



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0023512
(43) 공개일자 2011년03월08일

(51) Int. Cl.

C07D 267/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0081447

(22) 출원일자 2009년08월31일

심사청구일자 2009년08월31일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

김중승

경기도 성남시 분당구 수내동 파크타운롯데아파트
130-2402

김상훈

서울특별시 은평구 응암3동 626-56호

(74) 대리인

특허법인충현

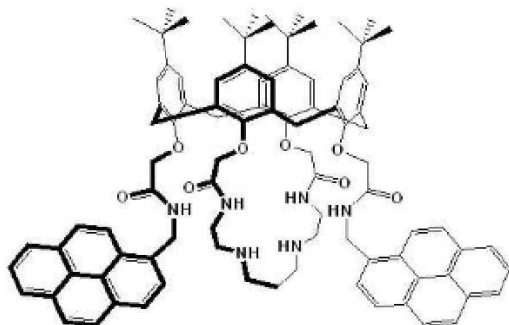
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 2가 납 이온 선택성을 갖는 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 2가 납 이온 검출 방법

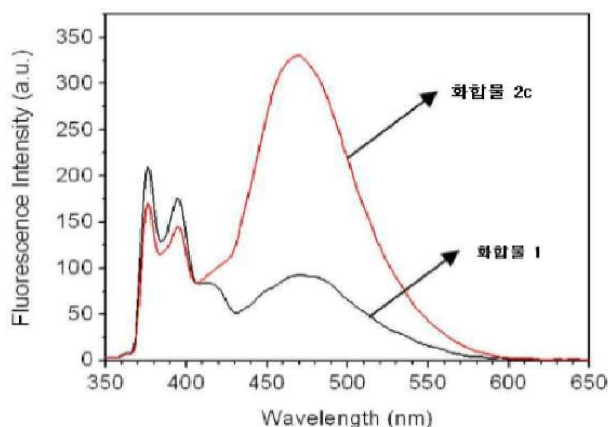
(57) 요약

본 발명은 2가 납 이온 선택성을 갖는 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체, 이를 제조하는 방법 및 이를 이용한 2가 납 이온 검출 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 생체 활성 금속 이온들에 의해서 영향을 받지 않으며 중금속 및 전이금속 양이온들을 함유하는 오염된 환경하에서도 2가 납 이온에 대한 선택성이 높고, 수성 매체 및 실온 조건하에서도 2가 납 이온에 대한 감도가 높은 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체, 이를 제조하는 방법 및 이를 이용한 2가 납 이온 검출 방법에 관한 것이다.

[화학식 1]



대표도 - 도2



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20090081566

부처명 한국과학재단

연구관리전문기관

연구사업명 리더연구자지원_창의연구

연구과제명 화학도시미터를 이용한 발광센서 기술 개발

기여율

주관기관 고려대학교

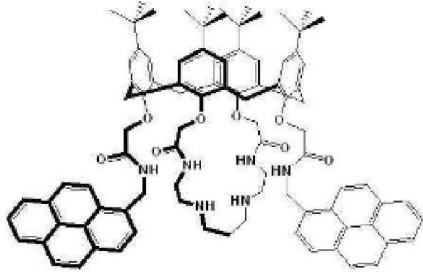
연구기간 2009년 04월 01일 ~ 2010년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

2가 납 이온 선택성을 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체:

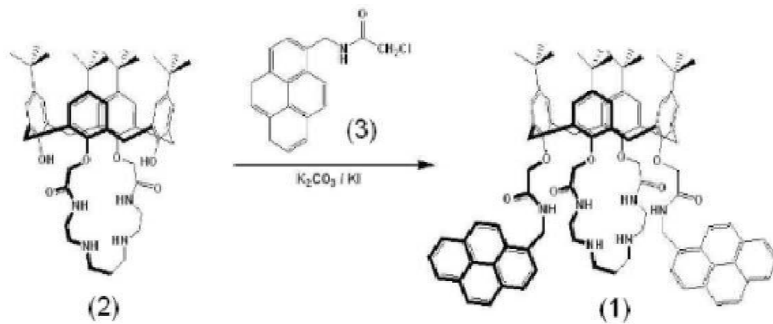
[화학식 1]



청구항 2

하기 화학식 2의 (*p-tert*-부틸칼릭스[4]테트라아자크라운-7)과 하기 화학식 3의 *N*-(1-피렌메틸)클로로아세트아미드를 하기 반응식 1에 따라 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체를 제조하는 방법:

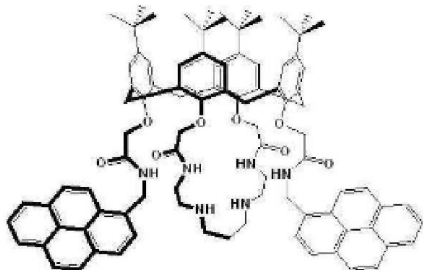
[반응식 1]



청구항 3

하기 화학식 1의 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체를 이용하여 시료 중에서 2가 납 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

[화학식 1]



청구항 4

제3항에 있어서, 상기 2가 납 이온의 검출은 형광 방출 변화 측정에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 2가 납 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 형광 방출 변화 측정은 상기 화학식 1의 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체와 2가 납 이온 결합에 따른 모노머 방출 감소 및 여기 다이머 방출 증가를 측정하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 2가 납 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 2가 납 이온 선택성을 갖는 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체, 이를 제조하는 방법 및 이를 이용한 2가 납 이온 검출 방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 높은 수용성을 지니고, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 등과 같은 생체 활성 금속 이온들에 의해서 영향을 받지 않으며 Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 및 Pb^{2+} 등과 같은 중금속 및 전이금속 양이온들을 함유하는 오염된 환경하에서도 2가 납 이온에 대한 선택성이 높고, 수성 매체 및 실온 조건하의 낮은 2가 납 이온 농도하에서도 높은 형광강도를 나타내어 2가 납 이온에 대한 감도가 높은 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체, 이를 제조하는 방법 및 이를 이용한 2가 납 이온 검출 방법에 관한 것이다.

