



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년08월26일
 (11) 등록번호 10-1432851
 (24) 등록일자 2014년08월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 323/52 (2006.01) *G01N 33/68* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2009-7012680
 (22) 출원일자(국제) 2007년12월04일
 심사청구일자 2012년10월25일
 (85) 번역문제출일자 2009년06월18일
 (65) 공개번호 10-2009-0090350
 (43) 공개일자 2009년08월25일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2007/086339
 (87) 국제공개번호 WO 2008/140599
 국제공개일자 2008년11월20일
 (30) 우선권주장
 11/856,140 2007년09월17일 미국(US)
 60/871,256 2006년12월21일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US4035316 A
 US20050106709 A1
 ORGANIC LETTERS, vol. 7, no.4, 17 FEB 2005,
 pp 597-600
 KR1020090091344 A
 전체 청구항 수 : 총 2 항

(73) 특허권자
쓰리엠 이노베이티브 프로퍼티즈 컴파니
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 피.오.박스 33427 쓰리엠 센터
 (72) 발명자
벤슨, 칼 이.
 미국 55116 미네소타주 세인트 폴 하이랜드 파크 웨이 2186
레이, 찰스 엠.
 미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
김영, 양영준

심사관 : 신귀임

(54) 발명의 명칭 **아민 포획을 위한 표면-결합된 플루오르화 에스테르**

(57) 요약

기체에 아미노-함유 물질을 고정하는 방법이 개시된다. 본 방법은 두 반응성 기인 기재 반응성 기와 플루오로알콕시카르보닐기를 가진 결합 화합물을 제공하는 것을 포함한다. 본 방법은 결합 화합물의 기재 반응성 기를 기재 표면 상의 상보성 작용기와 반응시켜 기재-부착된 결합 기를 만드는 것을 추가로 포함한다. 기재-부착된 결합 기는 아미노-함유 물질과 반응하여 아미노-함유 물질을 기재에 연결하는 고정화 기를 형성할 수 있는 플루오로알콕시카르보닐기를 갖는다.

(72) 발명자

무어, 조지 지. 아이.

미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

샤, 라홀 알.

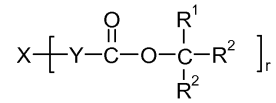
미국 55133-3427 미네소타주 세인트 폴 포스트 오피스 박스 33427 쓰리엠 센터

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 I:

[화학식 I]



(여기서,

X는 카르복시, 할로카르보닐, 할로카르보닐옥시, 시아노, 하이드록시, 메르캅토, 아이소시아나토, 할로실릴, 알콕시실릴, 아실옥시실릴, 아지도, 아지리디닐, 할로알킬, 3차 아미노, 다이설파이드, 알킬 다이설파이드, 벤조트라이아졸릴, 포스포노, 포스포로아미도, 포스파토, 또는 에틸렌계 불포화 기로부터 선택되는 기재-반응성 작용기이며;

Y는 (a) 단일 결합 또는 (b) 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아틸렌, 또는 그 조합을 포함하며 선택적으로 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, 옥시, $-\text{NR}^3-$, 또는 그 조합을 추가로 포함하는 2가 기이고;

R^1 은 수소, 플루오로, 알킬, 또는 저급 플루오로알킬로부터 선택되며;

R^2 는 저급 플루오로알킬이고;

R^3 은 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이며;

r은 X가 1가 기일 때는 1이고 X가 2가 기일 때는 2임)의 결합(tethering) 화합물(화학식 I의 결합 화합물은 비치환되거나 할로, 알킬, 알콕시, 또는 그 조합으로 치환됨)을 선택하는 단계;

결합 화합물의 X 기와 반응할 수 있는 상보성 작용기를 가진 기재를 제공하는 단계;

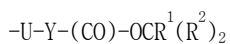
X 기를 기재 상의 상보성 작용기와 반응시켜 이온 결합, 공유 결합, 또는 그 조합을 형성하여 기재-부착된 결합기를 만드는 단계; 및

아미노-함유 물질을 기재-부착된 결합 기의 플루오로알콕시카르보닐기와 반응시켜 아미노-함유 물질을 기재에 연결하는 고정화 기를 형성하는 단계를 포함하는, 아미노-함유 물질을 기재에 고정하는 방법.

청구항 2

(a) 플루오로알콕시카르보닐기를 함유하는 하기 화학식 IV:

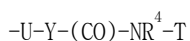
[화학식 IV]



의 부착된 결합 기, 및

(b) 하기 화학식 V:

[화학식 V]



의 부착된 고정화 기 [여기서,

U는 기재-반응성 작용기 X와 기재 표면 상의 상보성 기 G의 반응 생성물 (여기서, X는 카르복시, 할로카르보닐, 할로카르보닐옥시, 시아노, 하이드록시, 메르캅토, 아이소시아나토, 할로실릴, 알콕시실릴, 아실옥시실릴, 아지도, 아지리디닐, 할로알킬, 3차 아미노, 다이설파이드, 알킬 다이설파이드, 벤조트라이아졸릴, 포스포노, 포스포로아미도, 포스파토, 또는 에틸렌계 불포화 기로부터 선택됨)이며;

Y는 단일 결합, 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 또는 그 조합을 포함하며 선택적으로 카르보닐, 카르보닐 옥시, 카르보닐이미노, 옥시, $-NR^3-$, 또는 그 조합을 추가로 포함하는 2가 기이고;

R^1 은 수소, 플루오로, 알킬, 또는 저급 플루오로알킬로부터 선택되며;

R^2 는 저급 플루오로알킬이고;

R^3 은 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이며;

T는 아미노기 $-NHR^4$ 가 없는 화학식 T- NHR^4 의 1차 또는 2차 아미노-함유 물질의 잔기이고;

R^4 는 수소, 알킬, 또는 T 기에 연결된 고리 구조의 일부로부터 선택됨]를 포함하는 기재를 포함하는 물품.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

명세서

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2006년 12월 21일자로 출원된 미국 가특허 출원 제60/871,256호 및 2007년 9월 17일자로 출원된 미국 특허 출원 제11/856,140호에 대한 우선권을 주장하며, 이들의 개시 내용은 전체적으로 본 명세서에 참고로 포함된다.

기술분야

[0003] 기재 상에 아미노-함유 물질을 고정하는 방법이 개시된다.

배경기술

[0004] 기재의 표면 상에 고정된 아미노-함유 물질, 예를 들어, 아미노-함유 분석물(analyte), 아미노산, DNA, RNA, 단백질, 세포, 조직, 세포 기관(organelle), 면역글로빈, 또는 그 단편은 많은 응용에서 사용될 수 있다. 예를 들어, 고정된 생물학적 아미노-함유 물질은 질환 또는 유전적 결함의 의학적 진단에, 생물학적 분리에, 또는 다양한 생물분자의 검출에 사용될 수 있다. 아미노-함유 물질의 고정은 전형적으로 아미노기를 기재의 표면에 공유 결합에 의해 부착된 반응성 작용기와 반응시켜 달성된다.

[0005] 아미노-반응성 작용기를 가진 기재는 아미노-반응성 작용기를 함유한 중합체 물질의 용액으로 기재를 코팅함으로써 제조될 수 있다. 대안적으로, 아미노-반응성 작용기를 가진 기재는 아민 반응성 작용기를 함유한 단량체의 용액으로 기재를 코팅하고 이어서 단량체를 중합함으로써 제조될 수 있다. 예시적인 아미노-반응성 단량체에는 예를 들어, N-[(메트)아크릴옥시]석신이미드 및 비닐 아크라톤이 포함된다. 아미노-함유 물질은 N-아실옥시석신이미드기와 반응하여 N-하이드록시석신이미드의 치환 및 카르복시아미드의 형성으로 이어질 수 있다. 아미노-함유 물질은 환형 아크라톤과 반응하여 고리 구조의 개환으로 이어질 수 있다.

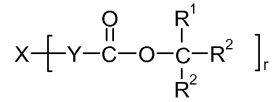
[0006] N-아실옥시석신이미드기 또는 아크라톤기와 같은 반응성 작용기를 포함하는 중합체성 표면은 1차 또는 2차 아미노-함유 물질과 쉽게 반응할 수 있지만, 그러한 반응성 작용기는 많은 단점을 겪게 될 수 있다. 예를 들어, 생물학적 아미노-함유 물질과의 반응의 다수는 회색 수성 용액에서 실시된다. 이러한 조건 하에서, N-아실옥시석신이미드 작용기는 빠르게 가수분해되는 것으로 공지되어 있다. 이러한 경쟁 반응은 기재 상에서 아미노-함유 물질의 불완전한 또는 비효율적인 고정을 야기할 수 있다.

