



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0049994  
(43) 공개일자 2010년05월13일

(51) Int. Cl.

C07D 491/10 (2006.01) C07D 491/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0109065

(22) 출원일자 2008년11월04일

심사청구일자 2008년11월04일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

한국원자력연구원

대전 유성구 덕진동 150-1

(72) 발명자

김중승

경기도 성남시 분당구 수내동 파크타운롯데아파트  
130-2402

김현정

경기도 화성시 동탄면 반송리 시범한빛마을금호어  
울림아파트 242동 304호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

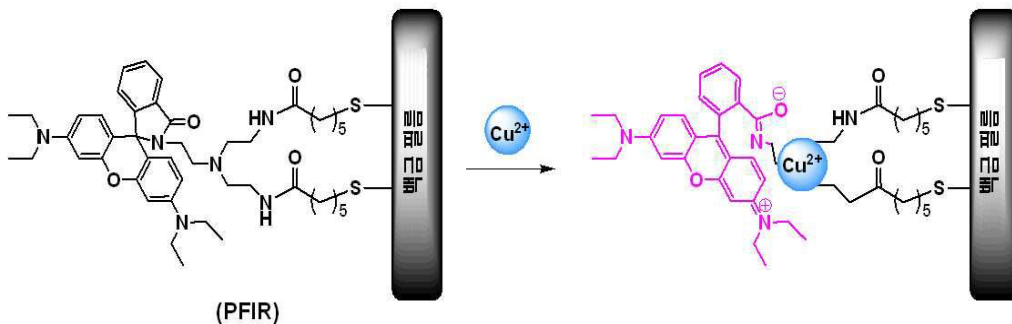
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 구리 이온 선택성을 갖는 로다민 유도체, 이를 이용한 구리이온 검출 방법 및 화학센서

### (57) 요약

본 발명은 구리 이온 선택성을 갖는 로다민 유도체, 그 제조 방법, 이를 이용한 구리 이온 검출 방법 및 화학센서에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 다른 금속 양이온이 혼재할 경우에도 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )을 효과적으로 검출할 수 있는 로다민 유도체와 그 제조 방법 및 수용액과 유기 용매 양쪽 모두에서 구리 이온을 선택적으로 검출할 수 있도록 백금 필름상에 고정시킨 로다민 유도체(PFIR)와 상기 PFIR을 이용한 구리 이온 검출 방법 및 화학센서에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**김하석**

서울특별시 광진구 광장동 위커힐아파트 51-302

**김양래**

서울특별시 관악구 신림9동 서울대학교 자연대 화  
학부 503동 407호

**이일희**

대전광역시 동구 용전동 한숲아파트 104동 1104호

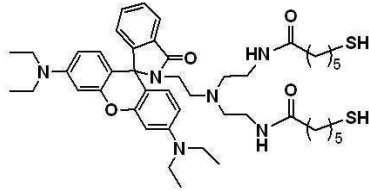
**김광욱**

대전광역시 유성구 어은동 한빛아파트 107-803

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

구리( $\text{Cu}^{2+}$ ) 이온 선택성을 갖는 하기 화학식 (1)로 표시되는 로다민(Rhodamine) 유도체:



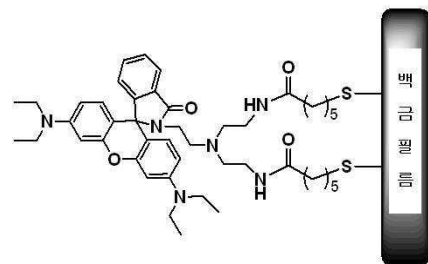
(1)

### 청구항 2

제 1항에 있어서, 상기 로다민 유도체는 구리 이온 검출을 위해 백금 필름상에 고정된 것을 특징으로 하는 로다민 유도체.

### 청구항 3

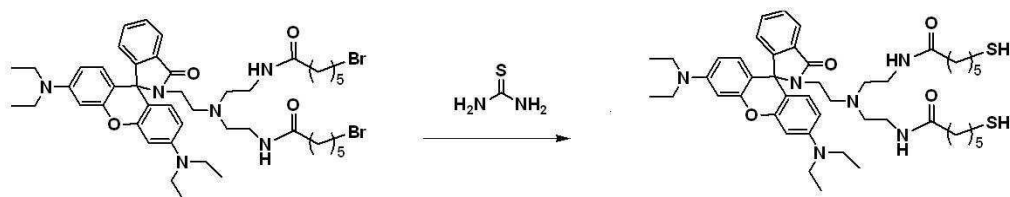
제 2항에 있어서, 상기 로다민 유도체는 하기와 같은 구조로 백금 필름상에 고정된 것을 특징으로 하는 로다민 유도체:



### 청구항 4

하기 반응식 1에 따라 제 1항의 로다민 유도체(1)를 제조하는 방법:

(반응식 1)



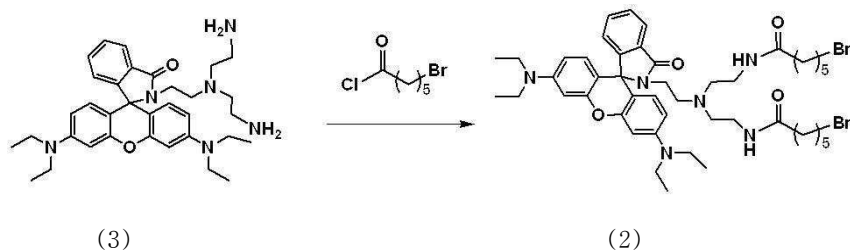
(2)

(1)

### 청구항 5

제 4항에 있어서, 상기 화학식 (2)의 화합물은 하기 반응식 2에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 로다민 유도체(1)를 제조하는 방법:

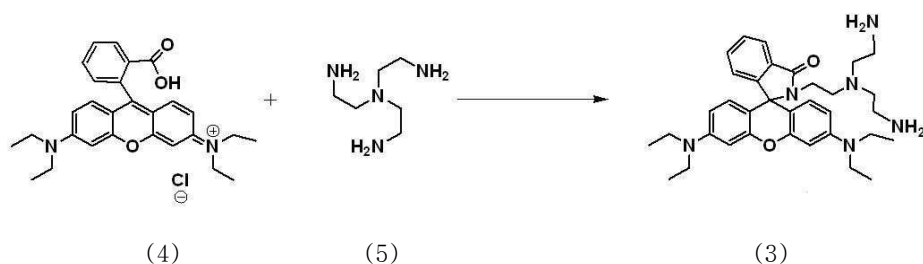
(반응식 2)



#### 청구항 6

제 5항에 있어서, 상기 화학식 (3)의 화합물은 하기 반응식 3에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 로다민 유도체(1)를 제조하는 방법:

(반응식 3)



#### 청구항 7

제 1항 또는 제 2항에 따른 로다민 유도체를 이용하여 구리 이온을 검출하는 방법.

