



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0091695
(43) 공개일자 2010년08월19일

(51) Int. Cl.

C07C 235/68 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0011008

(22) 출원일자 2009년02월11일

심사청구일자 2009년02월11일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

김종승

경기도 성남시 분당구 수내동 파크타운롯데아파트
130-2402

김현정

서울특별시 성북구 안암동 고려대학교자연계캠퍼스
아산이학관 346호

정효성

서울특별시 성북구 안암동 고려대학교자연계캠퍼스
아산이학관 346호

(74) 대리인

특허법인충현

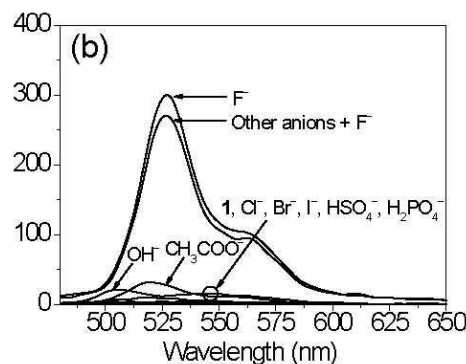
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 플루오르 이온 선택성을 갖는 칼릭스[4]아렌 유도체, 이의 제조 방법, 이를 이용한 플루오르 이온 검출 방법 및 화학센서

(57) 요약

본 발명은 플루오르 이온 선택성을 갖는 하기 화학식 (1) 또는 (2)의 칼릭스[4]아렌 유도체, 이를 제조하는 방법, 이를 이용한 플루오르 이온 검출 방법 및 형광화학센서에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 플루오르 이온 선택성을 갖는 상기 칼릭스[4]아렌 유도체가 플루오르 이온과 착물을 형성할 때 나타나는 UV-vis 흡광도 변화 또는 형광 방출 변화를 측정하여 상기 이온을 검출하는 방법에 관한 것이다.

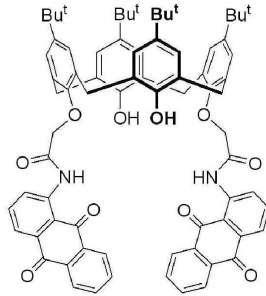
대표도 - 도6b



특허청구의 범위

청구항 1

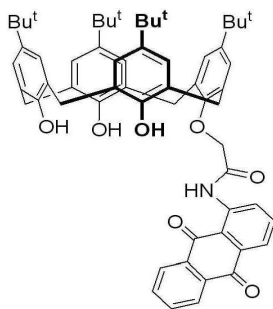
플루오르 이온(F^-) 선택성을 갖는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 (1)로 표시되는 칼릭스[4]아렌 유도체.



(1)

청구항 2

플루오르 이온(F^-) 선택성을 갖는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 (2)로 표시되는 칼릭스[4]아렌 유도체.

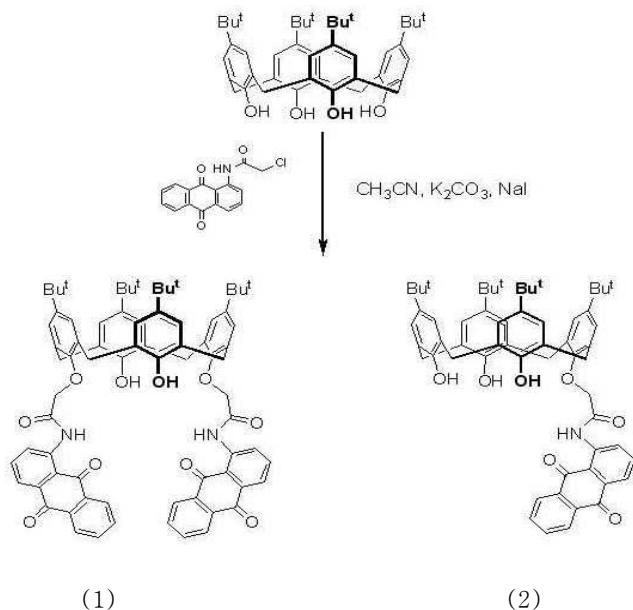


(2)

청구항 3

하기 반응식 1에 따라 제1항에 또는 제2항에 따른 하기 화학식 (1) 또는 화학식 (2)의 칼릭스[4]아렌 유도체를 제조하는 방법.

반응식 1



청구항 4

제1항 또는 제2항에 따른 칼릭스[4]아렌 유도체를 이용하여 플루오르 이온(F^-)을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 이온의 검출은 상기 칼릭스[4]아렌 유도체와 플루오르 이온의 결합에 의한 색상, UV-vs-흡광도 또는 형광 변화를 측정하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 플루오르 이온(F^-)을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 흡광도 또는 형광 변화는 ESIPT(excited-state intramolecular proton transfer) 억제 현상에 의한 것을 특징으로 하는 플루오르 이온(F⁻)을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 7

제 4항에 있어서, 상기 플루오르 이온(F^-) 검출이 수용액상에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 플루오르 이온(F^-)을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 수용액이 CH_3CN 용액인 것을 특징으로 하는 플루오르 이온(F^-)을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 9

제 1항 또는 제2항에 따른 칼릭스[4]아렌 유도체를 이용하여 플루오르 이온(F^-)을 선택적으로 검출하는 형광화학 센서.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 플루오르 이온(F^-) 선택성을 갖는 칼릭스[4]아렌 유도체, 이의 제조 방법, 이를 이용한 플루오르 이온 검출 방법 및 화학센서에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 플루오르 이온 선택성을 갖는 칼릭스[4]아렌 유도체가 플루오르 이온과 착물을 형성할 때 나타나는 UV-vis 흡광도 변화 또는 형광 방출 변화를 이용하여 상기 이온을 검출하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 플루오르 이온(F^-)은 중치 방지 및 골다공증 치료에 중요한 역할을 한다. 그러나 플루오르 이온이 과다할 경우 플루오르로 인한 질병을 일으킬 수도 있으므로, 플루오르 이온을 검출하는 환경과 인체 건강에 있어 매우 중요하다.

