



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년12월23일

(11) 등록번호 10-1475692

(24) 등록일자 2014년12월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 33/00 (2006.01) C07C 211/46 (2006.01)

C07C 15/38 (2006.01) G01N 21/64 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0067833

(22) 출원일자 2013년06월13일

심사청구일자 2013년06월13일

(56) 선행기술조사문헌

비특허1 JOURNAL OF ORGANIC CHEMISTRY 2008*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김종승

경기 성남시 분당구 내정로 152, 130동 2402호 (수내동, 파크타운롯데아파트)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 2 항

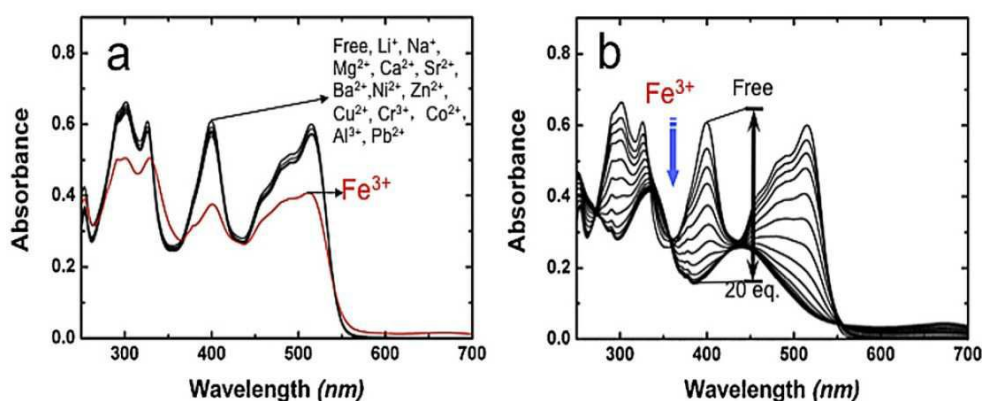
심사관 : 김도현

(54) 발명의 명칭 다중신호 Fe³⁺ 센서

(57) 요약

본 발명은 다양한 금속 이온들 중에서도 특히 Fe³⁺에 대해서 매우 높은 선택성을 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 화학센서에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20120000243

부처명 한국연구재단

연구관리전문기관 연구지원부

연구사업명 (이공)리더연구차지원_창의연구

연구과제명 발광센서 재료 연구단

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

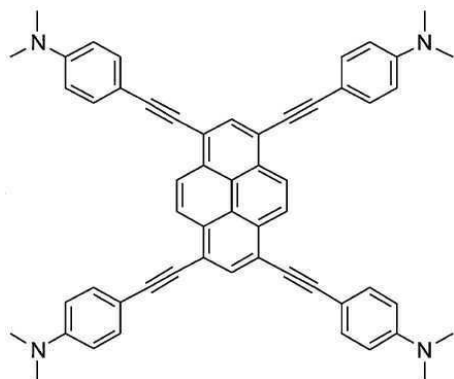
연구기간 2012.03.01 ~ 2013.02.28

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 Fe^{3+} 이온에 선택적인 화학센서:

[화학식 1]



청구항 2

하기 화학식 2의 화합물을 하기 화학식 3의 화합물과 반응시키는 단계를 포함하는 화학식 1로 표시되는 Fe^{3+} 이온에 선택적인 화학센서를 제조하는 방법으로서,

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 반응은 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , PPh_3 , 및 톨루엔을 넣고 70°C 에서 2시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

삭제

명세서

기술분야

[0001]

본 발명은 다양한 금속 이온들 중에서도 특히 Fe^{3+} 에 대해서 매우 높은 선택성을 갖는 알킬닐파이렌 화합물에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 다양한 공여- π -브리지-수용(D- π -A) 시스템은 이것의 독특한 광학전자적 성질로 인하여 최근 많은 연구가 이루어졌다. 십자형 D- π -A 화합물은 말단의 공여 및/또는 수용 부분의 단순 교환으로 인하여 광학전자적 성질의 체계적 조절이 가능하다는 장점이 있다. 이러한 성질은 유기 광 다이오드(OLED), 박막 유기 트랜지스터, 태양전지 및 비선형 옵틱스(NLO)와 같은 다양한 분야에 응용이 가능하며, 산업적으로도 매우 관심이 높은 화합물이다. 이러한 D- π -A 화합물은 기존에는 선형 화합물이 대부분이었으며, 이것이 다양한 금속 이온과 결합하여 형광을 방출하는지에 대한 연구는 거의 이루어지고 있지 않다.