배경 기술

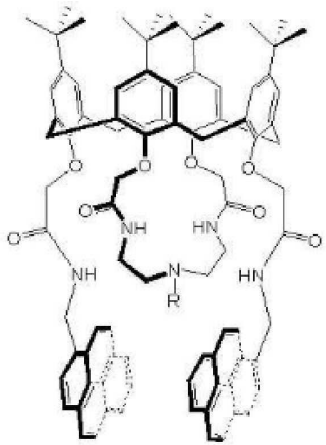
[0002] 납, 카드뮴 및 수은 등과 같은 중금속들은 생체 내 축적 및 함량 증가가 용이하고, 자연환경 중에서 지속적으로 존재한다는 점 때문에 이러한 중금속들에 대한 화학센서에 대해서 지속적인 관심을 유발하고 있다. 특히, 광학적 탐침을 이용한 납 이온의 검출은 납 이온의 생체 내 강한 독성 때문에 급속하게 성장하는 분야이다. 따라서, 납 이온을 선택적으로 민감하게 검출할 수 있는 분석 방법에 대한 필요성이 시급한 실정이다.

[0003] Löhr 및 Vogtle의 형광이오노포어 (fluoroionophores)에 대한 연구 이래로 (Löhr, H.-G.; Vogtle, F. *Acc. Chem. Res.* **1985**, *18*, 65.), 특정 기질의 존재를 검출하고 신호화할 수 있는 분자센서들에 대한 관심이 증폭되어 왔다. 분자센서들은 다양한 기질들 중에서 원하는 기질만을 특이적으로 인식하기 때문에 초분자적 수용체 (supramolecular receptors)로서의 특성을 가질 뿐만 아니라, 측정가능한 신호를 발생시키는 능력도 갖는다. 이러한 신호들 중에서도 형광기반신호가 적용이 단순하기 때문에 가장 널리 사용되며, 기질을 분자적으로 인식하고 형광을 방출하는 이러한 특성 때문에 분석시료 중에서 기질을 관찰하고 정량하는 것이 가능하다. 분자센서의 분석화학 분야에 대한 적용을 서술하기 위해서, 최근에는 초분자적 분석화학 (supramolecular analytical chemistry)이라는 용어도 사용되고 있다.

[0004] 종래에 Pb^{2+} 이온을 포함하는 중금속을 검출하기 위한 방법으로는, 원자 흡수/방출 분광법 (atomic absorption/emission spectroscopy), ICP-질량분석법 (inductively coupled plasma mass spectrometry) 등이 존재하는데, 이러한 방법들은 시료분석 과정이 복잡하고, 고가의 장비를 필요로 한다는 문제점이 있다. 따라서 이러한 한계점을 극복하고자 형광이오노포어를 중금속 검출에 응용하고자 하는 연구가 지속적으로 수행되고 있지만, 특정 중금속 이온에 대해서만 선택적으로 반응하는 화학센서의 부재는 중대한 문제점으로 지적되고 있다.

[0005] 이에 본 발명자들은, 하기 화학식들로 표시되는 형광성 디피레닐 칼릭스[4]아자크라운 화학센서들의 합성 및 형광 특성들에 대해서 보고한 바 있다 (Lee, J. Y., Kim, S. K., Jung, J. H., Kim, J. S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1463.; Lee, J. Y., Kim, S. H., Kim, S. K., Jung, J. H., Kim, J. S. *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 9288.; Hamdi, A., Kim, S. H., Abidi, R., Thuery, P., Kim, J. S. *Tetrahedron* **2009**, *65*, 2818.)

화학식 2a

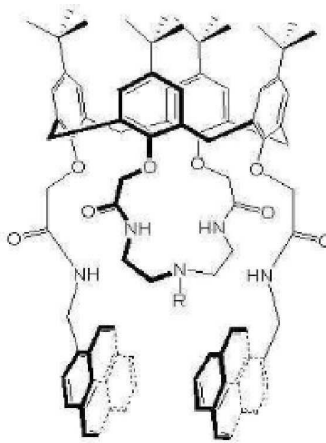


[0006]

[0007]

R=H

화학식 2b

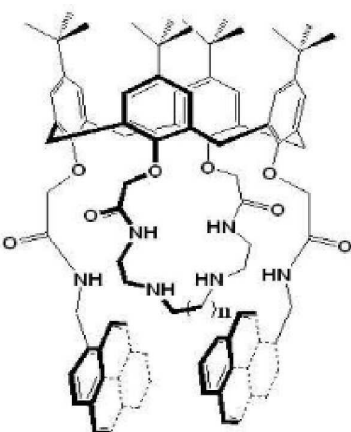


[0008]