[0003] 한편 여기상태 분자내 양성자 전이(ESIPT: excited-state intramolecular proton transfer) 현상을 나타내는 크로모플루오로포어(chromofluorophore)로서 1-아미노안트라퀴논은 형광성이 강하고, 스토크스(Stokes) 이동이 크며 광안정성이 높은 고유한 광물리적 특성을 갖는 것으로 알려져 있으며, 이에 따라 여러 화학분야에서 적용되어 왔다. 최근 플루오르 이온(F^-)을 효과적으로 검출할 수 있는 화학센서가 많이 개발되고 있는 바, 본 발명자는 1-아미노안트라퀴논 잔기를 갖는 칼릭스[4]아렌 유도체를 개발하게 되었다.

[0004] 칼릭스아렌은 이온을 감지할 수 있는 호스트 분자를 만들어낼 수 있는 이상적인 플랫폼으로서 상당히 유용한 거대고리 화합물이다. 아마이드, 우레아, 티오우레아 및 피롤과 같은 음이온수용체가 될 수 있는 적절한 기능기를 가진 p-tert-부틸칼릭스[4]아렌과 플루오르성 tag의 결합은 다양하고 효과적인 화학센서를 제공할 수 있다. 통상 칼릭스[4]아렌에 기반한 형광화학센서는 음이온 결합에 있어 광물리적 변화를 이용하는데, 예를 들면, 광유발성 전자 전이(PET: photo-induced electron transfer), 엑시머/엑시플렉스 형성 및 소멸 또는 에너지 전이 등을 들 수 있다.

[0005] 70년대에 Gutsche 등에 의해 분석 및 분리에 대한 연구가 진행된 이후로, 칼릭스아렌(calixarenes)으로 알려진 고리형 올리고머 페놀은 원하는 분자를 제조하기 위한 기초 분자로 많은 관심을 받아왔다. 칼릭스아렌의 화학은 계속 발전되어 왔으며, 이 화합물의 독특한 특성상 많은 다른 종류의 금속 이온들을 포착할 수 있는 기본구조로서 광범위한 형태가 제공되고 있다. 더욱이 최근에는 기능기가 부가된 칼릭스[4]아렌(calix[4]arenes)이 다양한 형광이온센서로 사용되고 있다.

[0006] 본 발명자는 이미 피렌-아미드로서 피렌 리포터 분자를 단일 칼릭스아렌에 포함시켰으며, Cu^{2+} 및 Pb^{2+} 이온에 대한 선택적인 양이온 센서가 콘 형태로 고정된 플랫폼에 기초하여 개발될 수 있다는 사실과 1,3-alternate 형태로 고정된 칼릭스[4]크라운이 K^+ 와 Pb^{2+} 의 센서로 사용될 수 있다는 연구결과를 발표한 바 있다. 또한 3개의 피렌기를 갖는 트라이칼릭스[4]아렌 시스템이 Al^{3+} 선택성을 갖는 것이 관찰되었으며, 공여체로서 피렌-아미드기와 수용체로서 로다민기를 모두 포함하는 디칼릭스[4]아렌은 수은 유발성 FRET 센서로 개발된 바 있다.

[0007] 한편 한국원자력연구원의 국내등록특허 제10-0241087호(등록일1999.11.01)에는 세슘이온을 선택적으로 제거할 수 있는 칼릭스[4]아렌 디벤조 크라운에테르 화합물 및 그의 제조방법이 기재되어 있으며, 제10-0372559호(등록일 2003.02.04)에는 칼륨이온을 선택적으로 흡착하는 새로운 발색성 칼릭스[4]아렌 아자크라운 에테르 유도체에 관한 발명이 기재되어 있다.

[0008] 그러나 본 발명과 같이 플루오르 이온의 검출에 관한 발명은 공개된 바 없으며, 본 발명자는 연구를 계속하여 칼릭스[4]아렌에 1-아미노안트라퀴논기를 도입한 유도체가 플루오르 이온에 대해 탁월한 선택성을 갖는다는 사실을 밝혀내고 이를 이용한 화학센서를 개발하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 플루오르(F^-) 이온과 착물을 형성했을 때 현저한 UV-vis 흡광도 변화 또는 형광 변화 현상을 보여주며, 특히 수용액에서 플루오르 이온의 검출 성능이 우수한 칼릭스[4]아렌 유도체를 제공하는 데 있다.

[0010] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 플루오르(F^-) 이온 검출용 칼릭스[4]아렌 유도체의 제조 방법을 제공하는 데 있다.