[0007] 아크라톤 작용기는 가수분해에 대하여 보다 안정할 수 있지만, 비닐기 이외의 임의의 중합성 기에 결합된 아크라톤의 합성은 어렵다. 생성된 중합체 물질은 중합체 골격에 직접 부착된 아미노-반응성 작용기를 갖는다. 일부 응용에서, 이것은 아미노-함유 물질이 효율적인 고정을 위하여 아민 반응성 기에 충분히 가까워지는 것을 어렵게 할 수 있다.

[0008] 발명의 개요 기재 상에 아미노-함유 물질을 고정하는 방법 및 고정된 아미노-함유 물질을 함유한 물질이 제공된다. 보다 구체적으로, 두 개의 반응성 기를 가진 결합(tethering) 화합물을 이용하여 아미노-함유 물질을 기재에 연결하는 고정화 기를 형성한다. 결합 화합물의 제1 반응성 기는 기재 상의 상보성 기와 반응할 수 있으며, 제2 반응성 기는 1차 또는 2차 아미노-함유 물질과 반응할 수 있다.

[0009] 기재 상에 아미노-함유 물질을 고정하는 방법은 하기 화학식 I의 결합 화합물을 선택하는 것을 포함한다.

화학식 I

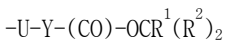


[0010]

[0011] 화학식 I에서, X는 카르복시, 할로카르보닐, 할로카르보닐옥시, 시아노, 하이드록시, 메르캅토, 아이소시아나토, 할로실릴, 알콕시실릴, 아실옥시실릴, 아지도, 아지리디닐, 할로알킬, 3차 아미노, 다이설파이드, 알킬 다이설파이드, 벤조트리아졸릴, 포스포노, 포스포로아미도, 포스파토, 또는 에틸렌계 불포화 기로부터 선택되는 기재-반응성 작용기이다. Y 기는 단일 결합 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 또는 그 조합을 포함하는 2가 기이다. 선택적으로, Y가 2가 기일 때, Y는 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, 옥시, -NR³- 또는 그 조합을 추가로 포함할 수 있다. R¹ 기는 수소, 플루오로, 알킬 또는 저급 플루오로알킬로부터 선택되며, 각 R² 기는 저급 플루오로알킬이다. R³ 기는 수소, 알킬, 아릴, 또는 아르알킬로부터 선택된다. 변수 r은 X가 1가 기일 때는 1이며 X가 2가 기일 때는 2이다. 화학식 I의 결합 화합물은 비치환되거나 또는 할로, 알킬, 알콕시, 또는 그 조합으로 치환될 수 있다. 아미노-함유 물질을 고정하는 방법은 추가로 결합 화합물의 X 기와 반응할 수 있는 상보성 작용기를 가진 기재를 제공하는 단계 및 X 기를 기재 상의 상보성 작용기와 반응시켜 이온 결합, 공유 결합 또는 그 조합을 형성함으로써 기재-부착된 결합 기를 만드는 단계를 포함한다. 본 방법은 추가로 아미노-함유 물질을 기재-부착된 결합 기의 플루오로알콕시카르보닐기와 반응시켜, 아미노-함유 물질을 기재에 연결시키는 고정화 기를 형성하는 것에 관련된다.

[0012] 추가 태양에서, 물질이 제공된다. 물질은 (a) 플루오로알콕시카르보닐기를 함유한 하기 화학식 IV:

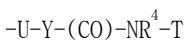
화학식 IV



[0013]

[0014] 의 부착된 결합 기 및 (b) 하기 화학식 V:

화학식 V



[0015]

[0016] 의 부착된 고정화 기를 가진 기재를 포함한다. 화학식 IV와 V에서 U 기는 기재-반응성 작용기 X와 기재 표면 상의 상보성 기 G의 반응 생성물과 동일하다. 기재-반응성 작용기 X는 카르복시, 할로카르보닐, 할로카르보닐옥시, 시아노, 하이드록시, 메르캅토, 아이소시아나토, 할로실릴, 알콕시실릴, 아실옥시실릴, 아지도, 아지리디닐, 할로알킬, 3차 아미노, 다이설파이드, 알킬 다이설파이드, 벤조트리아졸릴, 포스포노, 포스포로아미도, 포스파토, 또는 에틸렌계 불포화 기로부터 선택된다. 화학식 IV와 V에서 Y 기는 단일 결합 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 또는 그 조합을 포함하는 2가 기이다. 선택적으로, Y가 2가 기일 때, Y는 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, 옥시, -NR³- 또는 그 조합을 추가로 포함할 수 있다. 화학식 IV에서, R¹기는 수소, 플루오로, 알킬, 또는 저급 플루오로알킬로부터 선택되며 각 R² 기는 저급 플루오로알킬이다. R³ 기는 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬로부터 선택된다. 화학식 V에서 T 기는 화학식 -NHR⁴의 아미노기가 없는 화학식 T-NHR⁴의 1차 또는 2차 아미노-함유 물질의 나머지와 동일하다. R⁴ 기는 수소, 알킬, 또는 T 기에 연결된 고리 구조의 일부로부터 선택된다.

[0017] 단수형 용어는 기재되어 있는 요소들 중 하나 이상을 의미하도록 "적어도 하나"와 서로 바꾸어서 사용될 수 있다.

- [0018] 용어 "아실"은 화학식 $-(CO)R$ 의 1가 기를 말하며, 여기서 R은 알킬기이고, 본 명세서에서 사용되는 (CO)는 탄소가 이중 결합으로 산소에 부착됨을 나타낸다.
- [0019] 용어 "아실옥시"는 화학식 $-O(CO)R$ 의 1가 기를 말하며, 여기서 R은 알킬기이다.
- [0020] 용어 "아실옥시실릴"은 Si에 부착된 아실옥시기를 가진 1가 기 (즉, R이 알킬인 $Si-O(CO)R$)를 말한다. 예를 들어, 아실옥시실릴은 화학식 $-Si[O(CO)R]_{3-n}L_n$ 을 가질 수 있으며, 여기서 n은 0 내지 2의 정수이고, L은 할로젠 또는 알콕시이다. 구체적인 예에는 $-Si[O(CO)CH_3]_3$, $-Si[O(CO)CH_3]_2Cl$, 또는
- [0021] $-Si[O(CO)CH_3]Cl_2$ 가 포함된다.
- [0022] "알콕시"라는 용어는 R이 알킬기인 화학식 $-OR$ 의 1가 기를 말한다.
- [0023] 용어 "알콕시카르보닐"은 R이 알킬기인 화학식 $-(CO)OR$ 의 1가 기를 말한다.
- [0024] 용어 "알콕시실릴"은 Si에 부착된 알콕시기를 가진 1가 기를 말한다(즉, R이 알킬인 $Si-OR$). 예를 들어, 알콕시실릴은 화학식 $-Si(OR)_{3-n}(L^a)_n$ 을 가질 수 있으며, 여기서 n은 0 내지 2의 정수이고 L^a 는 할로젠 또는 아실옥시이다. 구체적인 예에는 $-Si(OCH_3)_3$, $-Si(OCH_3)_2Cl$, 또는 $-Si(OCH_3)Cl_2$ 가 포함된다.
- [0025] 용어 "알킬"은 알칸의 라디칼인 1가 기를 말하며, 선형, 분지형, 환형 또는 그 조합인 기를 포함한다. 알킬기의 탄소 원자수는 전형적으로 1 내지 30이다. 몇 실시 형태에서, 알킬기는 1 내지 20개의 탄소 원자, 1 내지 10개의 탄소 원자, 1 내지 6개의 탄소 원자, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 포함한다. 알킬기의 예에는 메틸, 에틸, n-프로필, 아이소프로필, n-부틸, 아이소부틸, tert-부틸, n-펜틸, n-헥실, 사이클로헥실, n-헵틸, n-옥틸, 및 에틸헥실이 포함되지만, 그에 한정되는 것은 아니다.
- [0026] 용어 "알킬 다이설파이드"는 화학식
- [0027] $-SSR$ 의 1가 기를 말하며, 여기서 R은 알킬기이다.
- [0028] 용어 "알킬렌"은 알칸의 라디칼인 2가 기를 말한다. 알킬렌은 직쇄, 분지형, 환형 또는 그 조합일 수 있다. 알킬렌은 전형적으로 1 내지 200개의 탄소 원자를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 알킬렌은 1 내지 100개, 1 내지 80개, 1 내지 50개, 1 내지 30개, 1 내지 20개, 1 내지 10개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 함유한다. 알킬렌의 라디칼 중심은 동일한 탄소 원자 상에 (즉, 알킬리덴) 또는 상이한 탄소 원자 상에 존재할 수 있다.
- [0029] 용어 "아르알킬"은 화합물 $R-Ar$ 의 라디칼인 1가 기를 말하며, 여기서, Ar은 방향족 탄소환식 기이고, R은 알킬기이다.
- [0030] 용어 "아릴"은 탄소환식 방향족 화합물의 라디칼인 1가 기를 말한다. 아릴은 하나의 방향족 고리를 가질 수 있거나 또는 방향족 고리에 연결되거나 융합된 최대 5개의 다른 탄소환식 고리를 포함할 수 있다. 다른 탄소환식 고리는 방향족, 비-방향족, 또는 그 조합일 수 있다. 아릴기의 예에는 페닐, 바이페닐, 터페닐, 안트릴, 나프틸, 아세나프틸, 안트라퀴노닐, 페난트릴, 안트라센일, 피렌일, 페릴렌일, 및 플루오렌일이 포함되지만, 그에 한정되는 것은 아니다.
- [0031] 용어 "아릴렌"은 탄소환식 방향족 화합물의 라디칼인 2가 기를 말한다. 아릴렌은 하나의 방향족 고리를 가질 수 있거나 또는 방향족 고리에 연결되거나 융합된 최대 5개의 다른 탄소환식 고리를 포함할 수 있다. 다른 탄소환식 고리는 방향족, 비-방향족, 또는 그 조합일 수 있다. 예시적인 아릴렌 기는 1, 2, 또는 3개의 방향족 고리를 갖는다. 예를 들어, 아릴렌기는 페닐렌일 수 있다.
- [0032] 용어 "아지도"는 화학식 $-N_3$ 의 기를 말한다.
- [0033] 용어 "아지리디닐"은 하기 화학식을 가진 아지리딘의 환형 1가 라디칼을 말한다:



- [0034]
- [0035] 여기서, R^c는 수소 또는 알킬이다.

- [0036] 용어 "벤조트리아졸릴"은 트리아졸릴기에 융합된 벤젠 고리를 가진 1가 기를 말한다. 벤조트리아졸릴기의 화학식은 $C_6H_4N_3$ -이다.
- [0037] 용어 "카르보닐"은 화학식 $-(CO)-$ 의 2가 기를 말한다.
- [0038] 용어 "카르보닐이미노"는 화학식
- [0039] $-(CO)NR^a$ 의 2가 기를 말하며, 여기서 R^a 는 수소, 알킬, 아릴, 아르알킬, 또는 고리 구조의 일부이다.
- [0040] 용어 "카르보닐옥시"는 화학식 $(CO)O-$ 의 2가 기를 말한다. 용어 "카르보닐옥시카르보닐"은 화학식
- [0041] $-(CO)O(CO)-$ 의 2가 기를 말한다. 그러한 기는 무수 화합물의 일부이다.
- [0042] 용어 "카르보닐티오"는 화학식 $-(CO)S-$ 의 2가 기를 말한다.
- [0043] 용어 "카르복시"는 화학식
- [0044] $-(CO)OH$ 의 1가 기를 말한다.
- [0045] 용어 "시아노"는 화학식 $-CN$ 의 1가 기를 말한다.
- [0046] 용어 "다이설파이드"는 화학식 $-S-S-$ 의 2가 기를 말한다.
- [0047] 용어 "플루오로알킬"은 적어도 하나의 수소 원자가 불소 원자로 치환된 알킬을 말한다. 본 명세서에 사용되는 바와 같이, 용어 "저급 플루오로알킬"은 1, 2, 3 또는 4개의 탄소 원자를 가진 플루오로알킬을 말한다. $-CHF_2$ 또는 $-CF_3$ 와 같은 일부 예시적인 플루오로알킬은 하나의 탄소 원자를 갖는다.
- [0048] 용어 "플루오로알콕시"는 불소 원자로 치환된 적어도 하나의 수소 원자를 가진 알콕시를 말한다.
- [0049] 용어 "플루오로알콕시카르보닐"은 화학식
- [0050] $-(CO)OR^f$ 의 1가 기를 말하며, 여기서 (CO) 는 카르보닐기를 말하고, R^f 는 플루오로알킬기를 말한다.
- [0051] 용어 "할로"는 플루오로, 브로모, 클로로 또는 요오도를 말한다.
- [0052] 용어 "할로알킬"은 적어도 하나의 수소 원자가 F, Cl, Br, 또는 I로부터 선택되는 할로젠으로 치환된 알킬을 말한다. 퍼플루오로알킬기는 할로알킬기의 하위 세트(subset)이다.
- [0053] 용어 "할로카르보닐"은 화학식
- [0054] $-(CO)X$ 의 1가 기를 말하며, 여기서 X는 F, Cl, Br, 또는 I로부터 선택되는 할로젠 원자이다.
- [0055] 용어 "할로카르보닐옥시"는 화학식 $-O(CO)X$ 의 1가 기를 말하며, 여기서 X는 F, Cl, Br, 또는 I로부터 선택되는 할로젠 원자이다.
- [0056] 용어 "할로실릴"은 할로젠에 부착된 Si를 가진 기(즉, X가 할로젠인 $Si-X$)를 말한다. 예를 들어, 할로실릴기는 화학식 $-SiX_3(L^b)_n$ 의 것일 수 있으며, 여기서 n은 0 내지 2의 정수이고, L^b 는 알콕시 또는 아실옥시로부터 선택된다. 일부 구체적인 예에는 기 $-SiCl_3$, $-SiCl_2OCH_3$, 및 $-SiCl(OCH_3)_2$ 가 포함된다.
- [0057] 용어 "헤테로알킬렌"은 황, 산소, 또는 $-NR^c$ -로 치환된 하나 이상의 탄소 원자를 가진 알킬렌인 2가 기를 말하며, 여기서 R^c 는 수소 또는 알킬이다. 헤테로알킬렌은 선형, 분지형, 환형 또는 그 조합일 수 있으며, 최대 400개의 탄소 원자 및 최대 30개의 헤테로원자를 포함할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 헤테로알킬렌은 최대 300개의 탄소 원자, 최대 200개의 탄소 원자, 최대 100개의 탄소 원자, 최대 50개의 탄소 원자, 최대 30개의 탄소 원자, 최대 20개의 탄소 원자, 또는 최대 10개의 탄소 원자를 포함한다.
- [0058] 용어 "하이드록시"는 화학식 $-OH$ 의 기를 말한다.
- [0059] 용어 "아이소시아나토"는 화학식 $-NCO$ 의 기를 말한다.
- [0060] 용어 "메르캡토"는 화학식 $-SH$ 의 기를 말한다.
- [0061] 용어 "옥시"는 화학식 $-O-$ 의 2가 기를 말한다.

- [0062] 용어 "옥시카르보닐이미노"는 화학식
- [0063] $-O(CO)NR^a$ 의 2가 기를 말하며, 여기서 R^a 는 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬이다.
- [0064] 용어 "옥시카르보닐옥시"는 화학식
- [0065] $-O(CO)O$ 의 2가 기를 말한다.
- [0066] 용어 "옥시카르보닐티오"는 화학식
- [0067] $-O(CO)S$ 의 2가 기를 말한다.
- [0068] 용어 "포스포토"는 화학식
- [0069] $-OPO_3(R^c)_2$ 의 1가 기를 말하며, 여기서 R^c 는 수소 또는 알킬이다.
- [0070] 용어 "포스포노"는 탄소 원자에 부착된 화학식
- [0071] $-PO_3(R^c)_2$ 의 1가 기를 말하며, 여기서 R^c 는 수소 또는 알킬이다.
- [0072] 용어 "포스포르아미도"는 화학식 $-NHPO_3H_2$ 의 1가 기를 말한다.
- [0073] 용어 "1차 방향족 아미노"는 화학식 $-ArNH_2$ 의 1가 기를 말하며, 여기서 Ar은 아릴기이다.
- [0074] 용어 "2차 방향족 아미노"는 화학식
- [0075] $-ArNR^bH$ 의 1가 기를 말하며, 여기서 Ar은 아릴기이고 R^b 는 알킬 또는 아틸이다.
- [0076] 용어 "3차 아미노"는 탄소 원자에 부착된 화학식 $-N(R^b)_2$ 의 기를 말하며, 여기서 R은 알킬 또는 아틸이다.
- [0077] 용어 "티오"는 화학식 $-S$ 의 2가 기를 말한다.
- [0078] 용어 "아미노-함유 물질"은 1차 아미노기 또는 2차 아미노기를 가진 물질을 말한다. 아미노-함유 물질은 생물학적 물질 또는 비생물학적 물질일 수 있다. 아미노-함유 물질은 흔히 1차 아미노기 또는 2차 아미노기에 부착된 알킬렌기를 갖는다.
- [0079] 용어 "부착 기"는 기재-반응성 기(즉, 화학식 I에 따른 결합 화합물에서 X 기)를 기재 표면 상의 상보성 작용기와 반응시켜 형성된 기를 말한다.
- [0080] 용어 "상보성 작용기"는 언급된 기와 반응하여 이온 결합, 공유 결합, 또는 그 조합을 형성할 수 있는 기를 말한다. 상보성 작용기는 화학식 I에 따른 결합 화합물 내의 X 기와 반응할 수 있는 기재 상의 기일 수 있다. 상보성 기는 X와 동일하지 않은 기이다. 예를 들어, 에틸렌계 불포화 기를 위한 상보성 기는 자유 라디칼 중합 반응을 겪는 다른 에틸렌계 불포화 기가 아니지만 실릴 하이드라이드 또는 메르캅탄과 같은 에틸렌계 불포화 기와 반응할 수 있는 동일하지 않은 기이다.
- [0081] 용어 "고정화 기"는 아미노-함유 물질을 기재에 연결하는 기를 말한다. 부착기와 카르보닐이미노기는 고정화 기의 일부이다.
- [0082] 용어 "실온"은 약 20°C 내지 약 25°C 또는 약 22°C 내지 약 25°C의 온도를 말한다. 용어 "기재"는 결합 화합물이 부착될 수 있는 고체상 지지체를 말한다. 기재는 박막, 시트, 막, 필터, 부직 또는 직조 섬유, 중공 또는 중실 비드, 병, 플레이트, 튜브, 로드(rod), 파이프 또는 웨이퍼를 포함하지만 이에 한정되지 않는 임의의 유용한 형태를 가질 수 있다. 기재는 다공성 또는 비다공성, 강성 또는 가요성, 투명 또는 불투명, 비착색 또는 착색, 또는 반사 또는 비반사 기재일 수 있다. 적합한 기재 물질은 예를 들어, 중합체성 물질, 유리, 세라믹, 금속, 금속 산화물, 수화된 금속 산화물 또는 그 조합을 포함한다.
- [0083] 용어 "결합 화합물"은 화학식 I에 따른 화합물과 같은 2개의 반응성 기를 가진 화합물을 말한다. 반응성 기 중 하나(즉, 기재-반응성 작용기)는 기재 표면 상의 상보성 작용기와 반응하여 기재-부착된 결합 기를 형성할 수 있다. 다른 반응성 기(즉, 플루오로알콕시카르보닐기)는 아미노-함유 물질과 반응할 수 있다. 결합 화합물의 둘 모두의 반응성 기의 반응은 아미노-함유 물질을 기재에 연결하는 고정화 기를 형성시킨다.