#### 청구항 8

제 7항에 있어서, 상기 이온 검출은 UV/Vis 흡광도 또는 형광 변화를 측정하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 구리 이온을 검출하는 방법.

#### 청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 UV/Vis 흡광도 또는 형광 변화는 구리 이온의 결합에 의해 상기 로다민 유도체 중의 스파이로락탐 고리가 열리는 현상에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 구리 이온을 검출하는 방법.

#### 청구항 10

제 7항에 있어서, 상기 구리 이온 검출에 사용되는 제 2항에 따른 백금에 고정된 로다민 유도체는 염기에 의해 재생되어 구리 이온 검출을 위해 재사용가능한 것을 특징으로 하는 구리 이온을 검출하는 방법.

#### 청구항 11

제 10항에 있어서, 상기 염기는 NaOH인 것을 특징으로 하는 구리 이온을 검출하는 방법.

#### 청구항 12

제 7항에 있어서, 상기 이온 검출은 유기 용매 또는 수용액 중에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 구리 이온을 검출하는 방법.

#### 청구항 13

제 12항에 있어서, 상기 검출 가능한 구리 이온의 농도는  $10^{-5}$  M 이상인 것을 특징으로 하는 구리 이온을 검출하는 방법.

#### 청구항 14

제 1항 또는 제2항에 따른 로다민 유도체를 이용하여 구리 이온을 선택적으로 검출하는 화학센서.

## 명세서

### 발명의 상세한 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 구리 이온 선택성을 갖는 로다민 유도체, 그 제조 방법, 이를 이용한 구리 이온 검출 방법 및 화학 센서에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 다른 금속 양이온이 혼재할 경우에도 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )을 효과적으로 검출할 수 있는 로다민 유도체와 그 제조 방법 및 수용액과 유기 용매 양쪽 모두에서 구리 이온을 선택적으로 검출할 수 있도록 백금 필름상에 고정시킨 로다민 유도체(PFIR)와 상기 PFIR을 이용한 구리 이온 검출 방법 및 화학 센서에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 최근 화학, 생명공학 및 환경공학적인 공정에서의 중요성으로 인해 중금속 이온을 선택적으로 검출하는 방법에 대한 관심이 고조되고 있다. 이 중에서 구리는 철의 흡수 및 산화와 환원에서부터 촉매 작용에 이르기까지 다양한 기능을 갖는 생체에 필수적인 구성요소이지만, 잘 조절이 되지 않으면, 멘케스병, 윌슨병, 알츠하이머 등과 같은 신경퇴행성 질환과 관련된 장애 및 산화성 스트레스를 유발할 수 있어 문제가 된다.

[0003] 따라서 지금까지 구리 이온을 검출하기 위해 다양한 화학센서가 개발되어 왔다. 화학센서는 동시신호 변환성이 있으면서, 분석 대상과 가역적으로 착물을 형성하는 비생물적 유래를 갖는 분자로서 정의된다. 최근 여러 종류의 센서 중에서, 형광화학센서가 가장 가능성 있는 센서로 주목받고 있다. 형광 센서는 측정이 간단하고 선택성과 감응성이 높으며, 응답시간이 빠르기 때문에 실시간 모니터링이 가능한 여러 가지 장점이 있기 때문에 형광 화학센서로 사용하기 위한 신규 물질의 개발을 위해 수많은 연구가 진행되고 있다.

[0004] 통상 형광분자검출기는 크게 두 가지 방식으로 개발된다. 먼저 내적(intrinsic) 화학센서는 분석 대상의 결합 부분에 구조적으로 혼입되어 분석 대상의 방출 특성에 대한 영향력을 극대화하는 것이다. 반면 외적(Extrinsic) 화학센서는 플루오로포어와 수용체가 공유결합적으로 결합되어 있는 것이 특징이다.

[0005] 현재까지 개발된 대부분의 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ ) 검출용 형광화학센서는 구리 이온이 에너지/전달 또는 스핀-오비탈 결합을 방해함으로써 유발되는 형광 소멸 반응을 이용한 "턴-오프" 방식으로 작동된다. 또한 이러한 대부분의 센서들은 수용매 또는 유기 용매 중에서 사용될 수 있는 형광 프로브의 개발에 초점이 맞춰져왔으며, 표면상에서 구리 이온을 검출할 수 있는 화학센서에 대한 연구는 많이 이루어지지 않았다.

[0006] 한편 로다민(Rhodamine) 유도체는 형광 양자 효율이 높으며, 가시광선 영역으로까지 확장될 수 있을 정도로 흡수 및 방출 파장이 길고, 흡광 계수도 크기 때문에 예를 들어, 단분자 검출, 형광 표지 및 염료 레이저 등의 여러 과학기술 분야에 적용되고 있는 잘 알려진 형광 프로브이다. 검출용 프로브는 장파장 방출인 것이 선호되는 데, 이는 통상 백그라운드의 형광 효과를 피할 수 있기 때문이다.

[0007] 또한 최근 많은 연구에 사용되고 있는 자기조립단분자막(SAM: self-assembled monolayers)은 단분자층과 용액의 인터페이스에서 분자 인식이 가능하다는 사실을 잘 보여주고 있다. 특히 SAM은 빠른 응답시간, 합성의 용이성과 재생성, 단일방향성을 갖는 응답표면 및 수용체에 대한 분석 대상의 최소 흡착시간 등 많은 장점이 있다. SAM을 이용하는 표면화학센서는 실시간 모니터링이 가능하기 때문에 실제 제품 적용과 관련해서 용액 상태에서 사용되는 형광 프로브보다 더 실용적이며, OFF 및 ON 상태 사이의 가역적인 형광 스위치 기능도 표면에서 더 용이하게 진행될 수 있다. 이러한 장점을 고려하여, 본 발명자는 광학적으로 투과성이 있는 초박막 백금 필름상에 턴-온(turn-on) 방식의 내적 형광스위치로서 로다민 유도체의 자기조립단분자막(SAM)을 개발하게 되었다.