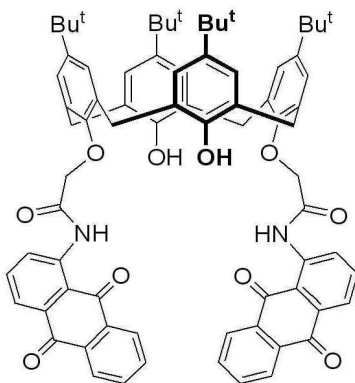
[0011] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기 칼릭스[4]아렌 유도체를 이용하여 플루오르(F^-) 이온을 검출하는 방법을 제공하는 데 있다.

[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 네 번째 과제는 상기 칼릭스[4]아렌 유도체를 이용하여 플루오르(F^-) 이온을 검출하기 위한 고감도 형광화학센서를 제공하는 데 있다.

과제 해결수단

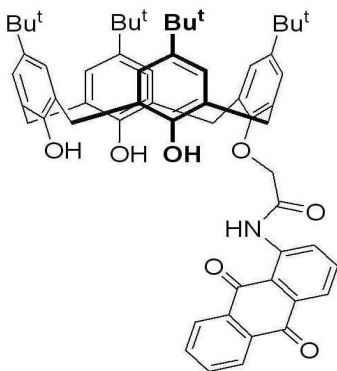
[0013] 본 발명은 첫 번째 과제를 해결하기 위하여, 플루오르(F^-) 이온 선택성을 갖는 하기 화학식 (1) 또는 화학식 (2)로 표시되는 칼릭스[4]아렌 유도체를 제공한다.

화학식 1



[0014]

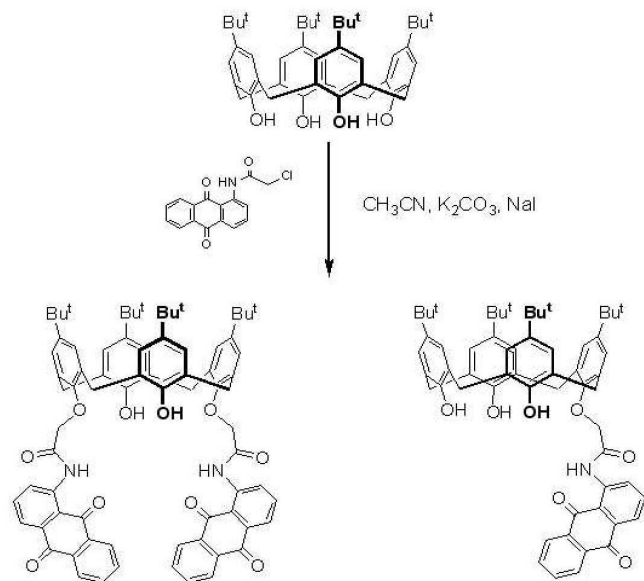
화학식 2



[0015]

[0016] 본 발명은 두 번째 과제를 해결하기 위하여, 하기 반응식 1에 따라 본 발명에 따른 칼릭스[4]아렌 유도체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0017] 반응식 1



[0018]

[0019] 본 발명은 세 번째 과제를 해결하기 위하여, 상기 칼릭스[4]아렌 유도체를 이용하여 플루오르 이온을 선택적으로 검출하는 방법을 제공한다.

[0020] 구체적으로, 본 발명에 따른 검출 방법에서 플루오르 이온의 검출은 상기 칼릭스[4]아렌 유도체와 플루오르 이온의 결합에 의한 UV-vis 흡광도 또는 형광 변화를 측정하여 이루어질 수 있다. 이때, 상기 흡광도 또는 형광 방출 변화는 ESIPT(excited-state intramolecular proton transfer) 억제에 의한 것으로 추정된다.

[0021] 본 발명의 일실시예에 의하면, 상기 플루오르 이온의 검출은 수용액상에서 이루어질 수 있으며, 상기 수용액은 아세트나이트릴 용액인 것이 바람직하다.

[0022] 본 발명은 네 번째 과제를 해결하기 위하여, 상기 칼릭스[4]아렌 유도체를 이용하여 플루오르 이온을 선택적으로 검출하는 화학센서를 제공한다.

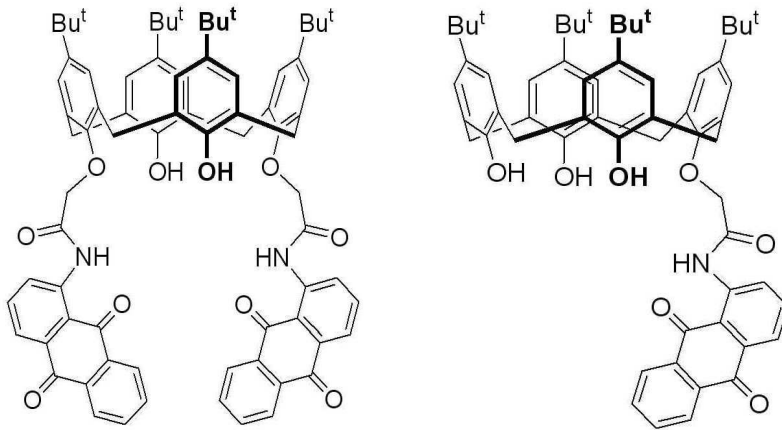
효과

[0023] 본 발명에 의한 화학 센서인 칼릭스[4]아렌 유도체는 플루오르 이온과 착물을 형성했을 때, 현저한 UV-vis 흡광도 및 형광 변화 현상을 보여주기 때문에 플루오르 이온 검출을 위한 고감도 화학센서로 이용할 수 있으며, 특히 수용액에서 이온의 검출 성능이 우수하기 때문에 생물학 또는 환경공학 공정에 쉽게 적용할 수 있어 매우 유용하다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0024] 이하 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