[0003] Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} 등과 같은 금속 양이온들은 생체 내 효소들의 보조인자로서 매우 중요한 역할을 한다. 특히, 철 이온 항상성은 신경 염증 및 알츠하이머 병의 진전 등에 관여하는 중요한 요인이다. 따라서, 생체 내에서 Fe^{3+} 이온의 수준을 정확히 측정할 수 있다면 이러한 질병의 진단 및 치료법 개발에 매우 효과적일 수 있다.

발명의 내용

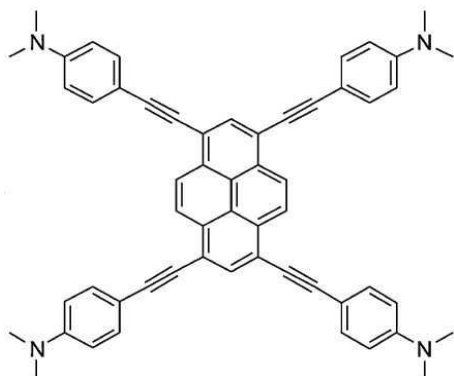
해결하려는 과제

[0004] 전술한 문제점을 인식하여 다른 금속 양이온과는 반응하지 않고, Fe^{3+} 이온에 대해서만 높은 선택성을 가지고 반응하는 센서를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0005] 본 발명의 일 구체예로서, 본 발명은 하기 화학식 1에 의하여 표시되는 알키닐파이렌을 제공한다:

[0006] [화학식 1]



[0007]

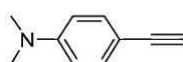
[0008] 본 발명의 다른 구체예로서, 본 발명은 화학식 1의 알키닐파이렌의 제조방법을 제공한다. 구체적으로, 본 발명의 제조방법은 하기 화학식 2의 화합물에 하기 화학식 3의 화합물을 반응시키는 단계를 포함한다.

[0009] [화학식 2]



[0010]

[0011] [화학식 3]



[0012]

[0013] 상기 반응은 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , PPh_3 , 톨루엔을 넣고 70°C 에서 2시간동안 반응시킨다.

발명의 효과

[0014] 본 발명의 화합물이 Fe^{3+} 이온과 결합하는 경우에는 뚜렷한 광학적 변화 및 전기화학적 변화가 수반되므로, Fe^{3+} 이온의 존재 여부 및 그 정도를 손쉽게 파악할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0015] 도 1은 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물에 관한 UV/Vis 스펙트럼이다. 도 1(a)는 Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} 또는 Fe^{3+} (1.00 eq)의 ClO_4^- 염을 첨가한 후의 스펙트럼이고, 도 1(b)는 Fe^{3+} 의 다양한 양(0.25, 0.50, 0.75, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50, 4.00, 4.50, 5.00, 7.50, 10.00, 12.50, 15.00, 17.50 및 20.00 eq)을 첨가한 후의 스펙트럼이다.

도 2는 Fe^{3+} 의 첨가후 화학식 1의 화합물(a) 및 다양한 금속 이온의 첨가후 화학식 1의 화합물(b)의 형광 스펙트럼이다.

도 3은 Fe^{3+} 의 존재(F) 및 부재(F_0)에서 형광 신호의 강도를 측정하여 스텐-볼머 플롯(Stern-Volmer plot)(a) 및 변형된 스텐-볼머 플롯(b)을 나타낸 그래프이다.

도4는 다양한 금속 이온의 첨가 후 화학식 1의 화합물의 산화 및 환원에 관한 CV 그래프(a) 및 ECL 스펙트럼(b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

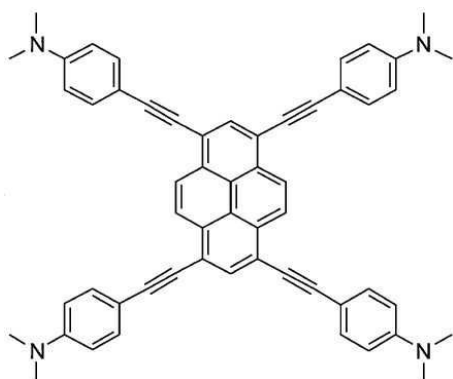
[0016] 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명하고자 한다.