[0009]

R=-CH₂CH₂NH₂

화학식 2c



[0010]

[0011]

n=1

[0012]

상기 화학식들에 따른 화합물들은, 원뿔 형태 내의 p-tert-부틸칼릭스[4]아렌 (*p-tert*-butylcalix[4]arene) 단위, 상기 칼릭스의 대향되는 2개의 O-위치들을 연결하는 아자크라운 단위, 및 남아 있는 O-위치들의 2개의 아미도 피렌기들로 이루어진다. 상기 아자크라운 단위는 금속 킬레이팅 부위로 기능하는 반면에, 상기 피렌은 시그

날링 요소로 기능한다. 상기 화합물들은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} 등과 같은 금속 이온들, 특히 Pb^{2+} 및 Co^{2+} 과 결합하는 경우에, 그 형광 발생이 감소되는데, 이는 중금속 이온 효과 (heavy metal ion effect), 역-광유도전자전달 효과 (reverse-photoinduced electron transfer, reverse-PET) 및 분자구조 변화 (conformational changes)에 따른 효과이다.

[0013] 그러나, 다양한 종류의 생체 활성 금속 이온들에 의해서 영향을 받지 않으면서도, 다른 중금속 및 전이금속 양이온들에 의한 간섭현상이 최소화되어, 2가 납 이온에 대해서만 높은 선택성 및 형광강도 변화를 나타내는 화학센서용 화합물에 대한 필요성이 존재하여 왔다. 따라서, 본 발명자들은 환경 및 생물학 분야에서의 응용성을 증가시키기 위해서, 특히 2가 납 이온에 대해서만 높은 선택성을 갖는 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체를 제공하기 위한 연구를 수행하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0014] 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 높은 수용성을 지니고, 생체 활성 금속 이온들에 의해서 영향을 받지 않으며 중금속 및 전이금속 양이온들을 함유하는 오염된 환경하에서도 2가 납 이온에 대한 선택성이 높고, 수성 매체 및 실온 조건하에서도 2가 납 이온에 대한 감도가 높은 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체를 제공하는 것이다.

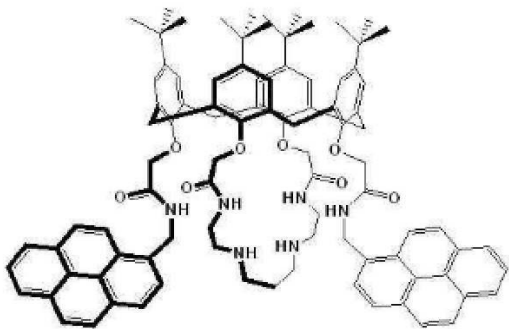
[0015] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 2가 납 이온 검출용 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체의 제조 방법을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체를 이용하여 2가 납 이온을 검출하는 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결수단

[0017] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여, 2가 납 이온 선택성을 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체를 제공한다.

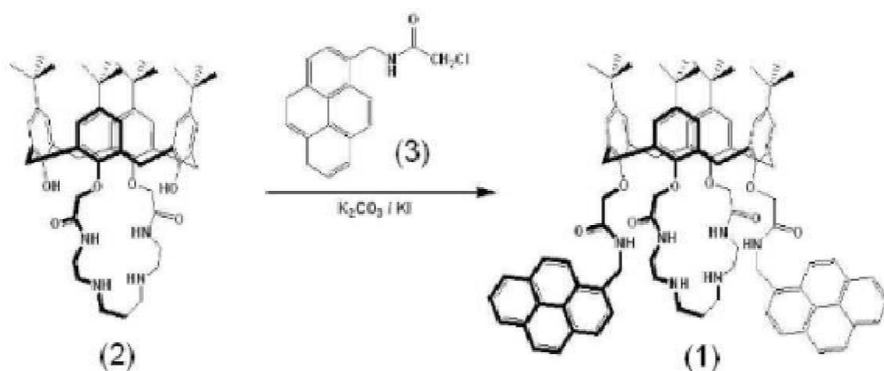
화학식 1



[0018]

[0019] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여, 하기 화학식 2의 *p*-tert-부틸칼릭스[4]테트라아자크라운-7과 하기 화학식 3의 *N*-(1-피렌메틸)클로로아세트아미드를 하기 반응식 1에 따라 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0020] [반응식 1]



[0021]

[0022]

본 발명은 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여, 상기 화학식 1의 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체를 이용하여 시료 중에서 2가 납 이온을 선택적으로 검출하는 방법을 제공한다.

[0023]

본 발명의 일실시예에 따르면, 상기 2가 납 이온의 검출은 형광 방출 변화 측정에 의해 이루어질 수 있으며, 이때 상기 형광 방출 변화 측정은 상기 화학식 1의 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체와 2가 납 이온 결합에 따른 모노머 방출 감소 및 여기 다이머 방출 증가를 측정하여 이루어지는 것이 바람직하다.