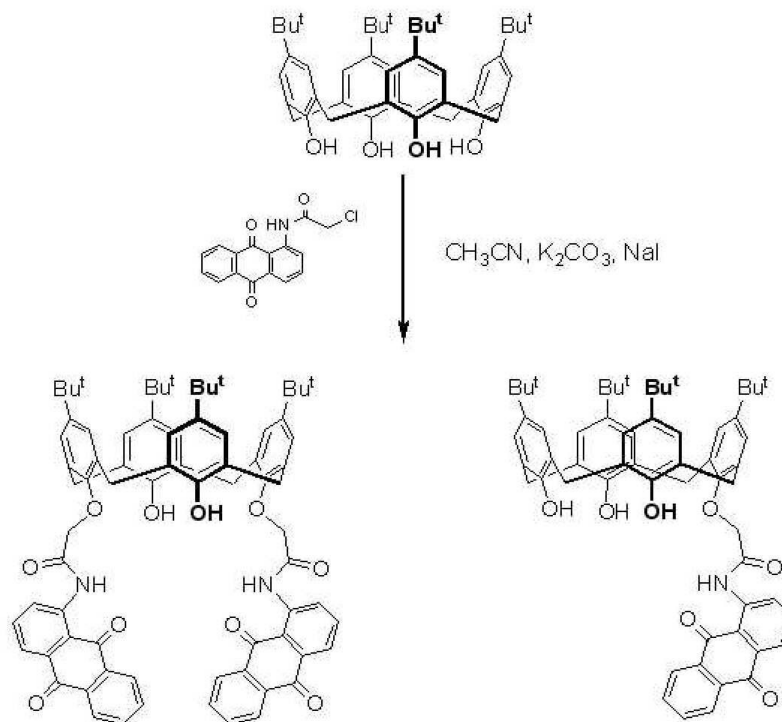
[0025] 본 발명에 따른 플루오르 이온 선택성을 갖는 칼릭스[4]아렌 유도체는 하기 화학식 (1) 또는 (2)로 표시될 수 있으며, 칼릭스[4]아렌을 기본구조로 하여 1,3 위치에 1-아미노안트라퀴논기가 결합된 것이 특징이다.



(1)

(2)

한편 본 발명에 따른 상기 칼릭스[4]아렌 유도체는, p-tert-부틸칼릭스[4]아렌(3)과 1-아미노안트라퀴논(4)의 염화유도체를 반응시켜 제조할 수 있으며, 구체적인 반응식은 다음과 같다.



이하에서 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

실시예 1: 본 발명에 따른 칼릭스[4]아렌 유도체의 합성

본 발명에 따른 상기 칼릭스[4]아렌 유도체는, 상기 반응식 1에 따라 p-tert-부틸칼릭스[4]아렌과 1-아미노안트라퀴논의 염화유도체 2당량을 K₂CO₃ 및 NaI의 존재하에 CH₃CN 중에서 reflux 반응시킴으로써 각 52% 및 23%의 수율로 얻었다.