[0084] 용어 "결합 기"와 "기재-부착 결합 기"는 결합 화합물의 기재-반응성 기와 기재 표면 상의 상보성 작용기의 반응에서 생성되는 기재에 부착된 기를 말하도록 서로 바꾸어서 사용될 수 있다. 결합 기는 아미노-함유 물질과 반응할 수 있는 플루오로알콕시카르보닐기를 포함한다.

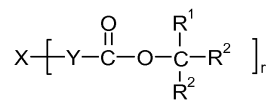
[0085] 상기의 본 발명의 개요는 본 발명의 각각의 개시된 실시 형태 또는 모든 구현예를 설명하고자 하는 것은 아니다. 하기의 도면 및 상세한 설명은 이들 실시 형태를 보다 구체적으로 예시한다.

발명의 상세한 설명

[0086] 기재 상에 아미노-함유 물질을 고정하는 방법 및 기재 상에 고정된 아미노-함유 물질을 함유한 물품이 개시된다. 결합 화합물을 이용하여 아미노-함유 물질을 기재에 연결한다. 결합 화합물은 두 반응성 기인 기재 반응성 기 및 플루오로알콕시카르보닐기를 가진다. 기재-부착된 결합 기는 결합 화합물의 기재 반응성 기를 기재 표면 상의 상보성 작용기와 반응시켜 이온 결합, 공유 결합, 또는 그 조합을 형성함으로써 형성된다. 기재-부착된 결합 기는 플루오로알콕시카르보닐기를 함유한다. 기재-부착된 결합 기의 플루오로알콕시카르보닐기는 1차 또는 2차 아미노-함유 물질과 반응하여, 아미노-함유 물질을 기재에 연결하는 고정화 기를 형성한다.

[0087] 결합 화합물은 하기 화학식 I의 것이다:

[0088] [화학식 I]

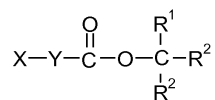


[0089]

[0090] 화학식 I에서, X는 카르복시, 할로카르보닐, 할로카르보닐옥시, 시아노, 하이드록시, 메르캅토, 아이소시아나토, 할로실릴, 알콕시실릴, 아실옥시실릴, 아지도, 아지리디닐, 할로알킬, 3차 아미노, 다이설파이드, 알킬 다이설파이드, 벤조트리아졸릴, 포스포노, 포스포로아미도, 포스파토, 또는 에틸렌계 불포화 기로부터 선택되는 기재-반응성 작용기이다. Y 기는 단일 결합 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 또는 그 조합을 포함하는 2가 기이다. 선택적으로, Y가 2가 기일 때, Y는 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, 옥시, -NR³- 또는 그 조합을 추가로 포함할 수 있다. R¹ 기는 수소, 플루오로, 알킬, 또는 저급 플루오로알킬로부터 선택되며, 각 R² 기는 저급 플루오로알킬이다. R³ 기는 수소, 알킬, 아릴 또는 아르알킬로부터 선택된다. 변수 r은 X가 1가 기일 때는 1이며 X가 2가 기일 때는 2이다. 화학식 I의 결합 화합물은 비치환되거나 할로, 알킬, 알콕시 또는 그 조합으로 치환될 수 있다. 결합 화합물의 치환기와 관련하여 용어 "그 조합"의 사용은 다수의 치환기가 존재할 수 있으며 임의의 치환기가 할로, 알킬, 또는 알콕시로부터 독립적으로 선택될 수 있음을 의미한다.

[0091] 기재 반응성 기 X는 전형적으로 화학식 I의 플루오로알콕시카르보닐기와 반응하지 않으며 기재에의 부착을 제공하기 위해 사용될 수 있다. 즉, 화학식 I의 결합 화합물에서 X 기는 기재 표면 상의 상보성 작용기와 반응하여 기재-부착된 결합 기를 형성하여 이온 결합, 공유 결합 또는 그 조합을 형성할 수 있다. X 기는 1가 또는 2가 일 수 있다. X가 1가일 때, 화학식 I의 r은 1이며 당해 화합물은 하기 화학식 Ia로 예시되는 하기 구조를 갖는다:

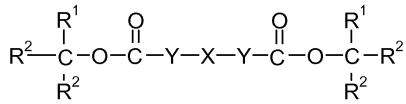
화학식 Ia



[0092]

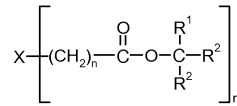
[0093] 적합한 1가 X 기는 카르복시, 할로카르보닐, 할로카르보닐옥시, 시아노, 하이드록시, 메르캅토, 아이소시아나토, 할로실릴, 알콕시실릴, 아실옥시실릴, 아지도, 아지리디닐, 할로알킬, 3차 아미노, 알킬 다이설파이드, 벤조트리아졸릴, 포스포노, 포스포로아미도, 포스파토, 또는 에틸렌계 불포화 기를 포함한다. X가 2가일 때, 화학식 I의 r은 2이며 당해 화합물은 화학식 Ib로 예시되는 하기 구조를 갖는다:

화학식 Ib



- [0094]
- [0095] 화합물은 대략 X에 대하여 대칭일 수 있다. 다이설파이드는 예시적인 2가 X 기이다.
- [0096] X 기는 전형적으로 기재 표면 상의 상보성 작용기와 반응하여 이온 결합, 공유 결합, 또는 그 조합을 형성할 수 있다. 중합체성 기재의 표면에의 부착에 적합한 X 기는 카르복시, 할로카르보닐, 할로카르보닐옥시, 시아노, 하이드록시, 메르캅토, 아이소시아나토, 할로실릴, 알콕시실릴, 아실옥시실릴, 아지도, 아지리디닐, 할로알킬 또는 3차 아미노를 포함한다. 금-함유 기재의 표면에의 부착에 적합한 X 기는 메르캅토, 다이설파이드, 또는 알킬 다이설파이드를 포함한다. 다른 금속-함유 기재 표면에의 부착에 적합한 X 기는 벤조트리아졸릴, 포스포노, 포스포로아미도, 포스포도, 또는 에틸렌계 불포화 기를 포함한다. 금속 산화물-함유 또는 수화된 금속 산화물-함유 기재뿐만 아니라 유리 또는 세라믹-함유 기재에의 부착에 적합한 X 기는 할로실릴, 알콕시실릴, 또는 아실옥시실릴기를 포함한다.
- [0097] 화학식 I의 결합 화합물은 화학식 $-(CO)OCR^1(R^2)_2$ 의 플루오로알콕시카르보닐기를 포함하며, 여기서 R^1 은 수소, 플루오로, 알킬, 또는 저급 플루오로알킬로부터 선택되며, 그리고 각 R^2 는 저급 플루오로알킬로부터 독립적으로 선택된다. R^1 에 적합한 알킬기는 전형적으로 1 내지 10개, 1 내지 6개, 또는 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. R^1 과 R^2 에 적합한 저급 플루오로알킬기는 전형적으로 1 내지 4개의 탄소 원자를 갖는다. $-CHF_2$ 또는 $-CF_3$ 과 같은 일부 예시적인 저급 플루오로알킬기는 하나의 탄소 원자를 갖는다.
- [0098] 일부 예시적인 결합 화합물에서, 플루오로알콕시카르보닐기는 $-(CO)OCH(CF_3)_2$ (여기서, R^1 은 수소이고, 각 R^2 는 $-CF_3$ 임) 또는
- [0099] $-(CO)OC(CF_3)_3$ (여기서, R^1 및 각 R^2 는 $-CF_3$ 임)로부터 선택된다. 다른 예시적인 결합 화합물에서, 플루오로알콕시카르보닐기는 $-(CO)OCF(CF_3)_2$ 로부터 선택되며, 여기서 R^1 은 플루오로이고, R^2 는 $-CF_3$ 이다.
- [0100] 화학식 I의 결합 화합물에서 Y 기는 단일 결합 또는 알킬렌, 헤테로알킬렌, 아릴렌, 또는 그 조합을 포함하는 2가 기이다. Y가 2가 기일 때, Y는 선택적으로 추가로 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, 옥시, 티오, $-NR^3-$, 또는 그 조합을 포함할 수 있다. R^3 기는 수소, 알킬, 아릴, 또는 아르알킬로부터 선택된다. Y 기는 전형적으로 퍼옥시(즉, $-O-O-$) 결합을 함유하지 않는다. Y 기를 설명할 때, 용어 "그 조합"은 다수의 기가 함께 결합될 수 있음을 의미한다. 예를 들어, 첫 번째 2가 기는 두 번째 2가 기에 결합될 수 있거나, 또는 첫 번째 2가 기는 또한 세 번째 2가 기에 결합되는 두 번째 2가 기에 결합될 수 있다.
- [0101] 일부 실시 형태에서, Y 기는 알킬렌기일 수 있거나, 또는 Y는 헤테로알킬렌, 아릴렌, 두 번째 알킬렌, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, 옥시, 티오, $-NR^3-$, 또는 그 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 다른 기에 연결된 첫 번째 알킬렌을 포함할 수 있다. 다른 결합 화합물에서, Y는 헤테로알킬렌기일 수 있거나, 또는 Y는 알킬렌, 아릴렌, 두 번째 헤테로알킬렌, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, 옥시, 티오, $-NR^3-$, 또는 그 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 다른 기에 연결된 첫 번째 헤테로알킬렌을 포함할 수 있다. 또 다른 결합 화합물에서, Y는 아릴렌기일 수 있거나, 또는 Y는 다른 알킬렌, 헤테로알킬렌, 두 번째 아릴렌, 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, 옥시, 티오, $-NR^3-$, 또는 그 조합으로부터 선택되는 적어도 하나의 다른 기에 연결된 첫 번째 아릴렌을 포함할 수 있다. 용어 "연결된" 또는 "결합된"은 기가 직접 또는 간접적으로 서로 결합되는 것일 수 있다.
- [0102] 화학식 I에 따른 일부 결합 화합물에서, Y는 하기 화학식 Ic로 예시된 알킬렌 기이다:

화학식 Ic

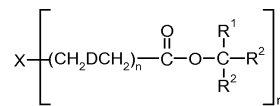


[0103]

[0104] 여기서, n은 1 내지 20의 정수이다. 예시적인 화합물은 n이 15 이하, 10 이하, 8 이하, 6 이하, 4 이하, 3 이하, 또는 2 이하의 정수인 것들을 포함한다.

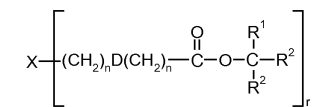
[0105] 화학식 I에 따른 다른 결합 화합물에서, Y는 하기 화학식 Id 또는 Ie로 예시된 헤테로알킬렌 기이다.

화학식 Id



[0106]

화학식 Ie



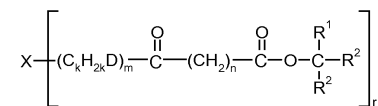
[0107]

[0108] 여기서, n은 1 내지 20의 정수이며, D는 옥시, 티오, 또는 -NH-이다. 예시적인 결합 화합물은 D가 옥시이고 n이 15 이하, 10 이하, 8 이하, 6 이하, 4 이하, 3 이하, 또는 2 이하의 정수인 것들을 포함한다.

[0109] 화학식 I에 따른 또 다른 결합 화합물에서, Y는 두 번째 알킬렌에 결합된 첫 번째 알킬렌기, 또는 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, 옥시, 티오, 또는 -NR³-로부터 선택되는 기를 가진 첫 번째 헤테로알킬렌기를 포함한다. 추가의 알킬렌 또는 헤테로알킬렌기는 두 번째 알킬렌에 또는 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, 옥시, 티오 또는 -NR³-로부터 선택되는 기를 가진 첫 번째 헤테로알킬렌기에 결합될 수 있다. 화학식 I의 또 다른 예시적인 결합 화합물에서, Y는 두 번째 헤테로알킬렌에 또는 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, 옥시, 티오, 또는 -NR³-로부터 선택되는 기를 가진 첫 번째 알킬렌기에 연결된 첫 번째 헤테로알킬렌을 포함한다. 추가의 알킬렌 또는 헤테로알킬렌기는 두 번째 헤테로알킬렌에 또는 카르보닐, 카르보닐옥시, 카르보닐이미노, 옥시, 티오, 또는 -NR³-

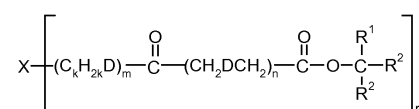
[0110] 로부터 선택되는 기를 가진 첫 번째 알킬렌기에 결합될 수 있다. 예를 들어, 결합 화합물은 하기 화학식 If, Ih, 또는 Ig일 수 있다.

화학식 If



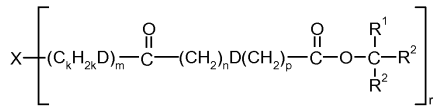
[0111]

화학식 Ig



[0112]

화학식 Ih



[0113]

[0114]

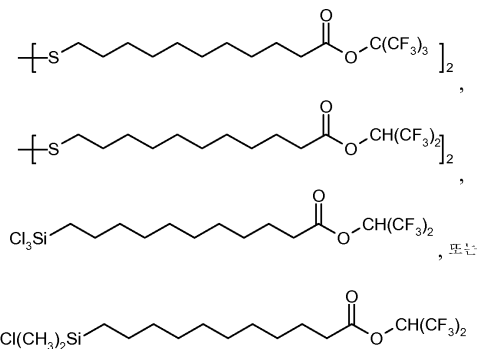
여기서, D는 옥시, 티오, 또는 -NH-이며; m은 1 내지 15의 정수이고; k는 2 내지 4의 정수이며; n은 1 내지 20의 정수이다. 예를 들어, n과 m은 독립적으로 15 이하, 10 이하, 8 이하, 6 이하, 4 이하, 3 이하, 또는 2 이하의 정수일 수 있다. 화학식 Id, Id, 또는 Ie의 많은 화합물에서, k는 2이며, D는 옥시이고, m은 1이며, n은 3 이하의 정수이다.

[0115]

특정 응용에 있어서, 여러 요인이 기 Y의 선택에 영향을 줄 수 있다. 이들 요인은 예를 들어, 결합 화합물의 합성 용이성 및 플루오로알콕시카르보닐 기의 아미노-함유 물질과의 반응성 또는 그 선택성을 포함한다. 예를 들어, Y 기의 크기 및 극성은 플루오로알콕시카르보닐기의 아미노-함유 물질과의 반응성에 영향을 줄 수 있다. 즉, 플루오로알콕시카르보닐기의 반응성은 Y 기의 길이, Y 기의 조성, 또는 둘 모두를 변화시켜 변경시킬 수 있다.

[0116]

화학식 I에 따른 예시적인 화합물은 하기를 포함하지만, 이에 한정되지 않는다:



[0117]

[0118]

화학식 I의 범주 내의 임의의 결합 화합물은 비치환되거나 할로, 알킬, 알콕시, 또는 그 조합으로 치환될 수 있다. 예를 들어, 임의의 알킬, 아릴, 아르알킬, 헤테로알킬렌, 알킬렌, 또는 아릴렌기는 할로, 알킬, 알콕시, 또는 그 조합으로 추가로 치환될 수 있다.