효과

[0024]

본 발명에 따른 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체는 높은 수용성을 지니고, Na^+ , K^+ , Ca^{2+} 및 Mg^{2+} 등과 같은 생체 활성 금속 이온들에 의해서 영향을 받지 않으며 Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 및 Pb^{2+} 등과 같은 중금속 및 전이금속 양이온들을 함유하는 오염된 환경하에서도 2가 납 이온에 대한 선택성이 높고, 수성 매체 및 실온 조건하의 낮은 2가 납 이온 농도하에서도 높은 형광강도를 나타내므로 2가 납 이온에 대한 고감도 화학센서로서 매우 유용하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0025]

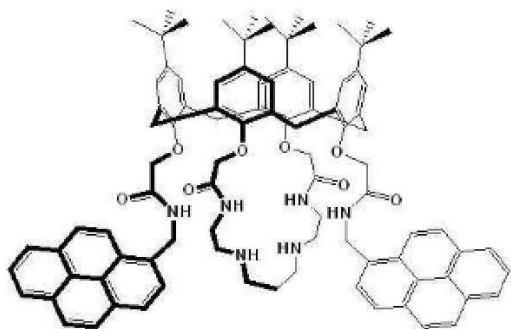
이하 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

[0026]

본 발명에 따른 2가 납 이온 선택성을 갖는 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체는 하기 화학식 1로 표현될 수 있다.

[0027]

[화학식 1]



[0028]

전술한 바와 같이, 종래의 상기 화학식 2a 내지 2c에 따른 화합물들은 아세토니트릴 용액 중에서 금속 이온들 (Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Pb^{2+} , Co^{2+} , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+})에 대해 형광 특성을 나타낸다.

[0030]

화합물 2a는 343nm에서 여기되는 경우에 448nm에서 엑시머 발광 특성을 나타내며, 소광 금속 이온으로 알려진 Pb^{2+} 및 Co^{2+} 과 반응하게 되면 모노머 및 엑시머 밴드 모두에서 소광 효과를 나타내는데, 이는 중금속 이온 효과 (heavy metal ion effect), 역-광유도전자전달 효과 (reverse-photoinduced electron transfer, reverse-PET) 및 분자구조 변화 (conformational changes)의 복합작용에 의한 것이다. $^1\text{H-NMR}$ 결과를 분석해보면 Pb^{2+} 이온이 트리아자크라운-5 중에 위치하는 것을 알 수 있는데, 아자크라운 루프 내부의 아미도 카보닐기가 회전하여 금속

과 결합하게 된다.

[0031] 또한 화합물 2a의 트리아자크라운-5의 중심 질소 원자 상에 펜던트 에틸렌 아민 ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$)이 결합된 화합물 b는 NH_2 기 및 피렌 사이의 PET 과정으로 인해서 상대적으로 약한 발광을 나타내지만, 금속 이온을 첨가해주면, 첨가된 금속 이온과 NH_2 기 사이의 상호 작용으로 인해서 PET가 감소된다. 한편, 모노머 및 엑시머 발광은 모두 증가되는데, 이는 CHEF 효과 및 다른 양이온들과의 상호작용에서 구조가 변화하지 않기 때문이다. 화합물 2a과 마찬가지로, Pb^{2+} 이온은 화합물 2b의 아자크라운 루프 내에 포획되며, 카보닐 관능기는 공동의 내부를 향하고, 이러한 과정에 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ 암 (arm)이 참여한다.

[0032] 한편 화합물 2c의 경우는 부가적인 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}-$ 기가 존재하기 때문에 더 큰 크라운 루프를 가지고, Mg^{2+} 이온에 대해서 선택성을 갖는다. 피렌 모노머 방출은 증가하는 반면에, 엑시머 방출은 비율계량적으로 감소하였다. $^1\text{H-NMR}$ 데이터 분석에 따르면, 아마이드 관능기에 의한 Mg^{2+} 이온의 킬레이팅 도중에 피렌의 구조적 변화로 인해서 비율계량적 변화를 나타냄을 알 수 있다.

[0033] 본 발명에서는, 다양한 금속 이온들 중에서도 특히 2가 납 이온에 대해서 높은 선택성을 갖는 화합물을 제공하고자 하였으며, 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물이 그러한 특성을 갖는다는 사실을 발견해 내었다. 따라서, 상기 화학식 1의 화합물은 2개의 피렌 아마이드기를 지니면서 Pb^{2+} 이온에 대한 선택성을 나타내는 새로운 형광성 칼릭스아자크라운 유도체로서, Pb^{2+} 이온이 상기 화학식 1의 화합물에 결합하는 경우에는, 피렌 모노머 방출은 감소하는 반면에, 엑시머 방출은 비율계량적으로 증가한다. 이러한 비율계량적 (ratiometric) 변화는 Pb^{2+} 이온이 1:1 착화합물을 형성하기 위해서 킬레이팅되는 과정에서 구조적 변화가 야기되기 때문이다. 이러한 본 발명에 따른 화합물의 Pb^{2+} 이온에 대한 선택성을 종래의 화학센서 화합물들과 비교해 보면, 화학센서들의 선택성은 수용체의 분자적 인식에 의해서 야기되는 것이라기 보다는, 신호 피드백 과정에 의해서 야기된다는 사실을 짐작할 수 있다. 아마도, 이는 소광 효과를 나타내는 금속들의 종류 및 착화합물 형성 이전의 자유 수용체의 형광 상태 때문에 이러한 선택성이 나타나는 것으로 짐작된다.

