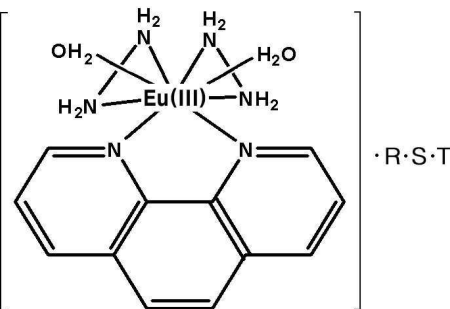


[0027]

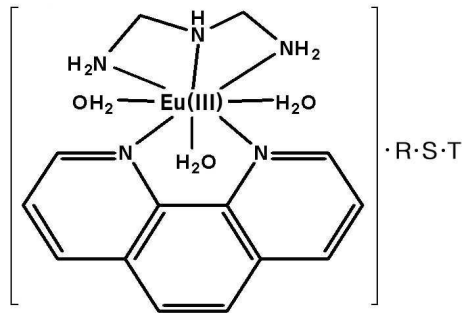
[0028] [화학식 7]



[0029]

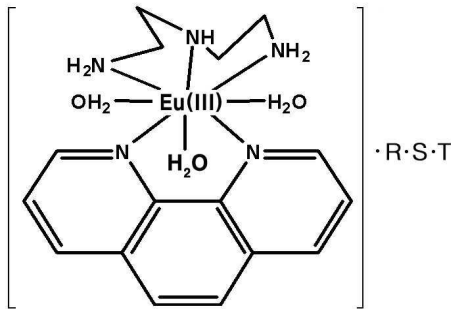


[0030] [화학식 8]



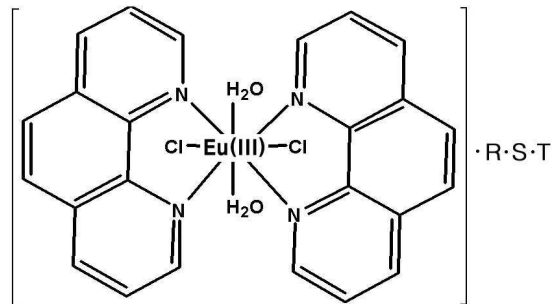
[0031]

[0032] [화학식 9]



[0033]

[0034] [화학식 10]



[0035]

[0036] 본 발명의 화합물들은 지문에 함유된 미량의 RNA, DNA, 지방산, 아미노산, 인지질, 염소 음이온 등의 음 이온성 화합물이나 친핵체들과 반응하면 방출되는 형광의 감도가 변화하므로 잠재지문 검출에 이용될 수 있다.

[0037] 즉, 본 발명은 상기 일반식 1의 Eu(III) 착 화합물 및 그의 아민 착 화합물을 유효성분으로 함유하는 잠재지문 검출용 화학적 조성물을 제공한다.

[0038] 본 발명에 의한 페난스톨린 Eu(III) 착 화합물과 지문중의 음이온성 성분들이 반응하면 UV 흡수가 장파장으로 이동할 뿐 아니라, 흡광도가 감소하며 들뜬 상태에서의 소광 (quenching)이 증가하여 형광에 대한 양자효율이 감소하게 된다. 이러한 이유로 페난스톨린 Eu(III) 착 화합물 자체의 형광 강도에 비해 지문 성분과 반응한 부분의 형광 강도가 현저하게 감소하게 되어 이 차이가 지문으로 현출되어 나타나게 된다.

[0039] 본 발명의 Eu(III) 착 화합물을 함유하는 잠재지문 검출용 조성물 (1-10)은 표 1에 제시한 바와 같이, 지문 중 34~81개의 특징점을 현출하여 종래의 다펜드린을 이용하여 채취한 잠재지문의 특징점 13개에 비하여 2.5~6배의 높은 잠재지문 현출능력을 나타내었다. 특히, 배경색상이 흰색인 비다공성 유리표면과 검은색의 비다공성 유리 표면에서 모두 80개의 특징점을 현출하여 배경색에 무관하게 잠재지문을 현출하였다. 또한 다공성인 종이 표면에서도 80여개의 특징점을 현출하여 표면의 재질에 무관하게 높은 잠재지문 현출능을 보여주었다.

[0040] 상기 잠재지문 검출용 화학적 조성물에서 본 발명의 Eu(III) 착 화합물은 물과 같은 극성용매에 잘 녹기 때문에 물이나 알콜 또는 그 수용액등에 희석된 형태일 수 있다. 이 때 상기 Eu(III) 착 화합물들의 농도는 $0.5 \times 10^{-6} \text{ M} \sim 5 \times 10^{-5} \text{ M}$ 인 것이 바람직하다. 착 화합물의 농도가 너무 낮으면 형광 강도가 너무 약하여 잠재지문 검출의 민감도가 떨어지며, 농도가 더 증가하여도 Eu(III) 착 화합물과 반응하는 지문에 함유된 아미노산 들과 염소 음이온 등, 성분들의 농도가 매우 낮으므로 민감도가 더 증가하는 것은 아니다.

[0041] 상기 조성물은 pH에 의하여 이온화된 것과 이온화되지 않은 화합물의 형태에 따라 형광의 세기가 다를 수 있으며 모든 pH 영역에서 잠재지문의 현출에 의한 형광을 측정할 수 있으나, 도 5에서 확인할 수 있듯이 pH 6.0~10.0에서 착 화합물의 형광 강도가 현격히 증가하므로 상기 조성물들의 pH는 6.0~10.0인 것이 바람직하다. 상기 조성물의 pH는 Na_2HPO_4 , KH_2PO_4 , NaOH 및 H_3PO_4 등, 통상 사용되는 산 또는 염기를 이용하여 조절할 수 있다.