[0119]

화학식 I의 화합물은 당업자에게 알려진 임의의 방법에 의해 제조될 수 있다. 예를 들어, X가 다이설파이드일 경우, 2개의 카르복시기체를 가진 화합물은 2개의 할로카르보닐기를 가진 화합물로 전환될 수 있다. 보다 구체적으로, 화학식 HO(CO)-Y-X-Y-(CO)OH의 화합물은 티오닐 클로라이드와의 반응에 의해 화학식 Cl(CO)-Y-X-Y-(CO)Cl의 화합물로 전환될 수 있다. 할로카르보닐기는 이어서 산 수용체의 존재 하에서 화학식 HO-CR₁(R₂)₂의 알코올과 반응할 수 있으며, 여기서 R¹과 R²는 상기에 정의되어 있다. 선택적으로, 할로카르보닐기는 원위치에서 형성된 KF와 퍼플루오로케톤의 부가물인 (R²)₂CF⁻O⁻K⁺와 반응할 수 있다. 선택적으로, 중간체 플루오르화 에스테르가 제조되고 이어서 반응하여 부착된 X 기를 제공할 수 있다. 예를 들어, 탄소-탄소 이중 결합과 카르복시기를 가진 화합물은 티오닐 클로라이드와 반응하여 탄소-탄소 이중 결합과 할로카르보닐기를 가진 화합물을 형성할 수 있다. 할로카르보닐기는 상기에 기재된 바와 같이 반응하여 에스테르를 형성할 수 있다. 이어서, 탄소-탄소 이중 결합은 반응하여 X 기를 제공할 수 있다. 예를 들어, 할로실릴인 X는 HSiCl₃을 촉매 존재 하에서 탄소-탄소 이중 결합과 반응시킴으로써 제조될 수 있다.

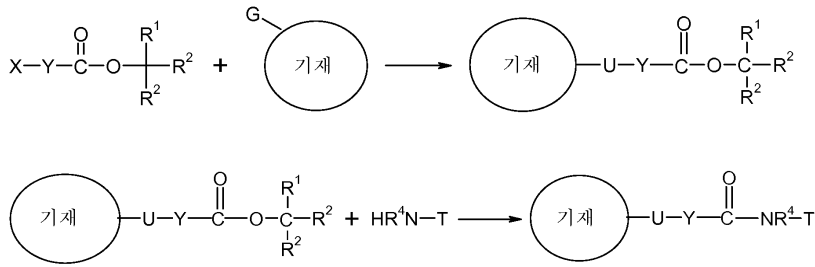
[0120]

아미노-함유 물질을 고정하는 방법은 결합 화합물의 기재-반응성기 X를 기재 표면 상의 상보성 기와 반응시켜 기재-부착된 결합 기를 형성하는 것을 포함한다. 기재-부착된 결합 기는 1차 또는 2차 아미노-함유 물질과 반응하여, 아미노-함유 물질을 기재에 연결하는 고정화 기를 형성할 수 있는 플루오로알콕시카르보닐기를 갖는다.

[0121]

기재-부착된 결합 기를 형성하기 위한 결합 화합물과 기재 표면 상의 상보성 기 G의, 그리고 기재-부착된 결합 기와 1차 아미노-함유 물질 또는 2차 아미노-함유 물질의 전체 반응이 반응 도식 C에 예시되어 있다.

[0122] 반응 도식 C



[0123]

[0124]

화학식 II는 기재에 부착된 결합 기를 나타낼 수 있으며, 여기서 화학식 I에서 r은 1이다. 즉, 화학식 II는 기재 표면 상의 상보성 작용기 G의 화학식 I의 결합 화합물의 X 기와의 반응 생성물인 기재-부착된 결합 기를 나타낼 수 있다. 화학식 I에 따른 화합물 중의 X 기와 반응할 수 있는 기재 상의 상보성 기(즉, G 기)는 하이드록시, 메르캡토, 1차 방향족 아미노기, 2차 방향족 아미노기, 2차 지방족 아미노기, 아지도, 카르복시, 카르보닐옥시카르보닐, 아이소시아네이트, 할로카르보닐, 할로카르보닐옥시, 실라놀, 실릴 하이드라이드, 및 니트릴을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. U 기는 화학식 I에 따른 결합 화합물 중의 X와 기재 표면 상의 G 기의 반응에 의해 형성된 부착 기이다(즉, U 기는 기재 표면 상의 G 기와 결합 화합물의 X 기의 반응 생성물이다). 기 Y, R¹, 및 R²는 화학식 I에 대해 앞서 정의된 것과 동일하다. 결합 기는 비치환되거나 할로, 알킬, 알콕시, 또는 그 조합으로 치환될 수 있다.

[0125]

화학식 II는 기재에 부착된 하나의 결합 기만을 보여주지만, 기재 상에 하나보다 많은 반응성 기 G가 있으면 하나보다 많은 결합 기가 기재에 부착될 수 있다. 또한, 기재는 결합 화합물과 반응하지 않은 여분의 G 기를 기재 표면 상에 가질 수 있다.

[0126]

화학식 II의 기재-부착된 결합 기의 플루오로알콕시카르보닐기(즉, -(CO)-O-CR¹(R²)₂ 기)는 화학식 HR⁴N-T의 아미노-함유 물질과 반응하여 아미노-함유 물질을 화학식 III으로 예시된 기재에 연결할 수 있다. 아미노-함유 물질은 1차 아미노-함유 물질, 2차 아미노-함유 물질, 또는 그 조합(예를 들어, 물질은 1차 아미노기 및 2차 아미노기 둘 모두를 가질 수 있음)이다. R⁴ 기는 수소, 알킬, 또는 T 기에 연결된 고리 구조의 일부로부터 선택된다. T 기는 1차 또는 2차 아미노-함유 물질의 나머지가(즉, T 기는 화학식 HR⁴N-T에서 HR⁴N- 기를 뺀 아미노-함유 물질이다). T 기는 흔히 아미노기에 인접한 알킬렌기를 갖는다.

[0127]

보다 구체적으로, 아미노-함유 물질은 기재-부착된 결합 기의 플루오로알콕시카르보닐기와의 친핵성 치환 반응에 의해 반응할 수 있다. 화학식 -U-Y-(CO)-NR⁴-T의 고정화 기가 형성되어 아미노-함유 물질을 기재에 연결시킨다. 화학식 III은 기재에 부착된 화학식 -U-Y-(CO)-NR⁴-T의 단지 하나의 고정화 기를 보여준다. 그러나, 기재에 부착된 다수의 화학식 -U-Y-(CO)-NR⁴-T의 기가 있을 수 있다. 화학식 III에서, U는 화학식 II에 대해 설명된 부착기이며; Y는 화학식 I과 II에 대해 앞서 정의된 것과 동일하다.

[0128]

만일 기재가 플루오로알콕시카르보닐기를 함유한 다수의 결합 기를 가지며 아미노-함유 물질이 다수의 1차 및/또는 2차 아미노기를 가지면, 아미노-함유 물질은 하나보다 많은 결합 기와 반응할 수 있다. 즉, 복수의 1차 및/또는 2차 아미노기를 가진 아미노-함유 물질은 다수의 고정화 기를 가교결합시키는 기능을 할 수 있다.

[0129]

많은 실시 형태에서, 화학식

[0130]

-U-Y-(CO)-OCR¹(R²)₂의 기재-부착된 결합 기 모두가 아미노-함유 물질과 반응하는 것은 아니다. 즉, 플루오로알콕시카르보닐기를 함유한 결합 기의 단지 일부가 아미노-함유 물질과 반응한다. 플루오로알콕시카르보닐기를 함유한 과도한 결합 기가 있다. 과도한 이들 결합 기는 존재할 수 있는 임의의 아미노-함유 물질의 반응성에 유리한 경향이 있기 때문에 바람직할 수 있다.

[0131]

보다 구체적으로, 물질은 (a) 플루오로알콕시카르보닐기를 포함하는 하기 화학식 IV:

[0132]

[화학식 IV]