실험예 1: 화학식 (1)의 화합물의 흡광도 및 형광 분석

- [0034] 상기 화학식 (1)의 화합물의 광물리적 특성은 톨루엔, 아세토니트릴 및 DMSO 등의 여러 가지 용매하에서 UV-vis 및 형광 변화를 관찰하여 수행되었다. 도 1a는 발명에 따른 칼릭스[4]아렌 유도체를 여러 가지 용매 중에서 455nm로 조사했을 때 나타내는 UV-vis 흡광도 그래프이며, 도 1b는 여러 가지 용매 중에서의 본 발명에 따른 칼릭스[4]아렌 유도체의 정상 형광 방출 스펙트럼을 나타내는 그래프이고, 도 1c는 본 발명에 따른 칼릭스[4]아렌 유도체가 톨루엔 용매에서 560nm로 조사했을 때 나타내는 흡광 및 여기 스펙트럼 그래프이다.
- [0035] 도 1a에 따르면 화학식 (1)의 화합물의 흡광스펙트럼은 용매의 극성에 의존하는 것을 알 수 있다. 흡광도 밴드의 최대점은 비극성 톨루엔에서 극성 용매인 DMSO로 변할 때 청색이동(blue shift)되었다. 톨루엔과 아세토니트릴에서, 정상 및 스토크(Stokes) 이동된 호변체(tautomer) 방출은 각각 515 및 560nm에서 나타났다. DMSO는 H⁻ 공여체와 수소결합을 형성하는 것으로 알려져 있으며, 이에 따라 호변체 방출(ESIPT 밴드)은 관찰되지 않았다(도 1b). 이것은 본 발명에 따른 화학식 (1)의 화합물이 ESIPT를 유발시키는 NH기와 1-아미노안트라퀴논의 카르보닐기 사이에 분자내 수소결합을 형성하는 것을 방해하기 때문일 것이다.
- [0036] 본 발명에 따른 화합물의 이와 같은 용매 의존성은 ESIPT가 여기상태에서 인접하는 산소원자로 아미노기(NH)의 수소 전이를 일으킨다는 첫 번째 증거였다. 도 2는 바닥 상태와 여기 상태에서의 본 발명에 따른 칼릭스[4]아렌 유도체의 1-아미노안트라퀴논의 상태를 나타내는 도면이다.
- [0037] 정상 밴드(N)과 ESIPT 밴드(T)와의 차이를 발생시키는 유용한 방법은 여기 스펙트럼이다. 도 1c는 톨루엔 중에서 본 발명에 따른 화학식 (1)의 화합물의 여기 스펙트럼에 있어서, ESIPT 밴드가 원래의 UV 밴드가 406nm에서 기록되었던 사실과 비교할 때 적색 이동되었음(red-shifted)($\Delta\lambda = 24\text{ nm}$)을 보여주는 560nm에서 관찰된다는 것을 보여준다. 이것은 비극성 용매 중에서 본 발명에 따른 화학식 (1)의 화합물이 분자내 ESIPT를 형성한다는 명백한 증거이다. 따라서 흡광도 스펙트럼에 있어서 406과 430nm에 해당하는 화학종이 서로 다르다는 사실은 주목할 만한 가치가 있다는 것을 알 수 있다.
- [0038] 도 3은 본 발명에 따른 화학식 (1)의 화합물의 흡광 스펙트럼은 TBAF를 조금씩 첨가할 경우, CH₃CN 용액 중의 화학식 (1)의 화합물의 스펙트럼 변화를 보여준다. 구체적으로 CH₃CN 중의 TBAF를 점진적으로 첨가하여 0부터 600M까지 증가시켰을 때 화학식 (1)의 화합물(20 M)을 455nm에서 여기시킨 형광 적정 스펙트럼이며, 내부의 그래프는 형광 강도 대 화학식 (1)의 화합물에 대한 F⁻의 비율을 도시한 것이다($\lambda_{\text{em}}=527$).
- [0039] 상기 도면에 의하면 플루오르 이온(F⁻)의 작용에 의해 밴드가 405nm에서 감소함에 따라 510nm를 중심으로 신규한 적색이동된(red-shifted) 흡광 밴드가 증가했다. 510nm에서의 밴드 형성은 화학식 (1)의 화합물의 NH가 탈수소화(deprotonation)되어 감에 따라 발생한 내부전하전이(ICT: Interanl Charge Transfer)에 기인한 것이다. 455nm 여기 상태에서, 플루오르 이온(F⁻)이 존재하는 경우 527nm와 560nm에서 신규 밴드가 방출 스펙트럼에서 나타났다.
- [0040] 플루오르 이온(F⁻)에 대한 화학식 (1)의 화합물의 높은 선택성은 분자내 수소결합, NH ---F⁻ (또는 탈수소화) 형성에 의한 것으로 추정되는데, 구체적으로 1-아미노안트라퀴논을 통해 π -전자의 비편재화(delocalization)를 촉진시키고, 이는 형광이 무색에서 녹색으로 변화하게 하는 π - π transition에 있어 변화를 일으키는 것으로 보인다. (도 4)
- [0041] 도 4는 455nm에서 여기시켰을 때 CH₃CN 중의 TBAF(각 30 당량)의 첨가에 따른 화학식 (1)의 화합물(20 M)의 정상 밴드(N)(블랙 막대)와 호변체 밴드(T)(빛금친 막대)에서의 상대적인 반응성을 보여주며, 도 5는 F⁻ 이온에 의해 유발된 화학식(1)의 화합물에서의 예상 ESIPT 억제 메카니즘이다.
- [0042] 상기 도면에 의하면 560nm에서 호변체 방출 밴드의 약간의 변화는 527nm에서의 정상 방출 밴드의 강한 증가와 함께 수반되며, 이는 ESIPT가 1의 NH기와 반응하는 플루오르 이온(F⁻)의 존재에 의해 억제된다는 것을 보여준다. 플루오르 이온(F⁻)에 의한 ESIPT의 억제는 이미 몇몇 방향족 우레아 유도체의 경우에도 관찰된 바 있다.(Wu, Y.; Peng, X.; Fan, J.; Gao, S.; Tian, M.; Zhao, J.; Sun, S. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 62.)
- [0043] 실험예 2 : 경쟁 이온 존재하에서의 색상, UV-vis 흡광도 및 형광 변화 측정

[0044] 본 발명에 따른 화학식 (1)의 화합물은 CH_3CN 중에 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- 및 OH^- (각각의 테트라부틸암모늄(TBA)염 30당량) 등의 경쟁이온이 존재할 경우에도 F^- -이온에 대해 높은 반응성과 선택성을 보여주었다. 도 6은 CH_3CN 용액 중에서 여러 가지 음이온 (F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- 및 OH^- (각 20 mM)의 TBA염 존재하에 화학식 (1)의 화합물(20 μM)의 UV-vis 스펙트럼(6a)와 형광 스펙트럼(6b)을 나타내는 그래프이다.

[0045] F^- 이온 이외에는 어떤 음이온에 대해서도 가시광선 영역에서 의미 있는 흡광도 변화나 형광 변화를 보여주지 않았으나, F^- -이온에 대해서는 527nm와 560nm에서 방출 피크를 나타냈다. 여러 경쟁 이온들과 플루오르 이온(F^-)에 대해 경쟁 이온이 없이 단일 플루오르 이온(F^-)에 대한 실험 결과와 유사한 흡광도 변화 및 형광 변화를 보여주었다.