[0034] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물을 340 nm에서 여기시키게 되면, 화학식 1에 따른 화합물의 피렌 고리의 최대 흡수 파장은 각각 375nm 및 468nm에서 모노머 및 엑시머 방출을 나타낸다. 특히, 본 발명에 따른 화합물은 본 발명자들에 의해서 보고된 바 있는 종래의 형광성 디피레닐 칼릭스[4]아자크라운 화학센서들에 비해서 약한 엑시머 방출을 나타내는데, 이는 2개의 대향된 피렌 고리들 사이의 분자내 $\pi-\pi^*$ 상호작용에 의해서 유도된 엑시머 방출이 프로펠링의 입체적 부피 때문에 다소 어렵게 이루어지기 때문인 것으로 판단된다 (도 2 참조).

[0035] 본 발명에 따른 화합물의 금속이온들에 대한 결합 특성을 조사하기 위한 UV 및 형광 스펙트럼 결과를 도 1a 및 1b에 도시하였는데, 도 1a 및 1b를 참조하면, 본 발명에 따른 화합물은 326nm 및 340nm에 위치하는 2개의 고유한 흡수 밴드를 가지며, 이는 피렌 고리에 대응하는 밴드들이다. 2가 납이온을 제외한 다른 금속 양이온들을 첨가하는 경우에는 별다른 밴드 이동이 관찰되지 않지만, Pb^{2+} 이온을 첨가해주는 경우에는 현저한 비율계량적 (ratiometric) 변화가 야기된다. 즉, 형광 스펙트럼 분석 결과, 모노머 방출은 감소하는 반면에 여기 다이머 또는 엑시머 방출은 증가하였다. 이러한 비율계량적 변화는 Pb^{2+} 이온의 착화합물 형성 도중에 2개의 피레닐 잔기들이 구조적 변화를 일으키기 때문으로 판단된다. 더 나아가, Hg^{2+} , Co^{2+} 및 Cu^{2+} 이온과 같은 다른 중금속 이온들이 첨가되는 경우에는 모노머 및 엑시머 방출이 모두 감소되는데, 이는 중금속 이온 효과에 의한 것이다. 따라서, 모노머 방출의 감소 및 엑시머 방출의 증가로 특성화되는 형광 스펙트럼 분석 결과는 본 발명에 따른 화합물이 2가 납 이온을 높은 선택성을 가지고 검출해 낼 수 있다는 점을 시사한다.

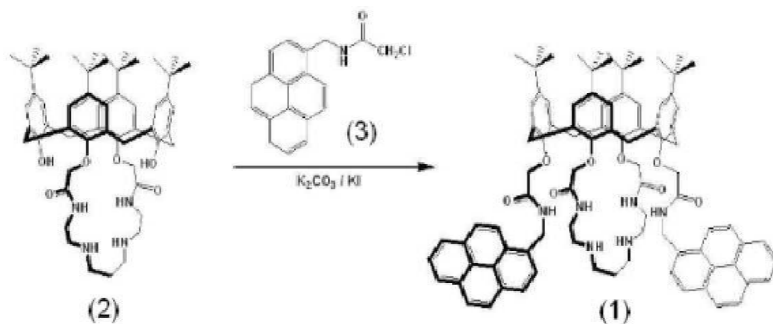
[0036] 도 3에는 Pb^{2+} 이온의 농도를 달리해 주며 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물이 나타내는 형광 특성을 조사한 결과를 나타내었다. 예를 들어, Pb^{2+} 이온의 농도가 20 μM 까지 증가하는 경우에, 모노머 및 엑시머 방출의 강도는, 각각 동시에 2배 크기로 감소 및 증가함을 알 수 있다. 또한, 화학식 1의 화합물의 Pb^{2+} 이온과의 착화합물 형성은 MALDI-TOF 스펙트로스코피 결과 분석에 의해서도 파악할 수 있으며, 그 결과를 도 4에 도시하였다. 관련 피크들은 $m/z = 1431.9678$ 및 $m/z = 1637.9333$ 에서 관찰되었으며, 이는 각각 화학식 1의 화합물의 자유 리

간드 및 화학식 1의 화합물-Pb²⁺ 이온의 1:1 복합체에 해당되는 것이다.

[0037] 한편, 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 다른 다양한 종류의 금속들이 존재하는 경우에도 Pb²⁺ 이온에 대해서 높은 선택성을 나타내는데, 이러한 경쟁 실험의 결과를 도 5에 도시하였다. 도 5에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 Li⁺, Na⁺, K⁺, Ag⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Ba²⁺ 및 Sr²⁺ 이온들의 존재 하에서도 Pb²⁺ 이온의 검출에 대한 간섭 현상이 전혀 관찰되지 않음을 알 수 있다. 그러므로, 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은, 대부분의 알칼리 금속 및 알칼리 토금속 양이온들의 존재 하에서, Pb²⁺ 이온에 대한 선택적 비울계량 형광 센서로서 사용될 수 있다는 점을 알 수 있다 (도 5 참조).

[0038] 하기 반응식 1에는 염으로서 K₂CO₃, 촉매로서 KI를 사용하여 하기 화학식 2의 (*p*-*tert*-부틸칼릭스[4]테트라아자 크라운-7)과 하기 화학식 3의 *N*-(1-피렌메틸)클로로아세트아미드를 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0039] [반응식 1]



[0040]

[0041] 한편 본 발명의 일실시예에 의하면 상기 화학식 1로 표시되는 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체를 이용하여 시료 중에서 2가 납 이온을 선택적으로 검출하는 방법이 제공된다.