- [0133] $-U-Y-(CO)-OCR^1(R^2)_2$
- [0134] 의 부착된 결합 기 및 (b) 하기 화학식 V:
- [0135] [화학식 V]
- [0136] $-U-Y-(CO)-NR^4-T$
- [0137] 의 부착된 고정화 기를 가진 기체를 포함할 수 있다.
- [0138] U 기는 앞서 설명된 바와 같이, 기재-반응성 작용기 X와 기재 표면 상의 상보성 기 G의 반응 생성물이다. 기 Y, R^1 , 및 R^2 는 화학식 I에 대해 설명된 것과 동일하다. T 기는 아미노기 $-NHR^4$ 가 없는 화학식 T-NHR⁴의 1차 또는 2차 아미노-함유 물질의 나머지도. R^4 기는 수소, 알킬, 또는 T 기에 연결된 고리 구조의 일부로부터 선택된다. 아미노기 $-NR^4$ 는 흔히 아미노-함유 물질의 나머지 중의 알킬렌기에 연결된다.
- [0139] 화학식 V의 부착된 고정화 기뿐만 아니라 화학식 IV의 부착된 결합 기를 가진 일부 기체는 또한 미반응 상보성 기 G를 갖는다.
- [0140] 적합한 기체는 앞서 개시되어 있다. 화학식 IV의 결합 기는 화학식 I의 결합 화합물과 기재의 반응에 의해 형성될 수 있다. 화학식 V의 고정화 기는 1차 또는 2차 아미노기를 가진 아미노-함유 물질과 화학식 IV의 기재-부착된 결합 기의 반응 생성물이다.
- [0141] 반응 도식 C에서 상보성 작용기 G를 함유하는 기체는 보통 결합 기와 고정화 기가 부착될 수 있는 고체상 물질이다. 기체는 화학식 I의 화합물을 기재 표면에 부착하기 위해 사용되는 용액에서 용해성이 아니다. 전형적으로, 결합 기 또는 고정화 기는 기재의 외측 부분에만 부착되며 기재의 벌크 부분은 결합 기를 기재에 부착시키는 과정 동안 개질되지 않는다. 만일 기체가 기재 전체에 걸쳐 분포된 G 기를 가지면, 외측 부분(예를 들어, 표면 또는 표면 근처)의 G 기들만이 보통 화학식 I에 따른 화합물의 X 기와 반응하여 화학식 II의 기재-부착된 결합 기를 형성할 수 있다.
- [0142] 기체는 박막, 시트, 막, 필터, 부직 또는 직조 섬유, 중공 또는 중실 비드, 병, 플레이트, 튜브, 로드(rod), 파이프 또는 웨이퍼를 포함하지만 이에 한정되지 않는 임의의 유용한 형태를 가질 수 있다. 기체는 다공성 또는 비다공성, 강성 또는 가요성, 투명 또는 불투명, 비착색 또는 착색, 및 반사 또는 비반사 기재일 수 있다. 적합한 기재 물질은 예를 들어, 중합체 물질, 유리, 세라믹, 금속, 금속 산화물, 수화된 금속 산화물, 또는 그 조합을 포함한다.
- [0143] 기체는 단층 또는 다층의 물질을 가질 수 있다. 예를 들어, 기체는 화학식 I의 결합 화합물 내의 X 기와 반응할 수 있는 상보성 작용기 G를 포함하는 제1 층을 위한 지지체를 제공하는 하나 이상의 제2 층을 가질 수 있다. 제1 층은 기재의 외측이다. 일부 실시 형태에서, 제2 층의 표면은 화학적으로 개질되거나 다른 물질로 코팅되어, X 기와 반응할 수 있는 상보성 작용기를 포함하는 제1 층을 제공한다.
- [0144] 적합한 중합체 기재 물질은 폴리올레핀, 폴리스티렌, 폴리아크릴레이트, 폴리메타크릴레이트, 폴리아크릴로니트릴, 폴리비닐 아세테이트, 폴리비닐 알코올, 폴리비닐 클로라이드, 폴리옥시메틸렌, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리이미드, 폴리우레탄, 페놀계 물질, 폴리아민, 아미노-에폭시 수지, 폴리에스테르, 실리콘, 셀룰로오스계 중합체, 다당류, 또는 그 조합을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 중합체 물질은 화학식 I에 따른 결합 화합물 내의 X 기와 반응할 수 있는 상보성 작용기를 가진 공단량체를 이용하여 제조된 공중합체이다. 예를 들어, 공단량체는 카르복시, 메르캅토, 하이드록시, 아미노, 또는 알콕시실릴기를 함유할 수 있다.
- [0145] 적합한 유리 및 세라믹 기재 물질은 예를 들어, 나트륨, 규소, 알루미늄, 납, 붕소, 인, 지르코늄, 마그네슘, 칼슘, 비소, 갈륨, 티타늄, 구리 또는 그 조합을 포함할 수 있다. 유리는 전형적으로 다양한 유형의 실리케이트 함유 물질을 포함한다.
- [0146] 일부 실시 형태에서, 기체는 미국 특허 제6,696,157호(데이비드(David) 등)에 개시된 다이아몬드 유사 유리의 층을 포함한다. 다이아몬드 유사 유리는 탄소와, 규소와, 수소, 산소, 불소, 황, 티타늄 또는 구리로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 비결정성 물질이다. 몇몇 다이아몬드 유사 유리 물질은 플라즈마 공정을 이용하여 테트라메틸실란 전구체로부터 형성시킨다. 표면 상의 실라놀 농도를 조절하기 위하여 산소 플라즈마를

이용하여 추가 처리되는 소수성 물질이 생성될 수 있다.

- [0147] 다이아몬드 유사 유리는 박막 형태 또는 기재 중의 다른 층 또는 물질 상의 코팅의 형태일 수 있다. 일부 응용에서는, 다이아몬드 유사 유리는 적어도 30 중량%의 탄소, 적어도 25 중량%의 규소, 및 최대 45 중량%의 산소를 가진 박막 형태일 수 있다. 그러한 필름은 가요성이고 투명할 수 있다. 일부 실시 형태에서, 다이아몬드 유사 유리는 다층 기재의 외층이다. 구체적인 예에서는, 기재의 제2 층(예를 들어, 지지층)은 중합체 물질이고 제1 층은 다이아몬드 유사 유리의 박막 또는 층이다. 결합 기는 다이아몬드 유사 유리 표면에 부착된다.
- [0148] 일부 다층 기재에서, 다이아몬드 유사 유리는 다이아몬드 유사 카본 층 상에 침적된다. 예를 들어, 제2 층(예를 들어, 지지층)은 표면 상에 침적된 다이아몬드 유사 카본 층을 가진 중합체성 필름이다. 다이아몬드 유사 유리 층은 다이아몬드 유사 카본 층 위에 침적된다. 일부 실시 형태에서는, 다이아몬드 유사 카본은 다층 기재에서 중합체 층과 다이아몬드 유사 유리 층 사이의 타이(tie) 층 또는 프라이머 층으로서의 기능을 할 수 있다. 예를 들어, 다층 기재는 폴리이미드 또는 폴리에스테르 층, 폴리이미드 또는 폴리에스테르 상에 침적된 다이아몬드 유사 카본 층, 및 다이아몬드 유사 카본 상에 침적된 다이아몬드 유사 유리 층을 포함할 수 있다. 다른 예에서, 다층 기재는 하기 순서로 배열된 층들의 적층체(stack)를 포함한다: 다이아몬드 유사 유리, 다이아몬드 유사 카본, 폴리이미드 또는 폴리에스테르, 다이아몬드 유사 카본, 및 다이아몬드 유사 유리.
- [0149] 다이아몬드 유사 카본 필름은 예를 들어, 플라즈마 반응기에서 아세틸렌으로부터 제조될 수 있다. 그러한 필름을 제조하는 다른 방법은 미국 특허 제5,888,594호 및 제5,948,166호, 및 문헌[M. David et al., *AIChE Journal*, 37 (3), 367-376 (March 1991)]에서 개시된다.
- [0150] 기재에 적합한 금속, 금속 산화물 또는 수화된 금속 산화물은, 예를 들어 금, 은, 백금, 팔라듐, 알루미늄, 구리, 크로뮴, 철, 코발트, 니켈 및 아연 등을 포함할 수 있다. 금속 함유 물질은 스테인레스 강 및 인듐 주석 산화물 등과 같은 합금일 수 있다. 몇 실시 형태에서, 금속 함유 물질은 다층 기재의 상층이다. 예를 들어, 기재는 중합체성 제2 층 및 금속을 함유하는 제1 층을 가질 수 있다. 일 실시예에서, 제2 층은 중합체 필름이며, 제1 층은 금 박막이다. 다른 실시예에서, 다층 기재는 티타늄 함유층으로 코팅되고, 이어서 금 함유층으로 코팅된 중합체성 필름을 포함한다. 즉, 티타늄 층은 중합체성 필름에의 금 층의 밀착을 위한 타이 층 또는 프라이머 층으로서의 기능을 할 수 있다.
- [0151] 다층 기재의 다른 실시예에서, 규소 지지층은 크로뮴 층, 그리고 이어서 금 층으로 덮인다. 크로뮴 층은 금 층의 규소 층에의 밀착을 향상시킬 수 있다.
- [0152] 기재의 표면은 전형적으로 카르복시, 할로카르보닐, 할로카르보닐옥시, 시아노, 하이드록시, 메르캅토, 아이소시아나토, 할로실릴, 알콕시실릴, 아실옥시실릴, 아지도, 아지리디닐, 할로알킬, 3차 아미노, 다이설파이드, 알킬 다이설파이드, 벤조트리아아졸릴, 포스포노, 포스포로아미도, 포스파토 또는 에틸렌계 불포화 기와 반응할 수 있는 기를 포함한다. 즉, 기재의 표면은 화학식 I의 화합물 중의 X 기와 반응할 수 있는 기를 포함한다(즉, 기재는 X 기에 상보적인 작용기 G를 포함한다). 기재는 상보성 작용기를 포함하는 외층을 갖도록 처리되는 지지체 물질을 포함할 수 있다. 기재는 X와 반응할 수 있는 기를 가진 것으로 알려진 임의의 고체상 물질로부터 제조될 수 있으며 하기의 적합한 물질의 예에 한정되지 않는다.
- [0153] 카르복시기 또는 할로카르보닐기는 하이드록시기를 가진 기재와 반응하여 카르보닐옥시-함유 부착기를 형성할 수 있다. 하이드록시기를 가진 기재 물질의 예에는 폴리비닐 알코올, 코로나-처리된 폴리에틸렌, 폴리메타크릴레이트의 하이드록시 치환된 에스테르, 폴리아크릴레이트의 하이드록시 치환된 에스테르, 및 유리 또는 중합체 물질과 같은 지지체 물질 상의 폴리비닐 알코올 코팅이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0154] 카르복시기 또는 할로카르보닐기는 또한 메르캅토기를 가진 기재와 반응하여 카르보닐티오-함유 부착기를 형성할 수 있다. 메르캅토기를 가진 기재 물질의 예에는 폴리아크릴레이트의 메르캅토 치환된 에스테르, 폴리메타크릴레이트의 메르캅토 치환된 에스테르, 및 메르캅토알킬실란으로 처리된 유리가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0155] 부가적으로, 카르복시기 또는 할로카르보닐기는 1차 방향족 아미노기, 2차 방향족 아미노기, 또는 2차 지방족 아미노기와 반응하여 카르보닐이미노-함유 부착기를 형성할 수 있다. 방향족 1차 또는 2차 아미노기를 가진 기재 물질의 예에는 폴리아민, 폴리메타크릴레이트의 아민 치환된 에스테르, 폴리아크릴레이트의 아민 치환된 에스테르, 폴리에틸렌이민, 및 아미노알킬실란으로 처리된 유리가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0156] 할로카르보닐옥시기는 하이드록시기를 가진 기재와 반응하여 옥시카르보닐옥시-함유 부착기를 형성할 수 있다. 하이드록시기를 가진 기재 물질의 예에는 폴리비닐 알코올, 코로나-처리된 폴리에틸렌, 폴리메타크릴레이트의