[0042] 또한, 상기 조성물에 양이온성 또는 음이온성 계면활성제를 추가로 함유하는 것이 바람직하다. 상기 조성물에 계면활성제가 추가로 함유되면 형광 강도가 2배이상 증가하며 계면활성제의 이온성에 따른 영향은 크지 않았다. 실시예에서는 음이온성 계면활성제와 양이온성 계면활성제의 대표적인 예로서 NaLS (sodium dodecyl-sulfate)와 CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)에 대해서만 효과를 검증하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며 양이온성 계면활성제인 octylammonium chloride, dodecylammonium chloride, octylpyridinium bromide, 음이온성 계면활성제인 sodium octylsulfonate, sodium dodecylsulfonate, sodium decylsulfate 역시 동일한 효과를 얻을 수 있다. 상기 계면활성제의 농도는 임계미셀 농도 (CMC) 이하라면 농도의 영향을 크게 받지 않으나, $1 \times 10^{-5} \sim 9 \times 10^{-3} \text{ M}$ 범위의 화합물이 바람직하다.

[0043] 본 발명은 또한 (A) 상기의 잠재지문 검출용 화학적 조성물을 검체에 스프레이하는 단계; (B) 스프레이된 검체에 자외선을 조사하여 형광으로 현출되는 잠재지문을 채증하는 단계를 포함하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 잠재지문 검출 방법을 제공한다. 이때, 조사되는 자외선(UV)의 파장은 250~280nm인 것이 바람직하며 현출된 잠재지문의 채증은 디지털 카메라 등을 이용하여 사진을 찍는 것으로 용이하게 이루어질 수 있다.

효 과

[0044] 이상과 같이 본 발명에 의하면 지문에 함유된 각종 아미노산, 염소이온, RNA, DNA, 지방산, 염소이온 및 인지질 등의 음이온성 화합물과 반응하므로 방출하는 형광에 변화를 야기하여 지문 상 특징점을 감식할 수 있게 하므로 기존의 방법들에 비하여 잠재 지문의 검출 해상도를 크게 향상시킬 수 있다. 본 발명의 착 화합물들은 합성이 간단하고 낮은 농도에서 잠재지문의 검출이 가능할 뿐 아니라, 검출 방법이 간편하고 해상도가 매우 우수하며 제조 가격이 낮으므로 기존의 방법들에 대한 대체 수단으로 폭 넓게 활용될 수 있다. 또한 본 발명의 잠재지문 검출용 조성물은 비다공성 표면 뿐 아니라, 다공성 표면에서도 우수한 잠재지문 현출 능력을 나타내며 배경 색도에 무관하게 높은 해상도의 잠재지문을 신속하고 정확하게 감식할 수 있다.

[0045] 또한 본 발명의 잠재지문 검출용 조성물은 수용액 상태로 제조·사용이 가능하므로 휘발하거나 비산되지 않기 때문에 기존의 방법에서 활용되었던 물질들이 가지는 유기용매에 의한 휘발성과 금속 무기염류 분말로 구성된 나노입자들의 비산의 위험성이 차단되므로 취급자에 미치는 위해성과 독성의 영향을 방지하여 건강을 해칠 염려가 없다.

[0046] 이와 같은 새로운 개념의 잠재지문 검출 물질이 개발됨에 따라 과학수사 일선 현장에서 잠재지문을 검출하여 신원확인 증거 자료를 확보하는데 있어서 여러 가지 난제들을 원만하게 극복하고 해소할 수 있을 것으로 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0047] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 예시적인 목적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0048] 실시예

[0049] 제조예 1: 화학식 1 ($R=S=T=H_2O$) 화합물의 제조

[0050] Tetrahydrofuran 200 ml에 europium(III)chloride hexahydrate ($Eu(III)Cl_3 \cdot 6H_2O$) 0.37g (1 mM)과 1,10-phenanthroline (이하 phen으로 약함) 0.18g (1 mM, 1 eq.)을 가하여 녹이고 50℃에서 12시간 동안 환류한 다음에 여과하여 화학식 1의 백색 고체 화합물 (1,10-phenanthroline trichlorotriaquoeuropium(III) trihydrate: ($phenEuCl_3(H_2O)_3](H_2O)_3$)) 0.415 g (수율; 76%)을 얻었다.

[0051] Anal. Calcd: $C_{12}H_{20}Cl_3EuN_2O_6$: C, 26.37; H, 3.69; N, 5.12., Found: C, 25.65; H, 3.60; N, 5.00.

[0052] 제조예 2 : 화학식 2-5 화합물의 제조

[0053] A) 암민 착 화합물 (화학식 2, $R=S=H_2O$, $T=Cl$)의 제조

[0054] 95% MeOH 100 ml에 제조예 1에서 제조한 화학식 1의 화합물 0.22 g (0.4 mM, 1 eq)을 취하여 녹이고 마이크로 피펫으로 25% 암모니아수 (NH_4OH : 비중, 0.908) 0.056ml (0.4 mM, 1 eq.)을 가하여 실온에서 60℃ 까지 서서히 상승시키고 6시간 동안 환류하였다. 다음에 여과하여 화학식 2의 연분홍색 고체 화합물 (1,10-phenanthroline dichlorotriaquodiammineeuropium(III) diaquochloride: ($[phen (Cl)_2NH_3(H_2O)_3Eu](H_2O)_2Cl$)) 0.212g (수율; 97.3%)를 얻었다.

[0055] Anal. Calcd: $C_{12}H_{21}Cl_3EuN_3O_5$: C, 26.41; H, 3.88 ; N, 7.70, Found: C, 25.80; H, 3.97; N, 7.52.