[0042] 진술한 바와 같이, 본 발명에 따른 화합물은 Pb²⁺ 이온과 결합하는 경우에, 피렌 모노머 방출은 감소하는 반면에, 엑시머 방출은 비울계량적으로 증가한다는 특성을 갖는다. 이러한 비울계량적 (ratiometric) 변화는 Pb²⁺ 이온이 1:1 착화합물을 형성하기 위해서 킬레이팅되는 과정에서 구조적 변화가 야기되기 때문이며, 이러한 형광 방출 변화는 2가 납이온을 제외한 다른 금속 양이온들을 첨가하는 경우에는 관찰되지 않고 2가 납이온에 대해서만 특이적으로 발생한다. 더욱이 이러한 비울계량적 변화는 시료 중에 존재하는 2가 납이온의 농도에 좌우되므로, 본 발명에 따른 화학식 1로 표시되는 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체를 사용하게 되면 시료 중에 존재하는 2가 납이온을 정량적으로 검출할 수 있다.

[0043] 즉, 화학식 1에 따른 화합물은 시료 중에 2가 납 이온이 존재하는 경우에 이와 결합하게 되고, 이때 결합에 수반되는 형광 방출 변화가 관찰된다. 더욱 구체적으로는, 도 3에 도시된 바와 같이, 시료 중의 2가 납 이온 농도가 증가함에 따라서 375nm 근방에서의 모노머 방출은 감소하는 반면에, 이와는 반대로 468nm에서의 여기 다이머 (엑시머) 방출은 증가한다. 이는 2가 납이온만에 대해서 특이적인 형광 방출 변화 현상이며, 2가 납 이온과는 다르게 Hg²⁺, Co²⁺ 및 Cu²⁺ 이온과 같은 다른 중금속 이온들의 경우에는 모노머 및 엑시머 방출이 모두 감소된다. 따라서, 이러한 형광 방출 변화를 비울계량적으로 수치화하는 경우 시료 중에 존재하는 2가 납 이온의 농도를 정확하게 측정할 수 있게 된다.

[0044] 상기 화학식 1의 화합물의 형광 변화는 2가 납 이온의 첨가에 의해서 야기되며, 이러한 현상을 이용하여 화학식 1의 화합물을 높은 민감도를 가지는 우수한 2가 납 이온 검출용 화학센서에 응용할 수 있음을 파악할 수 있다. 더 나아가, 화학식 1의 화합물은 2가 납 이온에 대해서 높은 선택성을 나타내며 다른 금속 이온들에 의해서도 간섭 현상이 야기되지 않는다. 따라서 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물이 시료 중에서 2가 납 이온을 선택적이고 민감하게 검출해 내므로, 생물학 및 환경학적 응용면에서 넓은 활용도를 갖는 화학센서로 응용될 것이라는 점을 알 수 있다.

[0045] 합성에 1 : 화학식 1의 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체 합성

[0046] 염으로서 1 당량의 K_2CO_3 , 촉매로서 과량의 KI 존재 하에서, 하기 화학식 2의 *p*-*tert*-부틸칼릭스[4]테트라아자크라운-7을 2.5 당량의 하기 화학식 3의 *N*-(1-피렌메틸)클로로아세트아미드와 CH_3CN 중에서 24시간 동안 환류반응시켰다. 워크-업 과정 이후에, 용리액으로서 95:5 CH_2Cl_2/CH_3OH 를 사용하는 실리카겔 상에 본 발명에 따른 화학식 1의 디피레닐 칼릭스[4]테트라아자크라운-7을 38%의 수율로 얻었다. 얻어진 화합물은 1H -NMR, MALDI-TOF 질량 스펙트럼 및 원소 분석을 통해서 분석하였다.

[0047] 고정된 원뿔 형태의 *p*-*tert*-부틸칼릭스[4]테트라아자크라운-7은 ~ 3 및 4 ppm에서의 $ArCH_2Ar$ 양성자의 더블릿 존재에 의해서 확인되었다. 아미도 관능기의 존재는 7.05 ppm에서의 뚜렷한 트리플릿 및 6.19 ppm에서의 넓은 싱글릿으로부터 유추할 수 있었다.

[0048] 실험예 1: 형광 실험

[0049] 모든 형광 실험들은 CH_3CN 중에서 수행되었다. 340 nm에서 여기시킨 경우에, 본 발명에 따른 디페닐 칼릭스아자크라운 유도체의 피렌 고리의 최대 흡수 파장은 각각 375nm 및 468nm에서 모노머 및 엑시머 방출을 나타내었다. 도 2에는 각각 5.0 μM 의 종래 기술에 따른 상기 화학식 c의 화합물 및 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물에 대한 여기 파장 340nm에서의 형광 스펙트럼을 도시하였다.

[0050] 실험예 2: 화학식 1의 화합물의 다양한 금속 이온들에 대한 결합 특성

[0051] 본 발명에 따른 디피레닐 칼릭스아자크라운 유도체의 다양한 금속이온들에 대한 결합 특성을 조사하였다. 금속 이온 결합특성은 CH_3CN 중의 Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Co^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} 및 Pb^{2+} 를 포함하는 다양한 양이온들의 과염소산염을 첨가함에 따라서 흡수 및 형광 스펙트럼 변화를 관찰하여 조사하였다. UV (20 μM) 및 형광 스펙트럼 (5.0 μM)의 변화를 도 1a 및 1b에 도시하였다. 본 발명에 따른 화합물은 326nm 및 340nm에 위치하는 2개의 고유한 흡수 밴드를 갖는데, 이는 피렌 고리에 대응하는 밴드들이다. 다른 금속 양이온들을 첨가 (50 당량)하는 경우에는 별다른 밴드 이동이 관찰되지 않았다.