[0008] 한편 국내등록특허 제10-690199호(2007. 2. 27 등록)에는 구리 이온 선택성을 갖는 플루오레세인 유도체 및 이를 이용한 구리 이온 검출 방법이 개시되어 있는데, 구리 이온과 강하게 결합하는 플루오레세인 유도체를 이용하여, 생체 내에서 트랜스페린 단백질 또는 아밀로이드 단백질의 양이 증가함에 따라 형광이 증가하는 현상을 이용하여 구리 이온을 검출하는 것이 특징이다.

[0009] 그러나 그동안 개발되었던 구리를 검출하기 위한 형광화학센서는 수용액 또는 유기 용매 중 어느 한 종류의 매질에서만 검출이 가능하고, 응답시간이나 감도도 좋지 않았기 때문에 실제 산업에 적용하기에는 적합하지 않았

다. 따라서 수용액과 유기 용매 양쪽 모두에서 성능이 우수하고, 다른 금속 양이온이 혼재할 경우에도 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )을 효과적으로 검출할 수 있는 화학센서의 개발이 요구되어 왔다.

## 발명의 내용

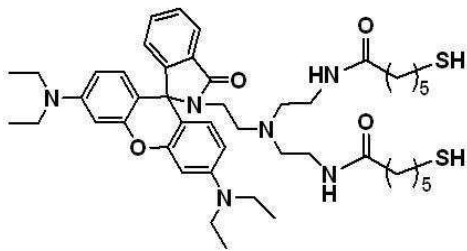
### 해결 하고자하는 과제

- [0010] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 여러 가지 금속 양이온이 혼재할 경우에도 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )만을 효과적으로 검출할 수 있으며, 수용액과 유기 용매 양쪽 모두에서 구리 이온을 선택적으로 검출할 로다민 유도체를 제공하는 데 있다.
- [0011] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 구리 이온 검출용 로다민 유도체의 제조 방법을 제공하는 데 있다.
- [0012] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기 로다민 유도체를 이용하여 구리 이온을 검출하는 방법을 제공하는 데 있다.
- [0013] 본 발명이 해결하고자 하는 네 번째 과제는 상기 로다민 유도체를 이용하여 구리 이온 검출하기 위한 화학센서를 제공하는 데 있다.

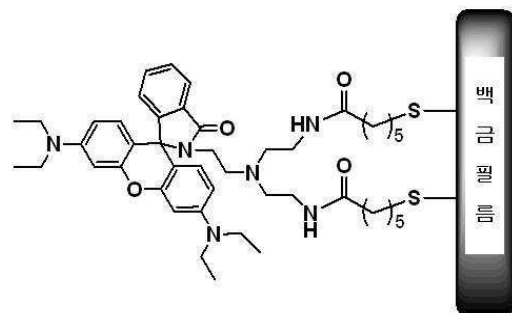
### 과제 해결수단

- [0014] 상기 첫 번째 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 구리( $\text{Cu}^{2+}$ ) 이온 선택성을 갖는 하기 화학식 (1)로 표시되는 로다민(Rhodamine) 유도체를 제공한다.

### 화학식 1

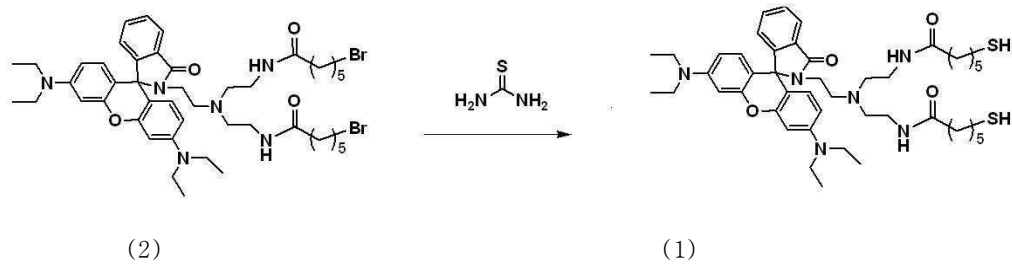


- [0015]
- [0016] 본 발명의 바람직한 실시예에 의하면, 상기 로다민 유도체는 구리 이온 검출을 위해 백금 필름상에 고정될 수 있으며, 그 구조는 하기와 같다.



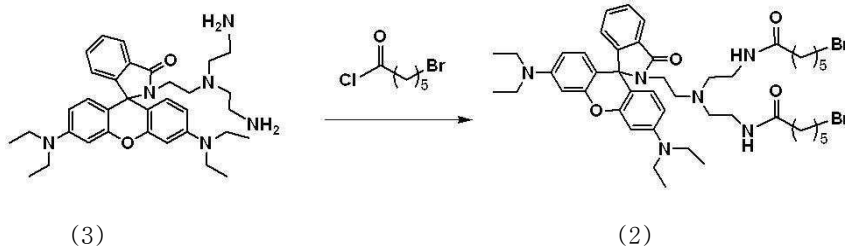
- [0017]
- [0018] 상기 두 번째 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 반응식 1에 따라 상기 로다민 유도체(화학식 1)를 제조하는 방법을 제공한다.

### 반응식 1



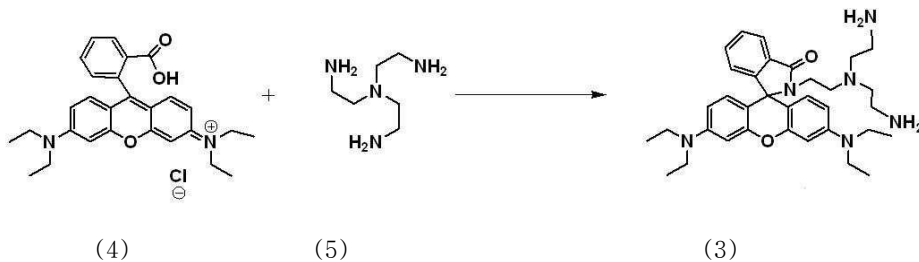
본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 화학식 (2)의 화합물은 하기 반응식 2에 따라 제조될 수 있다.