[0056] B) 디암민 착 화합물(화학식 3, $R=H_2O$, $S=T=Cl$)의 제조

[0057] 암모니아수를 0.11 ml (0.8 mM, 2 eq.)을 사용한 것을 제외하고는 A)의 암모니아 착 화합물(1)과 동일한 방법에 의해 화학식 3의 화합물 (1,10-phenanthroline chlorotriaquodiammineeuropium(III) aquodichloride: ($[phenClN_2H_6(H_2O)_3Eu](H_2O)_1Cl_2$)) 0.21g (수율; 96%)을 얻었다.

[0058] Anal. Calcd: $C_{12}H_{22}Cl_3EuN_4O_4$: C, 26.46; H, 4.07; N, 10.29, Found: C, 26.00; H, 4.00; N, 9.97

[0059] C) 트리암민 착 화합물(화학식 4, $R=S=T=Cl$)의 제조

[0060] 암모니아수를 0.168ml (1.2 mM, 3 eq.)을 사용한 것을 제외하고는 A)의 암모니아 착 화합물(1)과 동일한 방법에 의해 화학식 4의 화합물 (1,10-phenanthroline triaquotriammineeuropium(III) trichloride: ($[phenN_3H_9(H_2O)_3Eu]Cl_3$)) 0.202g (수율; 92.8%)를 얻었다.

[0061] Anal. Calcd: $C_{12}H_{23}EuN_5O_3Cl_3$: C, 26.51; H, 4.26; N, 12.88, Found: C, 25.88; H, 4.02; N, 13.01.

[0062] D) 테트라암민 착 화합물(화학식 5, $R=S=T=Cl$)의 제조

[0063] 암모니아수를 0.168ml (1.2 mM, 3 eq.)을 사용한 것을 제외하고는 A)의 암모니아 착 화합물(1)과 동일한 방법에 의해 화학식 5의 화합물 (1,10-phenanthroline tetraaquotetraammineeuropium(III) trichloride: ($[phenN_4H_{12}(H_2O)_2Eu]Cl_3$)) 0.205g (수율; 94.4%)를 얻었다.

- [0064] Anal. Calcd: $C_{12}H_{24}EuN_6O_2Cl_3$: C, 26.56; H, 4.46; N, 15.49, Found: C, 27.00; H, 4.12; N, 15.03
- [0065] **제조예 3 : 화학식 6-7 화합물의 제조.**
- [0066] A) 하이드라진 착 화합물(화학식 6, $R=S=T=ClO_4$)의 제조
- [0067] 95% MeOH 200 ml에 제조예 1에서 제조한 화학식 1의 화합물 0.22g (0.4 mM, 1eq.)과 hydrazine hydrate ($NH_2 \cdot NH_2 \cdot H_2O$, 비중; 1.03) 0.025 ml (0.4 mM, 1eq.)을 가하여 60℃에서 12시간 동안 환류한 다음에 여과하였다. 여과된 생성물($[phenH_4N_2(H_2O)_4Eu]Cl_3$)을 소량의 MeOH에 다시 녹인 후, 결정성을 높이기 위하여 물에 녹인 sodium perchlorate (0.01 M) 2-3 방울을 가하여 실온에서 저어주면서 1일간 방치한 다음에 여과하여 백색고체 화합물 화학식 6의 화합물 (1,10-phenanthroline-tetraaquo(hydrazine)europium(III) triperchlorate: ($[phenH_4N_2Eu(H_2O)_4](ClO_4)_3$)) 0.205 g (수율; 68%)을 얻었다.
- [0068] Anal. Calcd: $C_{12}H_{20}Cl_3EuN_4O_{16}$: C, 19.62; H, 2.74; N, 7.63, Found: C, 19.37; H, 2.48; N, 7.66
- [0069] B) 비스하이드라진 착 화합물(화학식 7, $R=S=T=ClO_4^-$)의 제조
- [0070] Hydrazine hydrate를 0.168ml (1.2 mM, 3 eq.)을 사용한 것을 제외하고는 A)의 하이드라진 착 화합물(6)과 동일한 방법으로 얻어진 화합물 ($[phenH_8N_4(H_2O)_2Eu]Cl_3$)에 sodium perchlorate (0.01 M) 2-3 방울을 가하여 화학식 7의 백색 고체 화합물 (1,10-phenanthroline-diaquo(bis-hydrazine)europium(III) triperchlorate: ($[phenH_8N_4(H_2O)_2Eu](ClO_4)_3$)) 0.208g (수율; 71%)을 얻었다.
- [0071] Anal. Calcd: $C_{12}H_{20}Cl_3EuN_6O_{14}$: C, 19.73; H, 2.76; N, 11.50, Found: C, 19.57; H, 2.71; N, 11.24.
- [0072] **제조예 4 : 화학식 8-9 화합물의 제조**
- [0073] A) 디 메틸렌트리아민 착 화합물(화학식 8, $R=S=T=Cl$)의 제조
- [0074] 먼저 dimethylene triamine을 Miyakoshi, K. 등 (*Tetrahedron* **57**, 3355- 3360, 2001)의 방법에 따라 제조하였다. 보다 구체적으로, Tetrahydrofuran (THF) 20ml에 2,4-dithiobiuret (sigma) 1g과 Ranney-Ni (W-2)(0.5g/ml) 20ml를 녹인 반응물을 아르곤 기체 하에서 상온에서 5시간 동안 교반하면서 반응시켰다. 반응 혼합물을 celite로 여과하고 THF로 세척하여 여액을 모아 감압 증발시킨 후, 실리카겔 컬럼 크로마토그래피에 (전개 용매; Ethylacetate: Ethanol= 2:1)의해 정제하고 여액을 증발시켜 기름상 액체인 dimethylene triamine 0.12g(수율: 22%)를 얻었다.
- [0075] MeOH 200ml에 제조예 1에서 제조한 화학식 1의 화합물 0.22g (0.4 mM, 1eq.)과 위에서 제조한 dimethylene triamine 0.03g (0.4 mM, 1eq.)을 가하여 60℃에서 12시간 동안 환류한 다음에 여과하여 화학식 8의 연분홍색 고체 화합물 (1,10-phenanthroline(N,N',N'' -dimethylenetriamine)triaquoeuropium(III) trichloride: ($[phenC_2N_3H_9Eu(H_2O)_3](Cl)_3$)) 0.16g (수율; 약 70%)을 얻었다.
- [0076] Anal. Calcd: $C_{14}H_{23}EuN_5O_3Cl_3$: C, 29.62; H, 4.08; N, 12.34, Found: C, 30.06; H, 4.15; N, 13.00
- [0077] B) 디에틸렌트리아민 착 화합물(화학식 9, $R=S=T=Cl$)의 제조
- [0078] MeOH 200ml에 제조예 1에서 제조한 화학식 1의 화합물(1) 0.22g (0.4 mM, 1eq.)과 마이크로 피펫으로 diethylenetriamine (비중:0.95) 0.043 ml (0.4 mM, 1eq.)을 취하여 가하고 60℃에서 12시간 동안 환류한 다음에 여과하여 화학식 9의 연분홍색 고체 화합물 (1,10-phenanthroline(N,N',N'' -diethylenetriamine)-