[0052] 실험예 3: 다양한 농도의 Pb^{2+} 이온 첨가에 따른 화학식 1의 화합물의 형광 변화 특성

[0053] 도 3에는 Pb^{2+} 이온의 첨가에 따른 화학식 1의 화합물 (5.0 μM)의 적정곡선 프로파일을 도시하였다. 적정곡선 프로파일은 $Pb(ClO_4)_2$ 의 농도를 각각 0, 0.4, 1.0, 2.0, 3.0 및 4.0 당량까지 증가시켜 주며 작성하였다. Pb^{2+} 이온의 농도가 20 μM 까지 증가하는 경우에, 모노머 및 엑시머 방출의 강도는, 각각 동시에 2배 크기로 감소 및 증가하였다. 따라서, 화학식 1의 화합물의 결합상수 (association constant, K_a)는 Pb^{2+} 이온에 대해서 $1.39 \times 10^5 M^{-1}$ 이었다.

[0054] 실험예 4: MALDI-TOF 스펙트로스코피

[0055] 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물의 Pb^{2+} 이온과의 착화합물 형성을 더욱 입증하기 위해서, MALDI-TOF 스펙트로스코피를 수행하였다. 관련 피크들은 $m/z = 1431.9678$ 및 $m/z = 1637.9333$ 에서 관찰되었으며, 이는 각각 화학식 1의 화합물의 자유 리간드 및 화학식 1의 화합물- Pb^{2+} 이온의 1:1 복합체에 해당되는 것이다 (도 4 참조).

[0056] 실험예 5: 다른 금속 이온들과의 경쟁 실험

[0057] 화학식 1의 화합물의 Pb^{2+} 이온에 대한 선택성을 조사하기 위해서, 경쟁 실험을 수행하였다. 다른 금속 이온들의 존재 하에서 (50 당량), 화학식 1의 화합물 (5.0 μM)를 50 당량의 Pb^{2+} 이온으로 처리하였다. 도시된 그래프에서 청색 막대는 375nm에서의 형광 강도를, 적색 막대는 475nm에서의 형광 강도를 나타낸다. 도 5에 도시된 바와 같이, Li^+ , Na^+ , K^+ , Ag^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} 및 Sr^{2+} 이온들의 존재 하에서도 Pb^{2+} 이온의 검출에 대한 간섭 현상이 전혀 관찰되지 않았다 (도 5 참조).

도면의 간단한 설명

[0058] 도 1a 및 1b는 각각 본 발명에 따른 화합물의 다양한 금속이온들에 대한 결합 특성을 조사하기 위한 UV 스펙트

럼 및 형광 스펙트럼 결과를 도시한 그래프이다.

[0059] 도 2는 종래 기술에 따른 화학센서 화합물 및 본 발명에 따른 화합물에 대한 여기 파장 340nm에서의 형광 스펙트럼을 도시한 그래프이다.

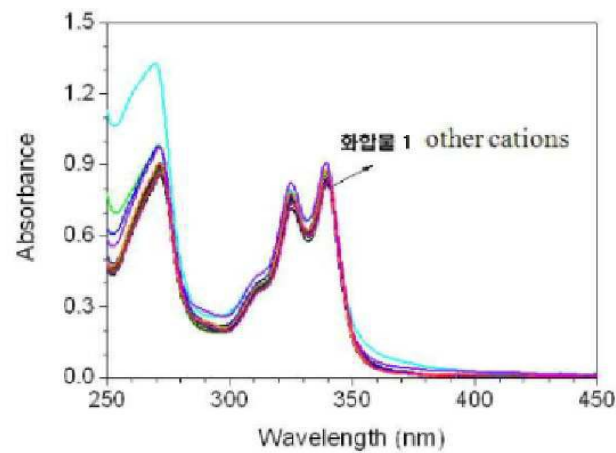
[0060] 도 3은 Pb^{2+} 이온의 첨가에 따른 본 발명에 따른 화합물 (5.0 μM)의 적정곡선 프로파일을 도시한 그래프이다.

[0061] 도 4는 본 발명에 따른 화합물에 대한 MALDI-TOF 스펙트로스코피 분석 결과를 나타낸 그래프이다.

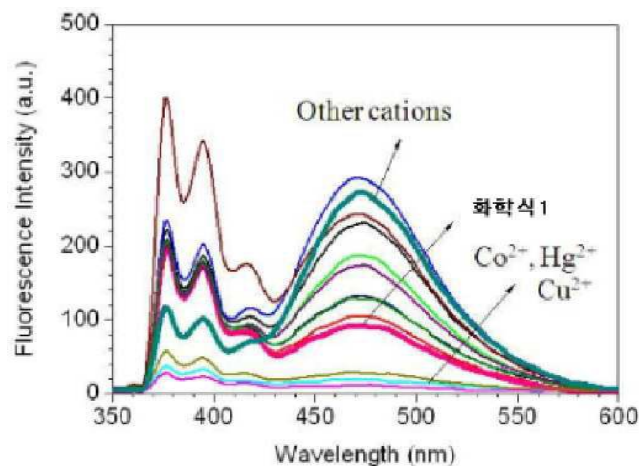
[0062] 도 5는 본 발명에 따른 화합물의 Pb^{2+} 이온에 대한 선택성을 조사하기 위해서, 다른 금속 이온들의 존재 하에서 형광 방출 강도를 측정한 결과를 도시한 그래프이다.