### 반응식 2



본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 화학식 (3)의 화합물은 하기 반응식 3에 따라 제조될 수 있다.

### 반응식 3



또한 본 발명은 세 번째 과제를 해결하기 위하여 상기 화학식 (1)의 로다민 유도체 또는 백금 필름상에 고정된 로다민 유도체(PFIR: Platinum Film-Immobilized Rhodamine)를 이용하여 구리 이온을 검출하는 방법을 제공한다.

본 발명의 일 실시예에 의하면, 상기 구리 이온 검출은 UV/vis 흡광도 또는 형광 변화를 측정하여 이루어질 수 있으며, 구체적으로 상기 UV/vis 흡광도 또는 형광 변화는 구리 이온이 상기 로다민 유도체와 결합할 때 상기 로다민 유도체 중의 스파이로락탐 고리가 열리는 구조적 변화에 의해 유발될 수 있다.

본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 구리 이온 검출에 사용되는 제 2항에 따른 백금에 고정된 로다민 유도체는 염기에 의해 재생되어 구리 이온 검출을 위해 재사용될 수 있으며, 재생에 사용되는 염기는 NaOH인 것이 바람직하다.

본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 구리 이온 검출은 유기 용매 또는 수용액 중에서 이루어질 수 있으며, 상기 검출 가능한 구리 이온의 농도는  $10^{-5}$  M 이상이 바람직하다.

또한 본 발명은 네 번째 과제를 해결하기 위하여 상기 화학식 (1)의 로다민 유도체 또는 백금 필름상에 고정된 로다민 유도체(PFIR)를 이용하여 구리 이온을 검출하는 화학센서를 제공한다.

### 효 과

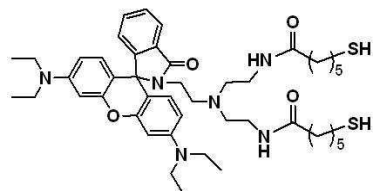
본 발명에 따른 로다민 유도체는 구리 이온에 대한 선택성이 우수하여 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )과 착물을 형성했을 때 현저한 UV/vis 흡광도 및 형광 변화를 보여주기 때문에, 구리 이온을 검출하기 위한 고감도 화학센서로 이용할 수

있으며, 특히 상기 로다민 유도체를 백금 필름에 고정시킨 PFIR(Platinum Film-immobilized rhodamine)은 유기 용매는 물론 수용액에서도 구리 이온의 검출 성능이 우수하기 때문에 실제 산업 공정에 쉽게 적용할 수 있고, 여러 가지 다른 금속 양이온이 함께 존재하는 경우에도 구리( $\text{Cu}^{2+}$ ) 이온을 효과적으로 검출할 수 있어 더욱 유용하다.

### 발명의 실시를 위한 구체적인 내용

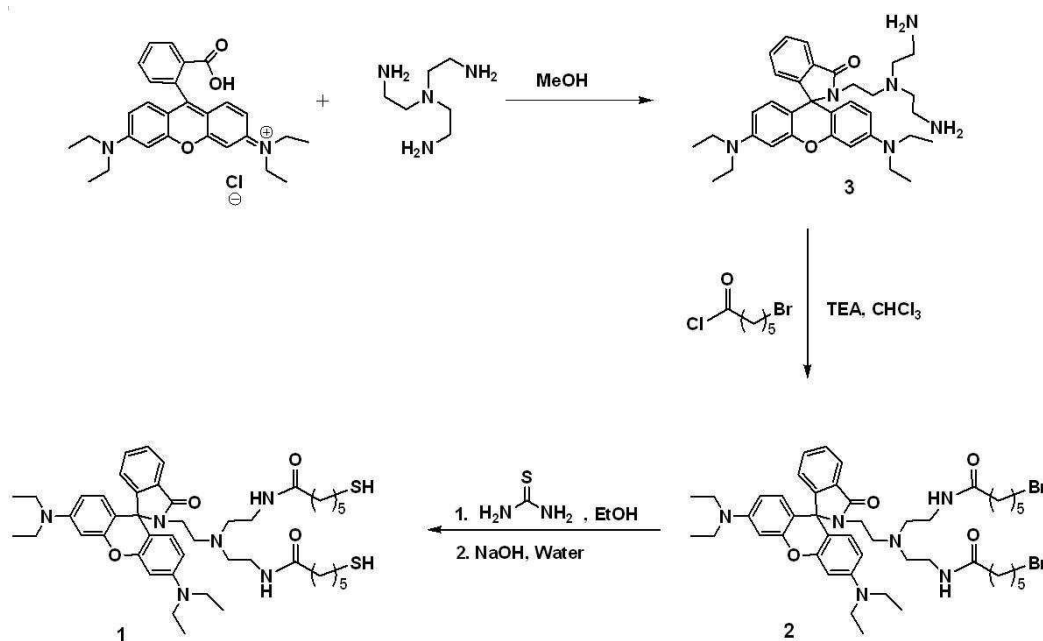
이하에서 도면을 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다.

본 발명에 따라 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )에 대해 선택성을 갖는 로다민 유도체는 하기 화학식 (1)로 표시된다.



(1)

본 발명에 따른 상기 로다민 유도체를 제조하기 위한 구체적인 반응 과정을 전체적으로 예시하면 다음과 같다.



본 발명의 로다민 유도체는 구리 이온이 로다민 유도체와 결합할 때 상기 로다민 유도체 중의 스파이로락탐 고리가 열리는 구조적 변화에 기초하여 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )에 대해 선택적인 화학센서로 작용할 수 있다. 도 1에는 본 발명에 따른 로다민 유도체가 구리와 착물을 형성하면서 스파이로락탐의 고리가 열리는 메커니즘을 예시적으로 보여주고 있다.