[0017] 본 발명에 따른 화학센서는 중앙에 파이렌-수용체를 가지고 4개의 말단에 DMA-에틸닐 유닛을 보유하는 십자형 구조의 알킬닐 파이렌을 포함하며, 이것은 화학식 1로 표시된다. 본 발명에 따른 화학식 1의 화합물 및 Fe^{3+} 이온의 선택적 복합체 형성에 의하여 Fe^{3+} 에 선택적인 화학센서로 작용할 수 있으며, 이것은 말단 DMA 부분의 N-원자에 Fe^{3+} 이온의 2:1 모드의 배위결합에 의한 것이다.

[0018] 본 발명의 화학식 1의 화합물과 Fe^{3+} 이온의 복합체 형성은 다중 분석 툴로서 이용가능하다. 십자형-D- π -A 유기 화합물은 말단 부분이 공여체 및/또는 수용체를 교환함으로써 구조적으로 조절될 수 있기 때문에, 본 발명에 따른 화합물은 다양한 금속 이온에 대한 화학센서로 작용할 수 있다.

[0019] 구체적으로, 본 발명에 따른 일 구체예로서, 본 발명은 화학식 1의 화합물을 제공한다:

[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] 본 발명의 다른 구체예로서, 본 발명은 화학식 1의 알킬닐파이렌의 제조방법을 제공한다. 본 발명은 하기 화학

식 2의 화합물에 하기 화학식 3의 화합물을 반응시키는 단계를 포함한다.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 반응은 $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$, CuI , PPh_3 , 톨루엔을 넣고 70°C 에서 2시간동안 반응시킨다.

실시예 1

화학식1의 화합물의 제조

테트라브로모페렌 (10 g, 19.5 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (100 mg, 0.142 mmol), CuI (27 mg, 0.142 mmol), PPh_3 (75 mg, 0.284 mmol), 및 4-에티닐-N,N-디메틸아닐린 (1 g, 6.94 mmol)을 아르곤 분위기 하에서 트리에틸아민 (200 ml) 및 톨루엔 (350 ml)의 탈기체 용액에 가하였다. 그 결과 혼합물을 100°C 에서 2시간 동안 교반하였다. 진공 하에서 용매를 제거함으로써 화학식 1의 화합물을 수득하였다. 그리고 컬럼 크로마토그래피에 의해서 순수하게 정제하였다. (실리카 겔, 헥산/디클로로메탄, 7/3, v/v).

시료 준비

모든 시약 및 금속 이온 화합물, 예컨대 Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} 및 Fe^{3+} 이온의 퍼클로레이트 염은 Aldrich에서 구입하여 사용하였다. 모든 시약은 분석용 등급이었다.

실시예 2

스펙트럼 측정

흡수 스펙트럼은 휴렛-팩커드 8453 다이오드 어레이 분광계에서 CH_2Cl_2 중 화학식 1의 화합물의 용액 20 μM 로 측정하였다. 광발광 스펙트럼은 히타치 F-7000 형광 분광계에서 1 cm 표준 석영 셀로 다양한 용매에서 3 μM 용액 조건으로 각각 측정하였다.

실시예 3

전기화학 및 ECL 측정

모든 전기화학 실험은 일반 3차원 셀을 사용하여 전기화학계측장비(모델 440, CH Instruments)를 이용하였다. Pt 디스크(2mm 직경) 작동 전극을 0.05 μM 알루미늄(Buehler)로 켈트에서 다듬고, 물로 린스한 후 5분간 무수에 탄올로 초음파처리하였다. 그리고 실험하기 전에 N_2 가스 플로우로 건조시켰다. Pt 와이어 및 Ag 와이어를 카운터 전극, quasi-레퍼런스 전극으로 각각 사용하였다. 모든 전위는 내부 표준으로서 페로센의 추가에 의하여 측정하였다. 3개의 전극-셀은 ECL 측정을 위하여 모노크로메이터의 슬릿과 연결되었다. 모든 ECL 데이터는 0.1s의 펄스 폭을 갖는 화학식 1의 화합물의 산화 및 환원에 대한 피크 전하 사이에서 작동 전극의 전위를 펄싱함으로써 수집되었다.