도면

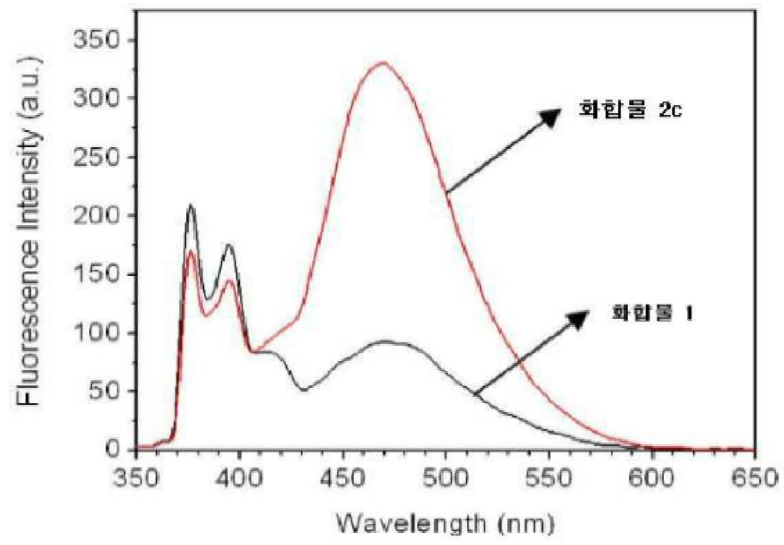
도면1



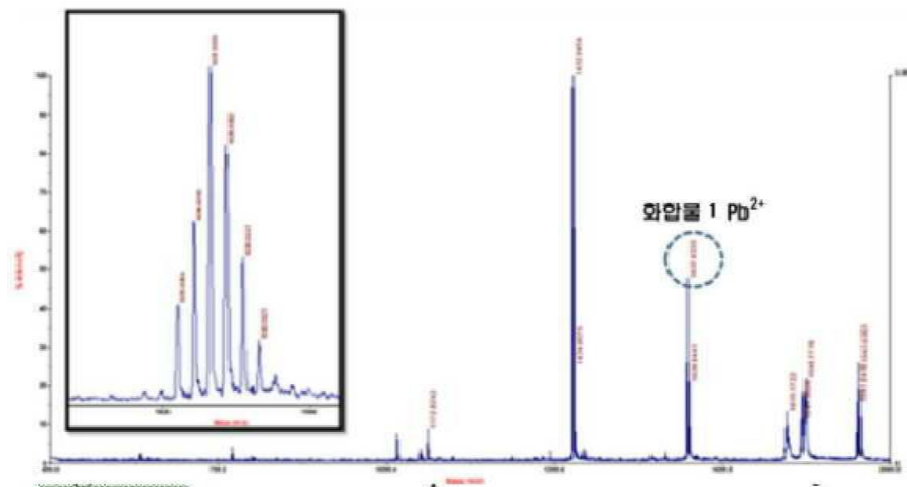
도면1b



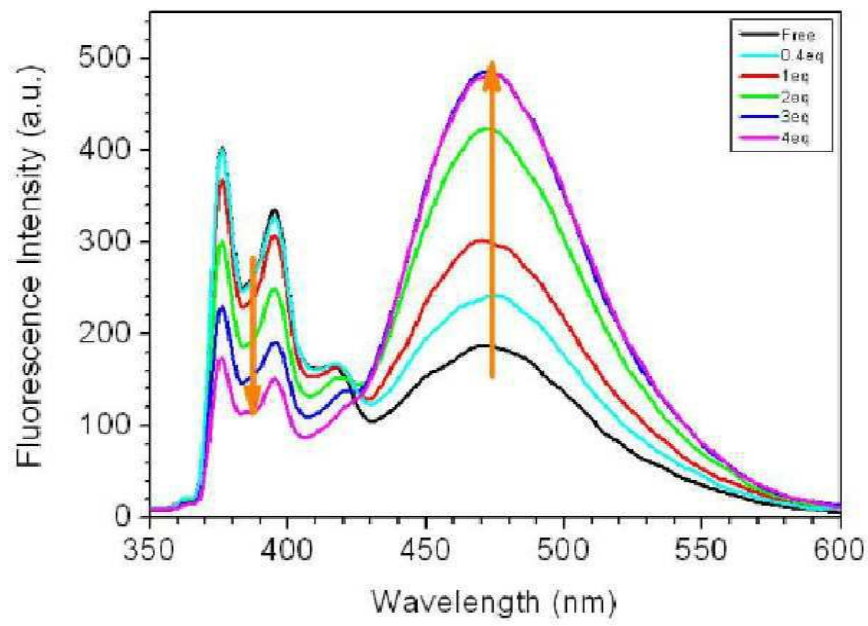
도면2



도면3



도면4



도면5