그러나 상기 화학식 1의 로다민 유도체 그 자체는 수용성 매질에서는 과량의 구리 이온이 존재하는 경우에도 큰 형광 변화를 나타내지 못했다. 이에 따라 본 발명자는 물을 포함하는 수용액에서도 구리 이온검출이 가능한 화학센서로서 백금 필름상에 고정시킨 로다민 유도체(PFIR: Platinum film-immobilized rhodamine)를 발명했다. 상기 화학식 1의 로다민 유도체(화학식 1)는 오직 유기 매질에서만 구리 이온을 검출할 수 있는데 비해, PFIR은 유기 매질 및 수용액의 양쪽 모두에서 고감도로 구리 이온을 검출할 수 있으므로, PFIR 기반의 화학센서가 단순한 용액 기반의 화학센서에 비해 적용가능성이 더 높다는 것을 알 수 있다.

본 발명에서 보여지는 형광 변화는 표면상이라는 특정조건 때문에 유발되는 것으로서, 표면상에서의 분자의 상호작용은 종종 용액 중에서는 현저히 다른 차이를 보여준다고 알려져 있다. 본 발명에 따른 표면 화학센서는

수용체-플루오로포어의 분자내 결합을 이용한 것일 뿐만 아니라, 표면 화학의 특성상 감도가 향상될 수 있다는 사실을 고려하여 개발된 것이다.

[0042] 본 발명에 따른 백금 필름상에 고정된 로다민 유도체(PFIR)는 수용액 중에서도 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )에 의한 로다민 유도체 중의 고리 열림 현상을 유발할 수 있도록 고안된 것이다. 도 1은 백금 필름상에 고정된 로다민 유도체의 구조를 예시적으로 보여준다.

[0043] PFIR은 또한 수용성 및 유기성 매질 양쪽 모두에서 가역적이고, 선택성과 감응성이 높은 흡광도 및 형광 변화를 보여주었다. 구체적으로 상기 로다민 유도체의 스카이로락탐 형태는 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )이 첨가되면, 스카이로락탐(OFF) 상태에서 고리가 열린 아미드(ON) 상태로 변하기 때문에 색상 및 형광 프로브가 될 수 있다.

[0044] 본 발명자는 본 발명에 따른 로다민 유도체를 고정하기 위한 자기조립단분자막(SAM)으로서 백금 기재 이외에 금과 유리를 이용한 실험을 수행하였으나, 이들 물질이 화학센서로 사용하는데 있어 심각한 문제가 있다는 사실을 발견하였다. 먼저 금은 그 자체의 표면에 의해 형광을 매우 크게 감소시키기 때문에, 금으로 된 필름 상에서는 강한 소광 효과로 인해 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )에 대한 형광 이미지가 일정하지 않아 재현성이 없었다. 또한 유리의 경우에는 특정 아미노기를 캡핑(capping)해야 할 필요성이 있는데, 이와 같이 만들어진 SAM은 그 표면 결합이 사실상 공유결합적이고 비가역적이기 때문에 엄밀히 말해서 자기조립단분자막으로 보기 어렵고, 층 자체가 파괴될 가능성도 있어 화학센서로 적용하기 어려웠다. 이에 따라 본 발명자들은 백금 기재를 SAM으로 이용하였다.

[0045] 금으로 된 기체가 최대 600nm에서 최대 플라스마 흡광 밴드를 나타내는 반면, 백금 기재에서는 약 260nm의 UV 영역에서 최대 플라스마 흡광 밴드가 나타났다. 이러한 백금 기체의 플라스마 흡광 밴드는 화학식 (1)의 로다민 유도체의 UV-vis 흡광 스펙트럼과 겹치지 않아 기체로 사용하기에 적절하다.

[0046] 한편 본 발명에 사용되는 유리판상의 초박막 백금 필름(두께 10nm)은 아르곤 스퍼터링에 의해 제조되었다. 본 발명자들은 pH<5에서 프로토네이션에 의해 로다민 유도체의 스카이로락탐의 고리가 열릴 뿐만 아니라, 세정 과정에서 사용되는 피라냐(piranha) 용액과 같은 강한 산성 잔류물들이 백금 필름상에서 상당한 백그라운드 형광을 나타낼 수 있다는 사실을 알아냈다. 따라서 유리판을 절단한 후에는, 백금 필름을 수소 플라스마 방식으로 세정했으며, 그 다음에 본 발명에 따른 로다민 유도체(화학식 1)의 단분자층을 백금 필름상에 형성하였다.

[0047] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명하지만, 본 발명이 이에 의해 제한되는 것은 아니다.

#### [0048] 실시예 1: 화학식 (2)의 화합물의 합성

[0049] 본 발명에 따른 구리 이온 검출용 로다민 유도체(화학식 1)을 제조하기 위한 전구체로서 다음과 같이 화학식 (2)의 화합물을 제조하였다.

[0050] 50 mL의  $\text{CHCl}_3$  중의 화학식 (3)의 화합물 0.50g(0.87mmol)과 6-브로모헥사노일 클로라이드 0.275mL(1.74mmol)의 혼합물에 트리에틸아민(0.54mL, 3.8mmol)을 첨가하였다. 반응혼합물을 2일 동안 교반한 후, 진공하에서 용매를 제거한 다음, 얻어진 고체를  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  100mL에 용해시켰다. 그 후 유기층을 물로 3회 세척하였다. 황산마그네슘( $\text{MgSO}_4$ )하에서 유기층을 건조시킨 후 진공하에서 증발시켜 갈색 고체형태로 화학식 (2)의 화합물 0.75g(92%)를 얻었다. 생성된 화합물의 녹는점(MP)은 135 내지 137°C였으며, IR,  $^1\text{H}$ -NMR, 및 FAB MS 데이터는 다음과 같았다.