triaquoeuropium(III) trichloride: ($[\text{phenC}_4\text{H}_{13}\text{EuN}_3(\text{H}_2\text{O})_3](\text{Cl})_3$) 0.162g (수율; 약 68%)을 얻었다.

[0079] Anal. Calcd: $\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{EuN}_3\text{O}_3\text{Cl}_3$: C, 32.26; H, 4.57; N, 11.76, Found: C, 32.86; H, 4.83; N, 12.00.

[0080] **제조예 5 : 화학식 10 ($\text{R}=\text{S}=\text{Cl}$, $\text{T}=\text{H}_2\text{O}$) 화합물의 제조**

[0081] 에틸알콜 200ml에 europium(III) chloride hexahydrate ($\text{Eu(III)Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.37g(0.1 mM, 1eq.)과 1,10-phenanthroline 0.36g(0.1 mM, 2eq.)을 가하여 녹이고 60℃에서 12시간 동안 환류한 다음에 침전물을 여과한 후, ethyl ether로 세척하여 화학식 10의 백색 고체 화합물 (chloro(bis-1,10-phenanthroline)triaquoeuropium(III) aquodichloride: ($[\text{phen}_2\text{EuCl}(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})$) 0.585g, (수율; 87%)을 얻어 ether 용액으로 세척하였다.

[0082] Anal. Calcd: $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{Cl}_3\text{EuN}_4\text{O}_4$: C, 41.73; H, 3.50; N, 8.11, Found: C, 41.64; H, 3.28; N, 8.15.

[0083] **실시예 1 : Eu(III) 착 화합물과 아미노산의 반응 확인**

[0084] 본 발명에 의한 Eu(III) 착 화합물과 지문성분 중 아미노산과의 반응성을 확인하기 위하여 UV-Vis 스펙트럼 및 형광 스펙트럼을 관측하였다. 상기 제조예에서 제조된 Eu(III) 착 화합물 (1-10)들의 UV 스펙트럼은 모두 $\lambda_{\text{max}}=265 \text{ nm}$ ($\pi \rightarrow \pi^*$; forbidden)에서 최대 흡광도($\epsilon=2.5 \times 10^4 \sim 3.0 \times 10^4$)를 나타내었으며, 발색단인 페난스톨린이 두개 결합된 화학식 10의 Eu(III) 착 화합물만이 다른 화합물들에 비하여 흡광도가 증가하는 hyperchromic effect ($\epsilon=6.50 \times 10^4$)를 나타내었다. 형광 스펙트럼은 $\lambda_1=361.5 \text{ nm}$ 및 $\lambda_2=720.5 \text{ nm}$ 에서 최대 발광도를 보였다. 이는 본 발명의 페난스톨린 유로피움 착 화합물의 흡광 및 발광 효과가 페난스톨린에 기인하기 때문으로 하기에서는 제조예 3에서 제조된 화학식 7의 Eu(III) 착 화합물에 대한 결과만을 대표적으로 도시하여 설명하지만, 다른 화합물들 역시 유사한 결과를 나타내었다.

[0085] 보다 구체적으로, 제조예 3의 화학식 7의 Eu(III) 착 화합물 및/또는 트립토판을 각각 $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 씩을 증류수에 넣고 UV-Vis spectrometer (Scinco사 S-3100)를 사용하여 반응에 의한 UV-Vis 스펙트럼의 변화를 측정하고 Perkinelmer사 LS-45 모델의 Fluorescence spectrometer로 측정한 반응물의 형광 스펙트럼과 함께 도 1에 도시하였다.

[0086] 도 1의 좌측은 UV-Vis 스펙트럼을 나타내며 a는 화학식 7의 Eu(III) 착 화합물; b는 트립토판; c는 이들의 혼합물의 UV 스펙트럼에 각각 해당한다. UV 피크를 비교한 결과, 화학식 7의 Eu(III) 착 화합물의 UV-Vis 흡광 피크는 tryptophan이 첨가되면, 227 nm의 피크가 왼쪽으로 이동하는 hypsochromic effect 현상을 보이고 264nm의 부근 피크가 다운되는 hypochromic effect 현상을 나타내어 지문성분 중의 하나인 아미노산 tryptophan과 반응하여 다른 물질로 변화하는 것을 확인 할 수 있었다.

[0087] 도 1 우측의 형광 스펙트럼을 확인한 결과, 반응에 의해 생성된 물질은 361.5 nm 및 720.5 nm에서 각각 피크를 나타내었다. 그 중, 361.5 nm에서의 intensity가 더 높은 것을 확인할 수 있었다. 우측에서 검은색 스펙트럼은 Eu(III) 착 화합물(a)의 형광이며, 빨간색 스펙트럼은 Eu(III) 착 화합물과 트립토판 반응 혼합물(c)의 형광을 나타낸다.