분석결과

[0037]

(1) 광학 센서로서의 성질

[0038]

도 1(a)에서는 특정이온에 대한 화학식 1의 화합물의 선택적 결합 성질을 보여준다. 살펴보면, 화학식 1의 화합물에 관한 UV/Vis 스펙트럼을 Li^+ , Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} 및 Fe^{3+} 의 존재 또는 부재하에서 측정된 것이다. Fe^{3+} 를 추가하면, 흡수 피크가 상당히 감소한 반면, 다른 금속 이온의 첨가시에는 특이적 변화를 관찰할 수 없었다. Fe^{2+} 및 Fe^{3+} 의 첨가에 따라 흡수 피크의 감소를 관찰할 수 있었다. Fe^{3+} 의 양이 증가함에 따라 화학식 1의 화합물의 흡수는 점차 감소하고, 흡수 피크는 7.50 eq의 Fe^{3+} 이상 첨가하면 포화에 도달하였다(도 1b).

[0039]

도 2에서 볼 수 있는 바와 같이, Fe^{3+} 에 대한 선택적 결합이 금속이온의 존재 및 부재의 경우 모두에서 화학식 1의 화합물의 형광 모드로 인하여 증명된다. 화학식 1의 화합물은 Fe^{3+} 의 순차적 증가에 따라 효과적으로 켜졌다. 다른 금속 이온에 의하여 상당한 변화를 관찰하지는 못했다. 화학식 1의 화합물의 선택적 켜짐은 또한 말단 DMA 부분의 N-이온에 배위된 실용적인 Fe^+ 를 시사하는 것이다. 이것은 도너 사이트로 작용한다.

[0040]

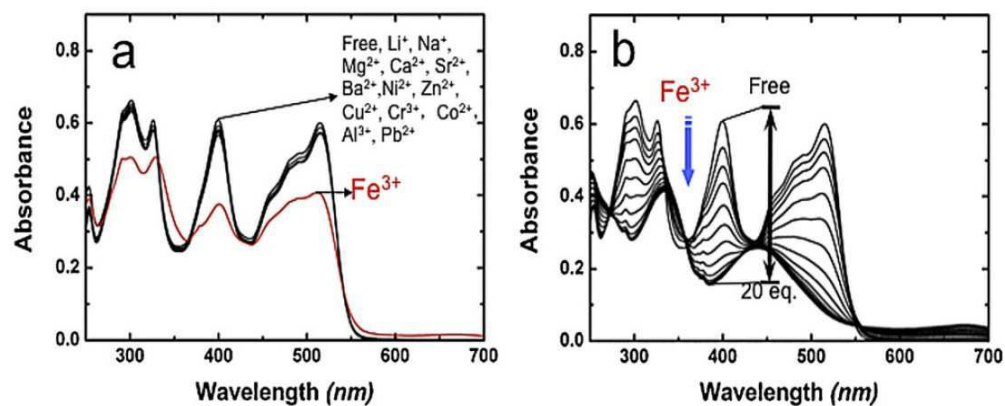
도 3은 Fe^{3+} 의 존재(F) 및 부재(F_0)에서 형광 신호의 강도를 측정하여 스텐-볼머 플롯(Stern-Volmer plot)(a) 및 변형된 스텐-볼머 플롯(b)을 나타낸 그래프이다. 도 3의 그래프는 본 발명의 화합물이 센서로써 Fe^{3+} 정확한 농도까지 알게 해주는 능력이 있음을 보여준다. 형광의 세기는 소광 시키는 특정물질의 농도에 따라 선형으로 감소하는데 이것을 식으로 정리한 것이다. F_0 은 소광시키는 물질 (Quencher)가 없을 때의 형광 세기이고 F 는 quencher의 특정 농도에서의 형광세기를 나타낸다. Fe^{3+} 를 결정하기 위해, Fe^{3+} 농도를 적정에 따라 변환 F_0/F 를 나타낸 표를 얻었다. 하지만 이 곡선은 선형의 스텐 볼머 공식과는 벗어난 곡선의 함수를 그렸다. 소광되는 기작이 정적(static) 소광과 동적(dynamic) 소광 중 한 종류에서만 나타날 때 F_0/F 의 값이 소광시키는 물질 (quencher)의 농도에 따라 선형으로 나타낸다. 하지만 이 형광체와 Fe^{3+} 의 반응은 두 가지 다 일어나므로 Fe^{3+} 에서 측정되는 것은 변형된 스텐 볼머 식(SternVolmer equation)으로 적용시켰다. 이렇게 하면 Fe^{3+} 농도를 쉽게 알아낼 수 있다.