[0051] IR (KBr pellet,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3293(N-H), 1659(C=O), 1515(C=C), 561( $-\text{CH}_2\text{Br}$ );  $^1\text{H}$  NMR (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\odot$ 7.66 (s, 1 H,  $\text{Ar}_{\text{Rho}}\text{H}$ ), 7.29 (s, 2 H,  $\text{Ar}_{\text{Rho}}\text{H}$ ), 6.94 (s, 1 H,  $\text{Ar}_{\text{Rho}}\text{H}$ ), 6.17-6.06 (d, 6 H,  $\text{Ar}_{\text{Rho}}\text{H}$ ,  $J = 12.1$  Hz), 3.94-3.83 (m, 4 H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.22-3.11 (m, 8 H,  $-\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ; 4 H,  $\text{NHC(O)CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.94 (br s, 6 H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 2.13-2.05 (m, 6 H,  $\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{N}$ ), 1.87 (s, 4 H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.71-1.64 (t, 4 H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $J = 6.89$  Hz), 1.45-1.42 (t, 4 H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ,  $J = 6.79$  Hz), 1.29-1.26 (m, 4 H,  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.06-0.91 (m, 12 H,  $-\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 50 MHz): 172.8, 168.3, 153.3, 152.3, 148.5, 132.5, 131.0, 128.2, 128.0,

123.8, 122.2, 108.0, 104.7, 97.3, 65.8, 59.9, 52.8, 44.0, 35.5, 33.3, 32.2, 28.4, 27.6, 24.6, 20.6, 13.8, 12.1 ppm. FAB MS  $m/z$  ( $M^+$ ) calcd 570.37, found 571.00.

[0052] 실시예 2: 화학식 (1)의 로다민 유도체의 합성

[0053] 본 발명에 따른 구리 이온 검출용 로다민 유도체(화학식 1)를 다음과 같이 합성하였다.

[0054] 에탄올 중의 티오우레아(0.1g, 1.04mmol) 용액에 실시예 1에서 합성된 화학식 (2)의 화합물(0.5g, 0.52mmol)을 적가한 후, 5시간 동안 혼류시키고, 상온에서 냉각했다. 물 10mL 중의 NaOH(0.2g, 5.2mmol) 용액을 반응혼합물에 적가하여 pH를 11로 맞추었다. 반응혼합물을 밤새 환류시키면서 가열한 후, 냉각수를 첨가하여 냉각시켰다. 마지막으로 묽은 염산과 클로로포름으로 생성물을 추출하여 황색 고체 상태로 화학식 1의 화합물(0.4g, 88%)을 얻었다. 생성된 화합물의 녹는점(MP)은 125 내지 128℃였으며, IR,  $^1H$ -NMR, 및 FAB MS 데이터는 다음과 같았다.

[0055] IR (KBr pellet,  $cm^{-1}$ ): 3294(N-H), 2575(S-H), 1655(C=O), 1513(C=C);  $^1H$  NMR (200 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$ 7.86 (s, 1 H,  $Ar_{Rho}H$ ), 7.52 (m, 2 H,  $Ar_{Rho}H$ ), 7.12 (s, 1 H,  $Ar_{Rho}H$ ), 6.37-6.32 (d, 6 H,  $Ar_{Rho}H$ ,  $J = 10.3$  Hz), 3.35-3.11 (m, 8 H,  $-NCH_2CH_3$ ), 3.14 (br s, 6 H,  $NHCH_2CH_2N$ ), 2.76-2.62 (m, 4 H,  $CH_2CH_2SH$ ), 2.36-2.42 (m, 6 H,  $NHCH_2CH_2N$ ; 4 H,  $-CH_2CH_2CH_2-$ ), 1.99 (br s, 8 H,  $-CH_2CH_2CH_2-$ ), 1.42 (br s, 4 H,  $-CH_2CH_2CH_2-$ ), 1.19-1.31 (t, 12 H,  $-NCH_2CH_3$ ,  $J = 6.29$  Hz).  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ , 50 MHz): 173.2, 168.6, 153.6, 148.8, 132.8, 131.3, 128.6, 128.1, 126.2, 108.3, 105.2, 97.6, 78.4, 48.1, 45.8, 44.3, 38.7, 36.7, 36.0, 29.0, 28.7, 28.3, 25.5, 12.5 ppm. FAB MS  $m/z$  ( $M^+$ ) calcd 830.46, found 831.00.

[0056] 실시예 3: 백금 필름상에 고정된 로다민 유도체(PFIR)의 제조

[0057] 3:1 비의 황산과 과산화수소(30%)로 이루어진 피라냐(piranha) 세정액으로 유리판을 세척한 후, 아르곤 스퍼터링 방식으로 유리판 위에 초박막 백금 필름을 도포했다(두께: 10nm, 속도: 0.1nm/s). 그 후 통상의 에셔(ash)를 이용하여 수소 플라즈마 방식으로 세척했다(플라즈마-피니쉬 V15-G, 전압: 100W,  $O_2$  기체 유속: 300sccm, 시간: 600초). 그 다음 절단기를 이용하여 상기 백금 필름이 도포된 유리판을 0.5 x 0.5cm 크기로 잘랐다. 상기 세척된 기재를 티올-작용기를 갖는 화학식 (1)의 로다민 유도체 0.5mM 용액(메탄올 용매)에 18시간 동안 담그는 과정을 통해 자기립단분자막(SAM: self-assembled monolayers)을 제조했다. 상기 용액 중에서 백금 필름상에 고정된 로다민 유도체(PFIR)를 꺼낸 다음, 메탄올을 이용하여 과량의 화학식 (1)의 로다민 유도체를 제거하고, 질소로 건조시켰다.

[0058] 시험예 1: 로다민 유도체(1)의 UV/vis 흡광도 및 형광 측정

[0059] 도 2은 백금필름을 사용하지 않은 경우로서, 유기 용매 중의  $Cu^{2+}$  이온의 적정에 따른 화학식 1의 화합물의 흡광 및 형광 변화를 상세히 보여준다. 50  $\mu M$ 의 화학식 (1)의 화합물의 UV-vis 스펙트럼으로부터 구리 이온( $Cu^{2+}$ )이 존재할 때 553nm를 중심으로 하는 새로운 흡광 밴드가 명확히 관찰되었다. 이와는 대조적으로, 다른 양이온이 존재할 경우에는 스펙트럼에 변화가 없었다.

[0060] 또한 형광 스펙트럼도 UV-vis 스펙트럼과 일관성이 있는 유사한 결과를 보여주었다. 구리 이온( $Cu^{2+}$ ) 이외의 다른 이온들은 어떠한 형광 증가도 유발하지 않는 반면, 구리 이온( $Cu^{2+}$ )을 첨가한 경우에는 573nm에서 형광이 강화되는 결과를 나타냈다. UV-vis와 형광 스펙트럼은 화학식 (1)의 화합물이 유기 용매 중에서 다른 경쟁적 양이온이 존재하는 경우에도 구리 이온( $Cu^{2+}$ )에 대해 선택성과 감응성이 탁월하다는 사실을 보여준다.