[0088] **실시예 2 : 비다공성 유리 표면에서의 잠재지문 검출능 시험**

[0089] 화학식 7의 Eu(III) 착 화합물을 이용하여 잠재지문의 현출정도를 측정하여 검출능을 시험하였다. 보다 구체적으로 유리 슬라이드에 지문을 찍은 후 화학식 7의 Eu(III) 착 화합물 수용액($1 \times 10^{-4} \text{ M}$) 부드러운 붓으로 도포하거나 스프레이로 분무한 후, UV 램프(model UVGL-58)로 254 nm의 UV를 쬔 사진을 촬영하여 도 2에 나타내었다. 대조를 위하여 지문부위에 검은 잉크를 바른 뒤, 유리 슬라이드에 지문을 찍은 것과 다투어 지문을 현출시켜 함께 촬영하였다. 다투어 지문을 이용한 잠재지문 검출을 위해서는 시중에 유통되고 있는 The BVDA

international No. B-78500.d 제품을 스프레이하였다.

[0090] 도 2의 좌측은 검은 잉크로 찍은 지문을, 가운데는 화학식 7의 Eu(III) 착 화합물을 이용하여, 우측은 닌히드린을 이용하여 현출된 지문들의 사진이다. 잉크와 본 발명의 화합물을 이용하여 현출된 지문들의 특징점을 AFIS (Automated fingerprint identification systems)를 사용하여 측정하고 그 특징점 수를 산출한 결과, 대조군으로 측정된 검은 잉크를 이용한 지문의 경우 69개, Eu(III) 착 화합물 7을 이용한 지문의 경우 81개의 특징점을 각각 나타내었다.

[0091] **실시예 3 : 다공성 종이 표면에서의 잠재지문 검출능 시험**

[0092] 잠재지문 검출의 경우, 통상 다공성 표면에서의 검출은 비다공성 표면에서의 검출에 비해 그 효과가 낮기 때문에 상기 제조예 1~5에서 제조한 Eu(III) 착 화합물을 이용하여 다공성 표면인 A4 용지상에서 잠재지문을 현출하여 그 효능을 검증하였다. 보다 구체적으로 잠재지문의 현출을 위한 시료로는 제조예 1~5에서 제조한 Eu(III) 착 화합물을 각각 물에 1×10^{-4} M ~ 1×10^{-5} M 농도로 용해시켜 지문을 찍은 A4용지에 스프레이하였다. 현출된 잠재지문은 254 nm 파장의 UV를 쬔어 촬영하고 AFIS 시스템으로 측정하여 총 특징점의 개수를 분류별로 산출하여 그 결과를 표 1에 정리하였다. 대조를 위하여 가장 흔히 사용되고 있는 잠재지문 검출물질인 닌히드린을 사용한 결과를 함께 기재하였다. 닌히드린(도 2, 특징점: 13개)을 이용한 잠재지문 검출을 위하여 시중에 유통되고 있는 제품 (The BVDA international No. B-78500.d)을 지문이 찍힌 A4 용지 상에 스프레이하였다. 표 1에 기재된 수치는 1개의 Eu(III) 착 화합물당 5번의 잠재지문 검출을 실시한 결과 얻어진 특징점 갯수에 대한 평균값이다.

표 1

화합물번호	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	닌히드린
특징점수	77	75	52	47	55	80	81	47	34	72	13

[0093] 표 1에 의하면, 화학식 6 및 7의 Eu(III) 착 화합물이 가장 우수한 잠재지문 현출능을 보여 평균 80개의 특징점 수를 나타내었고, 합성물질 중 잠재지문 현출능이 가장 낮은 화학식 9의 Eu(III) 착 화합물 역시 34개의 특징점 수를 나타내어 종래 기술에서 사용되는 닌히드린에 비해 2.5~6배의 높은 잠재지문 현출 능력을 확인할 수 있었다.

[0095] 도 3은 화학식 7의 Eu(III) 착 화합물을 이용하여 유리 슬라이드 및 백색 A4 용지에서 잠재지문을 현출한 사진이다. 좌측 두 개의 사진은 검은 배경과 흰 배경의 비다공성 표면인 유리 슬라이드에서 잠재지문을 각각 현출하고 촬영한 것이고, 우측 사진은 다공성 표면인 A4용지에서 잠재지문을 현출 후 촬영한 것으로 AFIS로 측정된 각각의 특징점 수는 80개와 81개로 큰 차이가 없었으며 합성물질이 표면의 다공성에 크게 영향 받지 않고 잠재지문 현출 능력을 나타냄을 확인할 수 있었다.

[0096] **실시예 4 : 잠재지문 현출을 위한 조성물의 최적 pH 확인**

[0097] 본 발명의 Eu(III) 착 화합물은 지문성분과 반응 시 형광의 강도가 감소되는 성질로 지문이 현출되는 것이므로 조성물의 최적 조성을 탐색하기 위하여 먼저 화합물의 형광 감도가 가장 높은 조건을 확인하였다.

[0098] 새로운 잠재지문 검출 시약의 사용 시에 최적의 pH 조건을 알아 보기 위하여 먼저 pH별 UV 흡광 스펙트라를 측정하고 최대 흡광 파장($\lambda_{\max}$)인 264 nm에서의 pH별 흡광도와 함께 도 4에 도시하였다. 화학식 7의 Eu(III) 착 화합물은 1.7×10^{-5} M 농도의 수용액을 사용하였으며, pH는 NaOH와 H_3PO_4 를 이용하여 조절하였다. 도 4의 우측 그래프에서 확인할 수 있듯이, 264 nm에서의 흡광도는 pH 9.0에서 최대값을 나타내었다. pH가 더 증가하면, 최대 흡광 파장이 장파장 영역으로 이동하여 264 nm에서의 흡광도가 낮아지는 것을 좌측의 스펙트럼에서 확인할 수 있었다.