[0046] 한편 도 7은 CH_3CN 중에서 여러 가지 음이온 (a) 음이온 없음, (b) F^- , (c) Cl^- , (d) Br^- , (e) I^- , (f) CH_3COO^- , (g) HSO_4^- , (h) H_2PO_4^- 및 (i) OH^- 을 100 당량 첨가하였을 때 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물의 색상 (상부) 및 형광 변화(하부)를 보여주는 사진이다. 상기 사진에서 확인할 수 있는 바와 같이, 색상은 연황색에서 짙은 황색으로 변했으며, 형광도 무색에서 녹색으로 변했다. 이러한 실험 결과는 다른 경쟁이온이 있을 경우에도 본 발명에 따른 화학식 (1)의 화합물이 플루오르 이온(F^-)에 대해 선택성이 높다는 것을 확인시켜 준다.

[0047] 실험예 3: 화학식 (2)의 화합물의 흡광도 및 형광 분석

[0048] 본 발명에 따른 화학식 (2)의 화합물의 UV-vis 및 형광 변화도 화학식 (1)의 화합물의 변화와 비슷한 조건하에서 기록되었다. (도 8) 화학식 (2)의 화합물은 F^- 이온에 대한 선택성이 화학식 (1)의 화합물에 비해 다소 낮게 나타났다. 이는 아미노 NH 기능이 링커로서 2개의 1-아미노안트라퀴논이 이온 선택성을 높이는데 유리하다는 결론을 유추하게 한다. 흥미로운 것은 화학식 (2)의 화합물의 방출 강도는 화학식 (1)의 화합물과 달리 NaOH를 사용하면 증가했다. 이것은 NH의 탈양성자화(deprotonation)에 의한 것일 수 있는데, 화학식 (1)에서는 이러한 현상이 거의 나타나지 않았다.

[0049] 실험예 4: ESIPT-억제 효율성 및 상관계수

[0050] 하기 표 1은 1:1 당량으로 계산된 화학식 (1)의 화합물과 화학식 (2)의 화합물의 ESIPT-억제 효율성 및 상관계수를 요약해서 보여준다.

표 1

compd	$E_{\text{inhibition}}^a (I_N/I_T)$	$K_a (M^{-1})$
화학식 1의 화합물	0.84	-
화학식 1의 화합물 F^-	2.94	279.0
화학식 2의 화합물	0.63	-
화학식 2의 화합물 F^-	1.49	29.2

[0052] I_N : 정상 밴드의 형광 강도 / I_T : 호변체 밴드(455nm에서 여기)의 형광강도

[0053] 실험예 5: ^1H NMR 스펙트럼 측정

[0054] 본 발명자는 ^1H NMR 적정에 의해 바닥상태에서의 1- F^- 의 상호작용을 조사하였다. 도 9는 TBAF의 점진적인 첨가에 따른 CDCl_3 중에서의 화학식 (1)의 화합물(1.0×10^{-2} M)의 부분적인 ^1H NMR (300 MHz) 스펙트럼을 나타낸다. 스펙트럼의 하부영역에서 넓게 나타나던 2개의 OH 및 2개의 NH 양성자 시그널이 F의 첨가에 의해 사라졌음을 확인할 수 있다. 이러한 관찰결과는 1과 F^- 사시의 양성자-전이 상호작용이 아미드 NH기와 관련이 있음을 입증하는 것으로서, 방향족 양성자는 이동되지 않았으며, 이는 안트라퀴논 부분에서 전하가 편재화되지 않았

음을 보여주는 것이다.

[0055] 결론적으로, 본 발명자는 2개의 1-아미노안트라퀴논을 포함하고 있는 p-tert-부틸칼릭스[4]아렌(1)를 CH₃CN 중의 플루오르 이온에 대해 ESIPT 시그널링 메카니즘의 억제에 의해 작동되는 색상 및 형광 선택성을 갖는 화학 센서로서 제시한다. 플루오르 이온의 첨가에 의해 확실한 흡광 및 형광 변화가 육안 또는 광학 기구에 의해 관찰될 수 있다. Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃COO⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ 및 OH⁻와 같은 다른 이온들은 흡광 및 형광 스펙트럼에 있어 어떤 변화를 유발하지 않는 것이 관찰되었다. 중요한 것은, 이와 같은 센서의 제조 가능성이, 그 디자인이 이온의 성질과 연관될 수 있다는 것과, ESIPT를 억제하는 능력이 ESIPT 기반의 화학센서를 보다 정교하게 디자인 할 수 있는 유용한 단서가 된다는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1a는 여러 가지 용매 중에서의 본 발명에 따른 칼릭스[4]아렌 유도체의 455nm UV-vis 흡광도를 나타내는 그래프이다.

[0057] 도 1b는 여러 가지 용매 중에서의 본 발명에 따른 칼릭스[4]아렌 유도체의 정상 형광 방출 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

[0058] 도 1c는 톨루엔에서의 본 발명에 따른 칼릭스[4]아렌 유도체의 560nm 흡광 및 여기 스펙트럼 그래프이다.

[0059] 도 2은 바닥 상태와 여기 상태에서의 본 발명에 따른 칼릭스[4]아렌 유도체의 1-아미노안트라퀴논의 형태를 나타내는 모식도이다.

[0060] 도 3은 CH₃CN 중의 TBAF를 점진적으로 첨가하여 0부터 600M까지 증가시켰을 때 화학식 (1)의 화합물(20 M)의 455nm에서 여기시킨 형광 적정 스펙트럼이다. 내부 그래프는 형광 강도 대 화학식 (1)의 화합물에 대한 F⁻의 비율을 도시한 것이다.(λ_{em}=527)

[0061] 도 4는 455 nm에서 여기시켰을 때 CH₃CN 중의 TBAF(각 30 당량)의 첨가에 따른 화학식 (1)의 화합물(20 M)의 N (블랙 막대)와 T (빛금친 막대)에서의 상대적인 반응성을 보여준다. N과 T는 각각 정상 밴드와 호변체 밴드를 나타낸다.