[0061] 한편 본 발명자는  $H_2O/MeOH$  (1:9 v/v) 수용액 중에서의 화학식 (1)의 로다민 유도체와 구리 이온( $Cu^{2+}$ )의 결합에 따른 형광 증가 현상을 시험하였다. 그러나 도 3의 그래프에서 확인할 수 있는 바와 같이, 물을 단 10%라도 포

함하는 유기 용액과 물의 혼합 용액 즉, 수용액에서는 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )이 과량 존재하는 경우에도 흡광도나 형광의 변화가 관찰되지 않았다. 또한 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ ) 이외에 시험된 어떤 금속 이온에 대해서도 흡광도나 형광 변화가 관찰되지 않았다.

[0062] 그 이유는 화학식 (1)의 로다민 유도체 중의 티올기가 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )과 스파이로락탐 부위와의 착물 형성을 방해하기 때문인 것으로 생각된다. 구체적으로 용액 중의 물의 함량을 증가시킬수록 고리-열림 반응율이 낮아지는 것으로 볼 때, 수용액에서의 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )의 강한 수화력으로 인해 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )과 수용체 사이의 상호작용이 약화되기 때문이라고 추정할 수 있을 것이다.

[0063] 시험예 2: 백금에 고정된 로다민 유도체(PFIR)의 UV/vis 흡광도 및 형광 측정

[0064] 실시예 3에서 제조된 상기 PFIR 기재를 금속 이온을 포함하는 각 용액에 30분간 담갔다. 방출 증가가 최대화시키기 위해서 메탄올 중의 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )을 첨가한 후 30분간 반응시켰다.

[0065] 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )의 농도는  $10^{-5}$  내지  $10^{-2}$  M로 시험했으며, 다른 금속 이온의 농도는  $10^{-2}$  M로 설정했다. 용매는 물과 메탄올을 각각 사용했으며, 메탄올과 물로 3회 세척한 후, PFIR을 질소하에서 건조시켰다. 분자 스위치 특성을 확인하기 위해 PFIR을 0.5 M NaOH에 30분 동안 담갔다. 형광 이미지는 공초점 레이저 스캐닝 현미경(Bio-Rad Radiance 2000 confocal and multi-photon system)으로 측정했으며, 공초점 여기 파장은 488nm의 아르곤 이온 레이저를 이용했고, 스캐닝 범위는 60x60mm이었다.

[0066] 상기 공초점 레이저 스캐닝 현미경을 사용하여 488nm의 여기 파장에서 얻어진 형광 이미지는 도 4에 나타나있다. 도 4에 따르면 본 발명에 따른 PFIR을 이용할 경우 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )의 농도가 약  $10^{-5}$  M인 경우까지 검출할 수 있다는 것을 보여준다.

[0067] 특히 본 발명에 따른 PFIR에서 기재로 사용된 백금 필름은 가시광선 영역에서 광학적으로 투과성이(투과율 약 0.70) 있기 때문에,  $10^{-2}$  M 이상의 고농도 구리 이온( $\text{Cu}^{2+}$ )의 경우에는 PFIR의 색상 변화(colorimetric response)를 육안으로도 검출할 수 있어 매우 유용하다. 도 4은 이러한 색상 변화를 나타내는 사진으로서, 구리 이온의 농도에 따라 색상이 무색에서 핑크색으로 변하는 것을 보여준다.

[0068] 한편 도 1에서 확인할 수 있는 바와 같이, 스파이로락탐(OFF)와 고리-열림 아미드(ON) 사이의 전환은 가역적으로 조절될 수 있다. PFIR의 가역적 형광 스위치 여부를 실험한 결과, PFIR을 0.5M의 NaOH로 린스할 경우 표면이 완전히 재생되어 고리 열림 아미드 상태에서 스파이로락탐 형태로 돌아간다는 것이 확인되었다. 본 실험에 의하면, PFIR은 구리 이온 검출을 위한 분자 스위치로서의 특성을 잃지 않고 3회 재사용될 수 있었다.

[0069] 도 5 및 도 6은 메탄올 중의  $10^{-2}$  M의  $\text{CuCl}_2$ 에 30분간, 그리고 연속적으로 0.5M의 NaOH 수용액에 30분간 노출시켰을 때 PFIR 필름의 형광 스위치를 보여주는 형광 이미지 및 그래프이다.

[0070] 도 7은 메탄올 중의 여러 금속 이온에 대한 PFIR의 형광 반응을 나타내는 그래프이다. 금속 이온들의 농도는  $10^{-3}$  M였으며, 상기 그래프에 의하면 구리 이온의 형광 강도가 현저하게 높아 구리 이온 선택성이 탁월하다는 사실을 확인할 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0071] 도 1은 본 발명에 따른 백금필름상에 고정된 로다민 유도체(PFIR)가 구리 이온과 결합하는 경우 로다민 유도체 중의 스파이로락탐 고리가 열리는 메커니즘을 보여주는 예시도이다.

[0072] 도 2는 메탄올 중에 구리 이온을 첨가했을 때, 본 발명에 따른 로다민 유도체의 흡광도 적정 스펙트럼과 형광 적정 스펙트럼 결과를 나타낸 그래프이다.

[0073] 도 3은 구리 이온과 여러 금속 이온이 함께 존재할 경우, 본 발명에 따른 로다민 유도체의 흡광도 및 형광 스펙트럼 결과를 나타낸 그래프이다.