[0099] 1.1×10^{-6} M 농도의 상기 Eu(III) 착 화합물의 수용액에 대하여 최대 흡광 파장인 264 nm의 빛을 조사하여 상기

UV 스펙트럼 측정과 동일한 방법으로 각 pH별 형광 스펙트럼을 측정하고 pH별 361.5 nm에서의 발광강도와 함께 도 5에 도시하였다. 도 5 좌측의 형광 스펙트럼에서 볼수 있듯이 300~500 nm 범위 ($\lambda_1=361.5$ nm)와 600~800 nm 범위 ($\lambda_2=720.5$ nm)의 두 영역에서 형광 피크가 나타났으며, 300~500 nm 범위에서 더 강한 형광을 관측할 수 있었다. 도 5 우측은 가장 강한 발광 강도를 나타낸 361.5 nm에서 각 pH 별 intensity를 나타낸 그래프이다. 낮은 pH에서 높은 pH로 변화할수록 intensity가 증가 하다가 pH 9.0에서 다시 하강하는 경향을 보였다.

[0100] 별도로 그래프를 도시하지는 않았으나, 720.5 nm에서의 형광강도 역시 낮은 pH에서 높은 pH로 갈수록 intensity가 증가하다가 pH 9.0에서 하강하는 모습을 보였다.

[0101] 실시예 5: 잠재지문 현출용 조성물에 대한 계면활성제의 영향 확인

[0102] 극성이 큰 합성물질과 극성이 크지 않은 지문성분의 화학결합을 쉽게 하기 위하여 계면활성제의 영향에 대하여 알아보았다. 화학식 7의 Eu(III) 착 화합물에 대해 가장 강한 흡광도 및 발광 강도를 나타낸 pH 9.0에서 실시예 5와 동일한 조건에서 계면활성제의 농도를 변화시키며 첨가하여 UV 및 형광 스펙트럼을 측정하였다. 계면활성제로는 음이온성 계면 활성제인 NaLS (sodium dodecylsulfate)와 양이온성 계면 활성제인 CTAB (hexadecylammonium bromid)를 사용하여 CMC (critical micell concentration)를 넘지 않는 농도 범위 내에서 농도를 변화시켰다. 참고로 NaLS의 CMC는 9.8×10^{-3} M이고, CTAB의 CMC는 9.8×10^{-3} M이다. 도 6과 도 7은 NaLS 농도에 따른 UV 스펙트럼 및 형광 스펙트럼을 각각 도시한 것이며, 도 8과 도 9는 CTAB 농도에 따른 UV 스펙트럼 및 형광 스펙트럼을 각각 도시한 것이다.

[0103] 도 6에서 확인할 수 있듯이 NaLS는 2.0×10^{-3} M의 농도조건에서 265 nm의 흡광도가 가장 크게 나타났으며, 도 7에서 363.5 nm와 725.5 nm에서의 형광 강도는 NaLS를 처리하지 않았을 때와 비교하여 intensity가 크게 증가하였다. 형광 강도 역시 UV 흡광도와 마찬가지로 2.0×10^{-3} M에서 가장 많이 증가하였다.

[0104] 도 8 및 도 9는 양이온 계면활성제인 CTAB에 대한 결과로서, 도 8로부터 CTAB의 경우 1.3×10^{-4} M에서 가장 높은 흡광도를 나타내는 것을 알 수 있었다. 형광 스펙트럼에 대한 도 9는 363.5 nm와 725.5 nm에서의 형광 강도는 CTAB를 처리하지 않았을 때에 비하여 증가하였다.

[0105] NaLS 및 CTAB는 계면활성제가 첨가되지 않은 때에 비해 형광강도를 크게 증가시키지만, 계면활성제 농도의 영향은 크지 않았으며 계면활성제의 이온성에 따른 영향도 크지 않음을 알 수 있었다.

도면의 간단한 설명

[0106] 도 1은 본 발명의 일 실시예의 Eu(III) 착 화합물과 트립토판의 반응을 보여주는 UV 스펙트럼 및 형광 스펙트럼.

[0107] 도 2는 본 발명의 일 실시예 Eu(III) 착 화합물의 잠재지문 검출능을 보여주는 사진.

[0108] 도 3은 본 발명의 일 실시예 Eu(III) 착 화합물의 잠재지문 검출능을 바탕 색의 변화에 따른 비다공성 표면 및 다공성 표면에서 비교하여 보여주는 사진.

[0109] 도 4는 본 발명의 일 실시예 Eu(III) 착 화합물의 pH에 따른 UV 스펙트럼 및 $\lambda_1=265$ nm의 흡광도의 변화를 보여주는 그래프.

[0110] 도 5는 본 발명의 일 실시예 Eu(III) 착 화합물의 pH에 따른 형광 스펙트럼의 변화를 보여주는 그래프.

[0111] 도 6은 본 발명의 일 실시예 Eu(III) 착 화합물의 pH 9.0인 수용액에서 음이온 계면활성제인 NaLS의 농도에 따른 UV 스펙트럼의 변화를 보여주는 그래프.

[0112] 도 7은 본 발명의 일 실시예 Eu(III) 착 화합물의 pH 9.0인 수용액에서 음이온 계면활성제인 NaLS의 농도에 따른 형광 스펙트럼의 변화를 보여주는 그래프.