[0041]

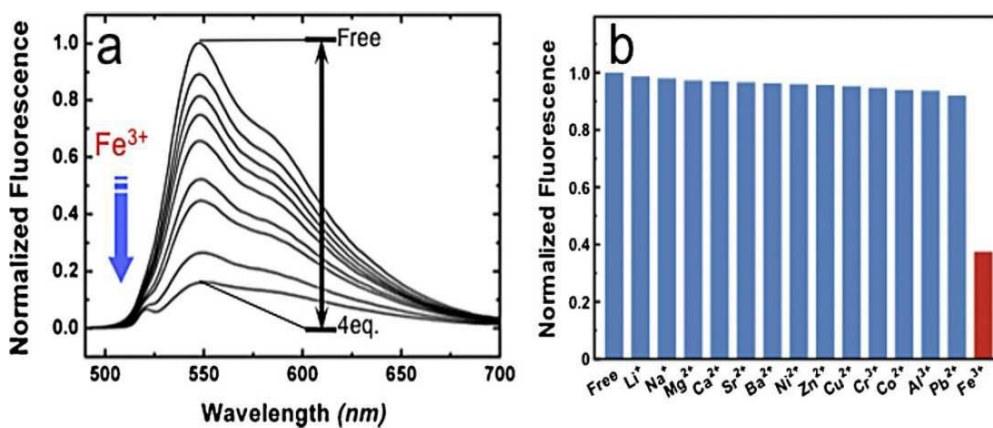
도 4는 화학식 1의 화합물이 Fe^{3+} 의 첨가로 인하여 나타내는 전기화학적 성질에 대한 선택적 변화를 보여준다. 도 4a는 Fe^{3+} 이외에 알칼리금속, 알칼리토금속 및 실용 전이금속이온을 각각 대표하는 Li^+ , Mg^{2+} 및 Na^+ 과 같은 다양한 금속 이온의 존재시 나타나는 시클릭 볼탐모그램(Cyclic voltammograms, CVs)을 나타낸다. Fe^{3+} 를 화학식 1의 화합물의 용액에 첨가하는 경우에, 산화 피크 전류가 화학식 1의 화합물의 Fe^{3+} 없는 용액에서 얻은 피크의 22%정도 감소하였고, 산화 피크 전위는 거의 변하지 않았다(20 mV 이하의 차이 관찰). 다른 금속 이온의 경우에, 산화 피크 전류는 거의 변화하지 않았다. 도 4b는 화학식 1의 화합물에 다양한 금속 이온(Ni , Li^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+})을 추가한 후 측정된 ECL 스펙트럼이다.

도면

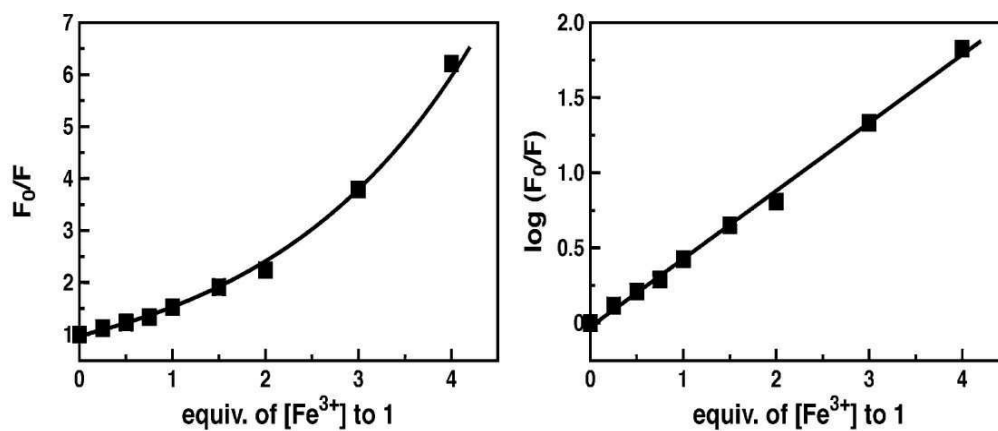
도면1



도면2



도면3



도면4