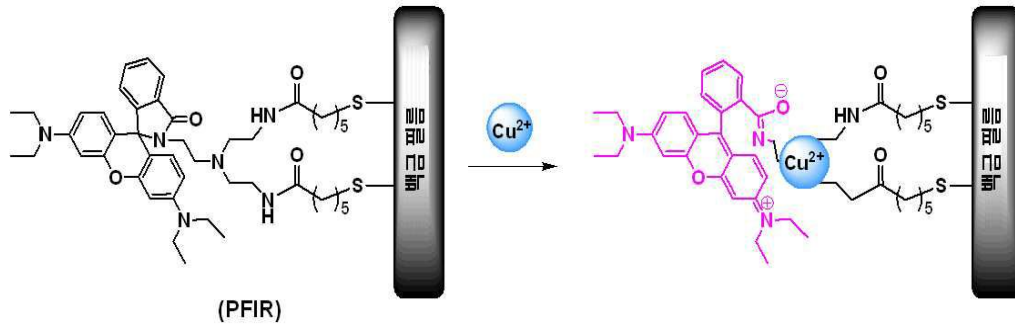
[0074] 도 4는 메탄올(a)와 물(b) 중에 구리 이온이 존재하는 경우의 형광 이미지 사진이다.

[0075] 도 5 및 6은 메탄올 중의  $10^{-2}$  M의  $\text{CuCl}_2$ 과 NaOH 0.5M 수용액을 30분간 연속적으로 노출시킨 경우 PFIR의 형광 스 위치 현상을 보여주는 형광 이미지 및 그래프이다.

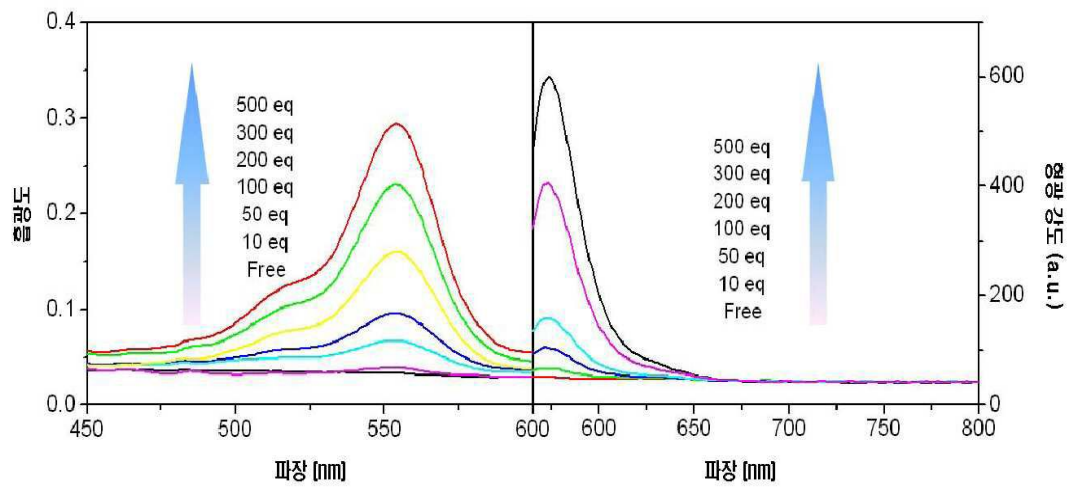
[0076] 도 7은 메탄올 중의 여러 금속 이온( $10^{-3}$  M)에 대한 PFIR의 형광 반응성을 보여주는 그래프이다.

## 도면

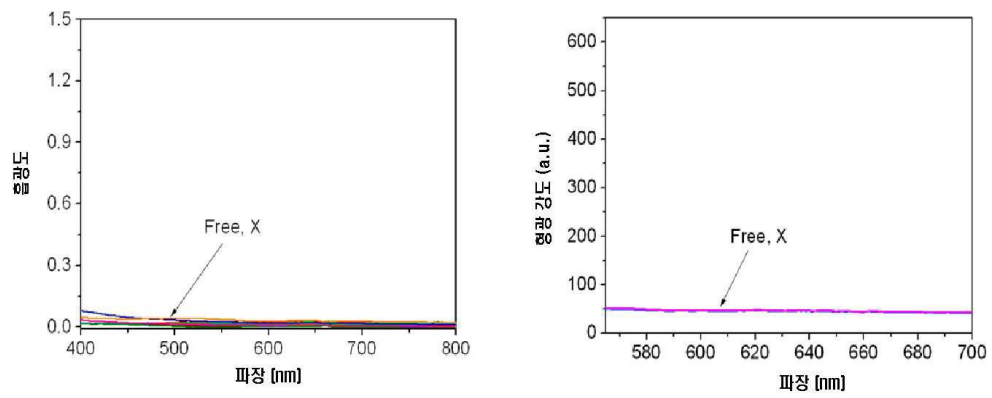
도면1



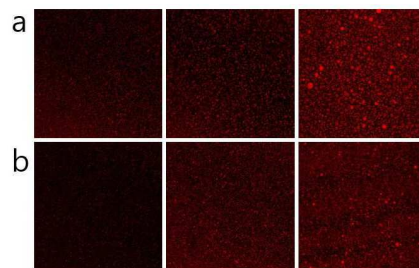
도면2



도면3



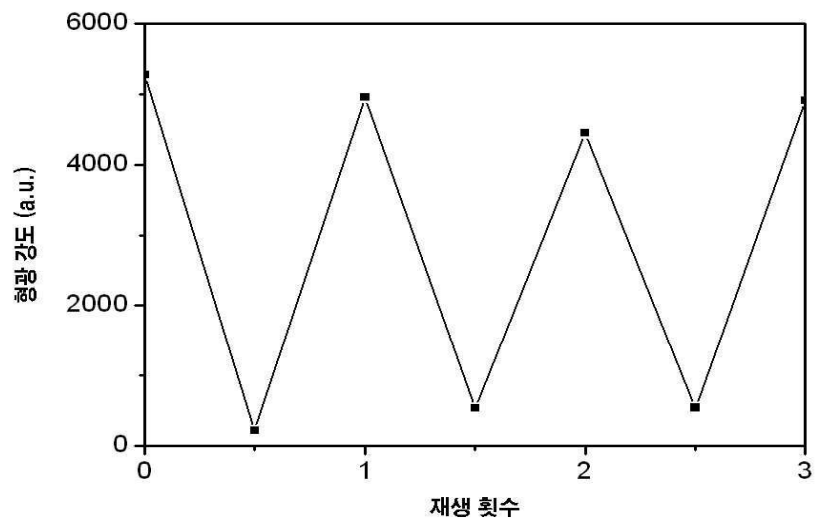
도면4



도면5



도면6



도면7