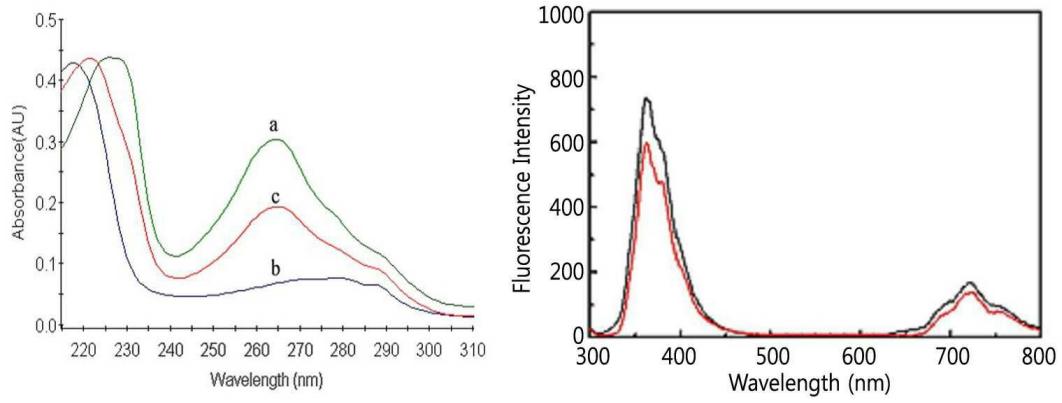
[0113] 도 8은 본 발명의 일 실시예 Eu(III) 착 화합물의 pH 9.0인 수용액에서 양이온 계면활성제인 CTAB의 농도에 따른 UV 스펙트럼의 변화를 보여주는 그래프.

[0114] 도 9는 본 발명의 일 실시예 Eu(III) 착 화합물의 pH 9.0인 수용액에서 양이온 계면활성제인 CTAB의 농도에 따

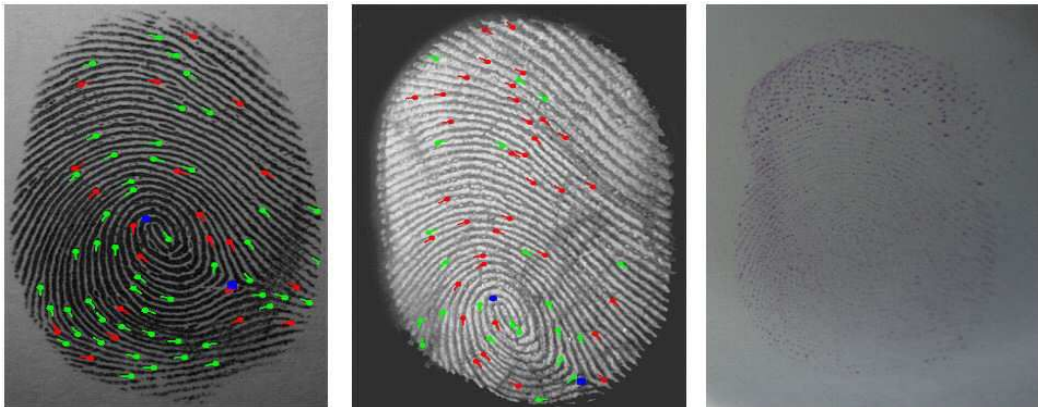
은 형광 스펙트럼의 변화를 보여주는 그래프.