[0062] 도 5는 F⁻ 이온에 의해 유발된 화학식(1)의 화합물에서의 예상 ESIPT 억제 메카니즘이다.

[0063] 도 6a는 CH₃CN 용액 중에서 여러 가지 음이온 (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃COO⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ 및 OH⁻ (각 20 mM)의 TBA염 존재하에 화학식 (1)의 화합물(20 μM)의 UV-vis 스펙트럼을 나타내는 그래프이고, 6b는 CH₃CN 용액 중에서 여러 가지 음이온 (F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃COO⁻, HSO₄⁻, H₂PO₄⁻ 및 OH⁻ (각 20 mM)의 TBA염 존재하에 화학식 (1)의 화합물(20 μM)의 형광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

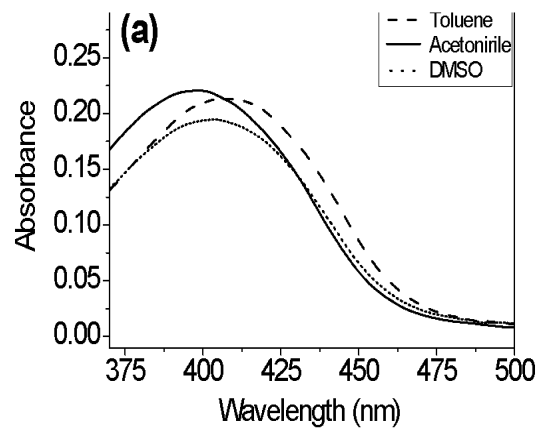
[0064] 도 7은 CH₃CN 중에서 여러 가지 음이온 (a) 음이온 없음, (b) F⁻, (c) Cl⁻, (d) Br⁻, (e) I⁻, (f) CH₃COO⁻, (g) HSO₄⁻, (h) H₂PO₄⁻ 및 (i) OH⁻을 100 당량 첨가하였을 때 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물의 색상 (상부) 및 형광 변화(하부)를 보여주는 사진이다.

[0065] 도 8은 455nm에서 여기시킨 CH₃CN 중에서의 여러 가지 음이온(각 30 당량)의 첨가에 따른 화학식 (1)과 화학식 (2)의 화합물(각 20M)의 527nm에서의 상대적인 반응성을 보여준다.

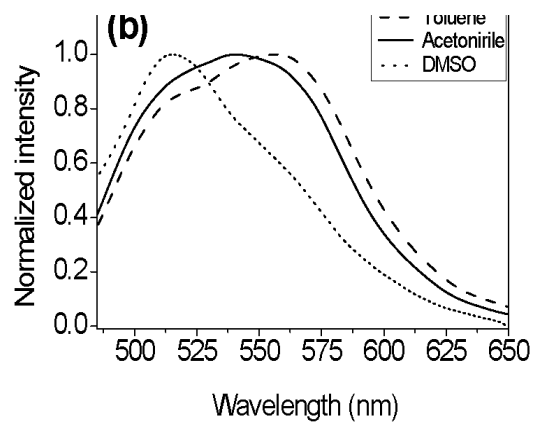
[0066] 도 9는 TBAF의 점진적인 첨가에 따른 CDCl₃ 중에서의 화학식 (1)의 화합물(1.0 x 10⁻² M)의 부분적인 ¹H NMR (300 MHz) 스펙트럼을 나타낸다.

도면

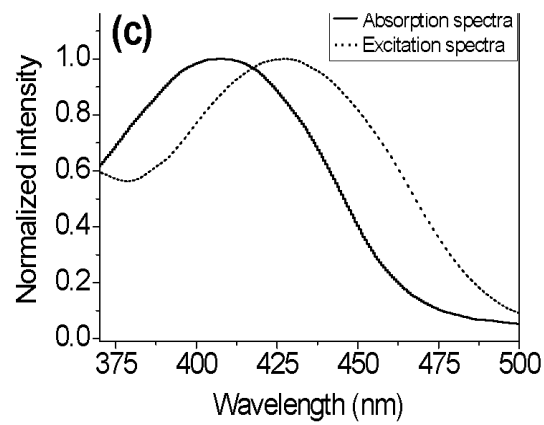
도면1a



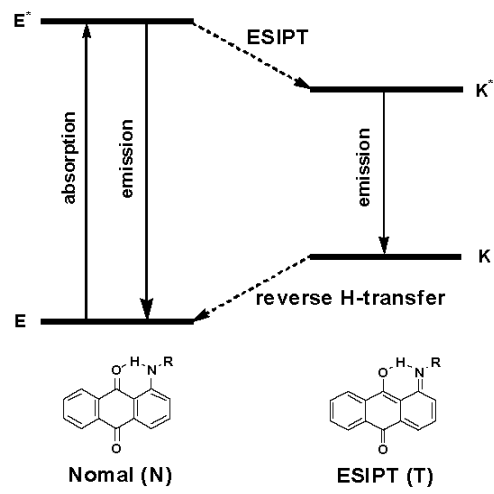
도면1b



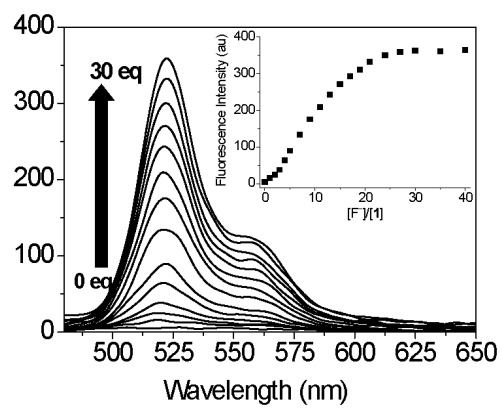
도면1c



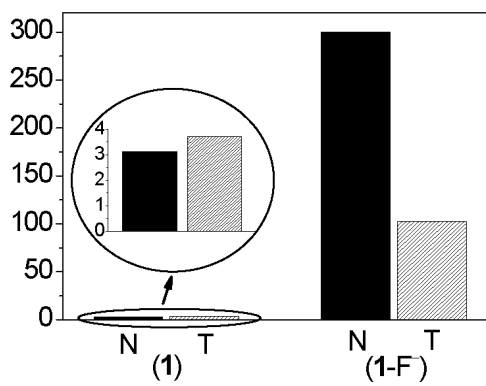
도면2



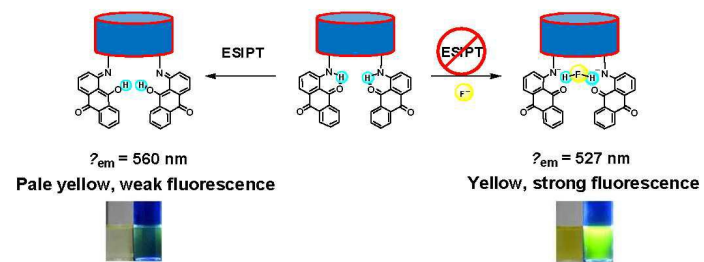
도면3



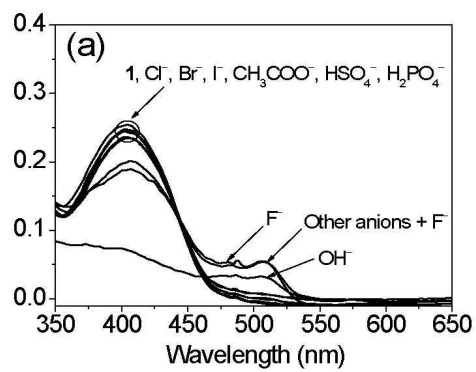
도면4



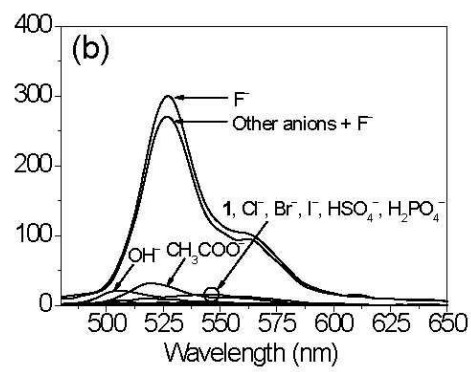
도면5



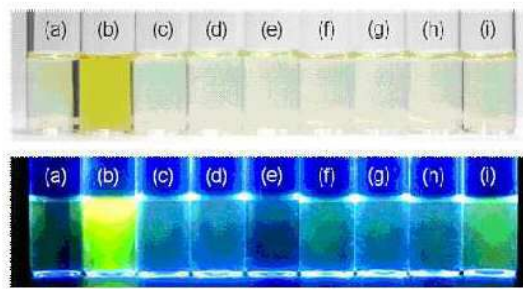
도면6a



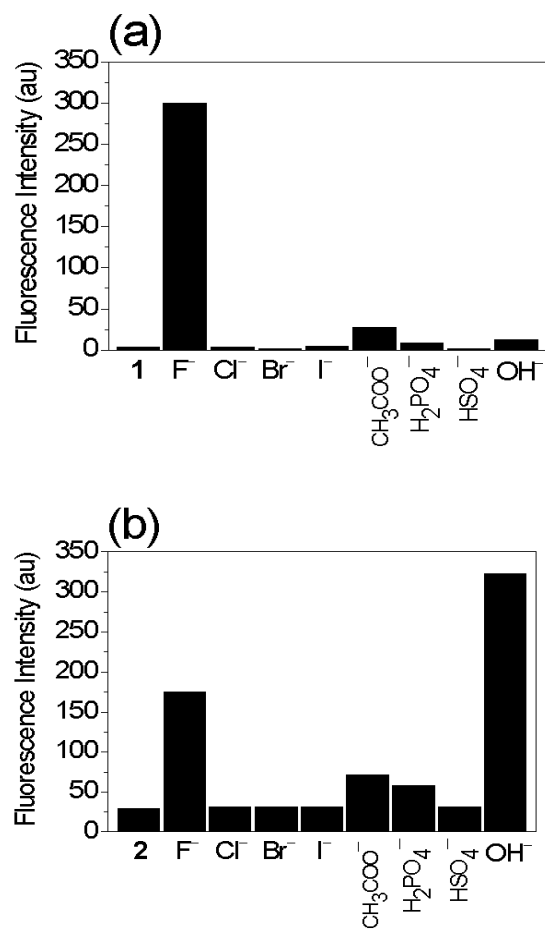
도면6b



도면7



도면8



도면9