도면

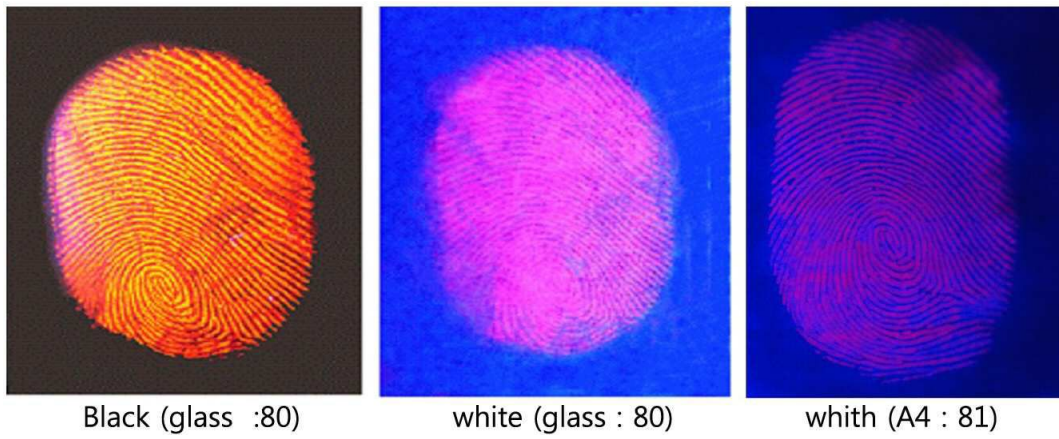
도면1



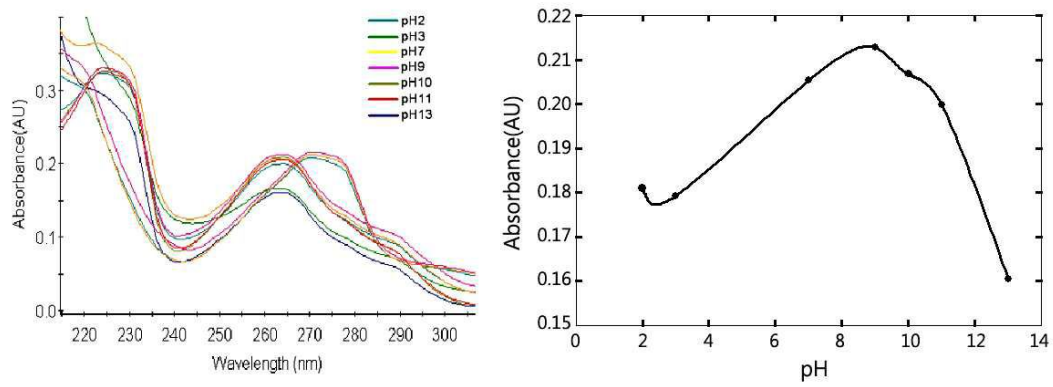
도면2



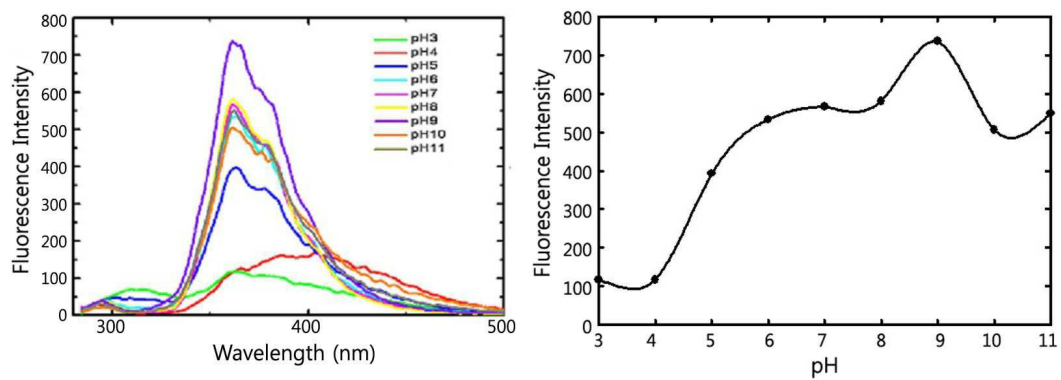
도면3



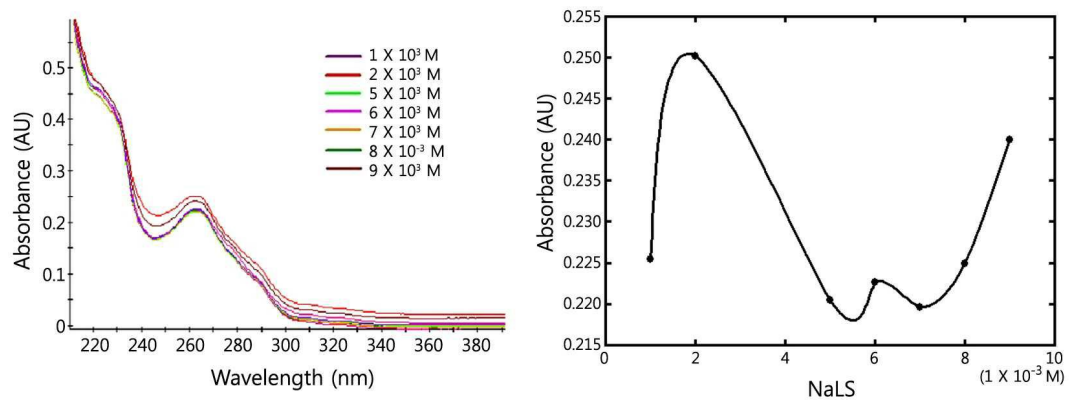
도면4



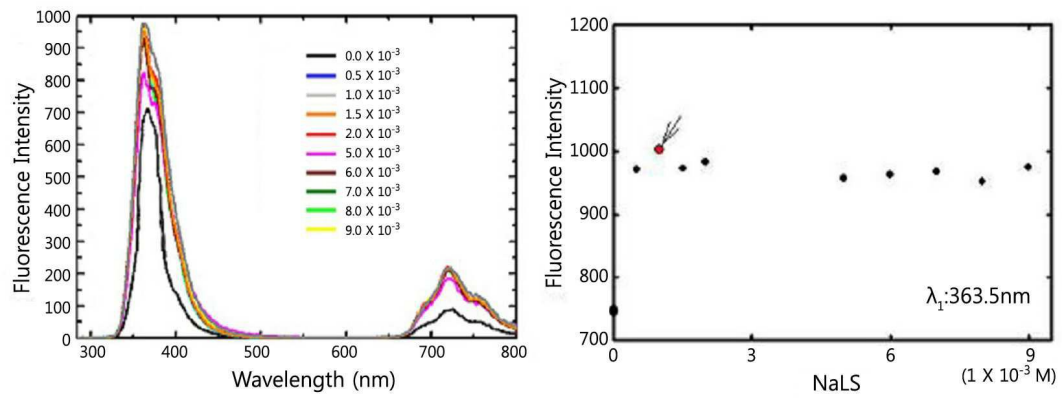
도면5



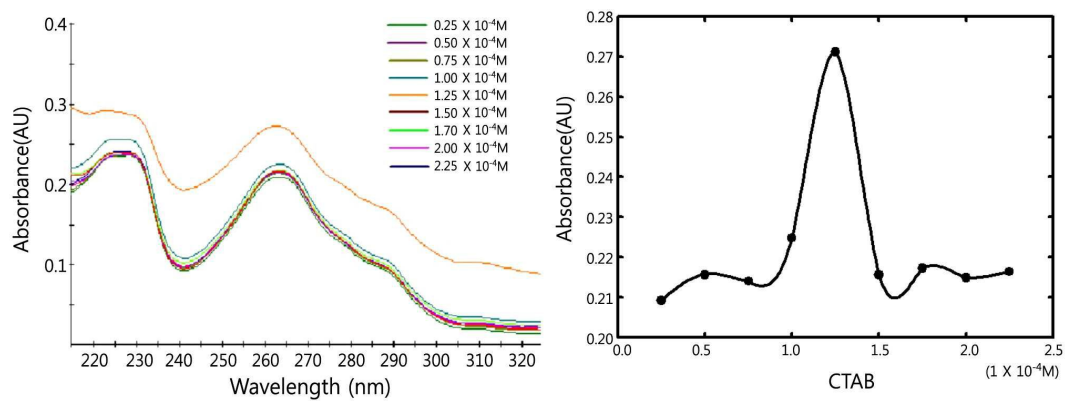
도면6



도면7



도면8



도면9