하이드록시 치환된 에스테르, 폴리아크릴레이트의 하이드록시 치환된 에스테르, 및 유리 또는 중합체 필름과 같은 지지체 물질 상의 폴리비닐 알코올 코팅이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

- [0157] 할로카르보닐옥시기는 또한 메르캅토기를 가진 기재와 반응하여 옥시카르보닐티오-함유 부착기를 형성할 수 있다. 메르캅토기를 가진 기재 물질의 예에는 폴리메타크릴레이트의 메르캅토 치환된 에스테르, 폴리아크릴레이트의 메르캅토 치환된 에스테르, 및 메르캅토알킬실란으로 처리된 유리가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0158] 부가적으로, 할로카르보닐옥시기는 1차 방향족 아미노기, 2차 방향족 아미노기, 또는 2차 지방족 아미노기를 가진 기재와 반응하여 옥시카르보닐이미노-함유 부착기를 형성할 수 있다. 방향족 1차 또는 2차 아미노기를 가진 기재 물질의 예에는 폴리아민, 폴리메타크릴레이트의 아민 치환된 에스테르, 폴리아크릴레이트의 아민 치환된 에스테르, 폴리에틸렌이민, 및 아미노알킬실란으로 처리된 유리가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0159] 시아노기는 아지도기를 가진 기재와 반응하여 테트라진다이일-함유 부착기를 형성할 수 있다. 아지도기를 가진 기재의 예에는 유리 또는 중합체성 지지체 상의 폴리(4-아지도메틸스티렌) 코팅이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 중합체성 지지체 물질은 폴리에스테르, 폴리이미드 등을 포함한다.
- [0160] 하이드록시기는 옥시카르보닐이미노-함유 부착기를 형성하기 위하여 아이소시아나토 기를 가진 기재와 반응할 수 있다. 아이소시아나토 기를 가진 적합한 기재에는 지지체 물질 상의 2-아이소시아나토에틸메타크릴레이트 중합체의 코팅이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 지지체 물질에는 유리 및 중합체 물질, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리이미드 등이 포함된다.
- [0161] 하이드록시기는 또한 카르복시기, 카르보닐옥시카르보닐기, 또는 할로카르보닐기를 가진 기재와 반응하여 카르보닐옥시-함유 부착기를 형성할 수 있다. 적합한 기재에는 지지체 물질 상의 아크릴산 중합체 또는 공중합체의 코팅 또는 지지체 물질 상의 메타크릴산 중합체 또는 공중합체의 코팅이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 지지체 물질에는 유리 및 중합체 물질, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리이미드 등이 포함된다. 다른 적합한 기재에는 폴리에틸렌과 폴리아크릴산, 폴리메타크릴산, 또는 그 조합의 공중합체가 포함된다.
- [0162] 메르캅토기는 아이소시아나토 기를 가진 기재와 반응할 수 있다. 메르캅토기와 아이소시아나토 기 사이의 반응은 티오카르보닐이미노-함유 부착기를 형성한다. 아이소시아나토 기를 가진 적합한 기재에는 지지체 물질 상의 2-아이소시아나토에틸메타크릴레이트 공중합체의 코팅이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 지지체 물질에는 유리 및 중합체 물질, 예를 들어 폴리에스테르, 폴리이미드 등이 포함된다.
- [0163] 메르캅토기는 또한 할로카르보닐기를 가진 기재와 반응하여 카르보닐티오-함유 부착기를 형성할 수 있다. 할로카르보닐기를 가진 기재에는 예를 들어, 클로로카르보닐 치환된 폴리에틸렌이 포함된다.
- [0164] 메르캅토기는 또한 할로카르보닐옥시기를 가진 기재와 반응하여 옥시카르보닐티오-함유 부착기를 형성할 수 있다. 할로카르보닐기를 가진 기재에는 예를 들어, 클로로포름일 에스테르가 포함된다.
- [0165] 부가적으로, 메르캅토기는 에틸렌계 불포화 기를 가진 기재와 반응하여 티오알킬렌-함유 부착기를 형성할 수 있다. 에틸렌계 불포화 기를 가진 적합한 기재에는 부타다이엔으로부터 유도된 중합체와 공중합체가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0166] 아이소시아나토기는 하이드록시기를 가진 기재와 반응하여 옥시카르보닐이미노-함유 부착기를 형성할 수 있다. 하이드록시기를 가진 기재 물질의 예에는 폴리비닐 알코올, 코로나-처리된 폴리에틸렌, 폴리메타크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트의 하이드록시 치환된 에스테르, 및 유리 또는 중합체 물질 상의 폴리비닐 알코올 코팅이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0167] 아이소시아나토기는 또한 메르캅토기와 반응하여 티오카르보닐이미노-함유 부착기를 형성할 수 있다. 메르캅토기를 가진 기재 물질의 예에는 폴리메타크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트의 메르캅토 치환된 에스테르 및 메르캅토알킬실란으로 처리된 유리가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0168] 부가적으로, 아이소시아나토기는 1차 방향족 아미노기, 2차 방향족 아미노기, 또는 2차 지방족 아미노기와 반응하여 이미노카르보닐이미노-함유 부착기를 형성할 수 있다. 1차 또는 2차 방향족 아미노기를 가진 적합한 기재에는 폴리아민, 폴리에틸렌이민, 및 유리와 같은 지지체 물질 상의 또는 폴리에스테르 또는 폴리이미드와 같은 중합체 물질 상의 아미노알킬실란의 코팅이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.
- [0169] 아이소시아나토기는 또한 카르복실산기와 반응하여 0-아실 카르바모일-함유 부착기를 형성할 수 있다. 카르복실산기를 가진 적합한 기재에는 유리 또는 중합체성 지지체 상의 아크릴산 중합체 또는 공중합체의 코팅, 또는

메타크릴산 중합체 또는 공중합체의 코팅이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 공중합체에는 폴리에틸렌 및 폴리아크릴산 또는 폴리메타크릴산을 함유하는 공중합체가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 중합체 성 지지체 물질에는 폴리에스테르, 폴리이미드 등이 포함된다.

[0170] 할로실릴기, 알콕시실릴기, 또는 아실옥시실릴기는 실라놀기를 가진 기재와 반응하여 다이실록산-함유 부착기를 형성할 수 있다. 적합한 기재에는 다양한 유리, 세라믹 물질, 또는 중합체 물질로부터 제조된 것들이 포함된다. 이들 기는 또한 표면에 금속 하이드록사이드기를 가진 다양한 물질과 반응하여 실란-함유 결합을 형성할 수 있다. 적합한 금속에는 은, 알루미늄, 구리, 크로뮴, 철, 코발트, 니켈 및 아연이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 일부 실시 형태에서, 금속은 스테인레스강 또는 다른 합금이다. 중합체 물질은 실라놀기를 갖도록 제조될 수 있다. 예를 들어, 실라놀기를 가진 구매가능한 단량체에는 3-(트라이메톡시실릴)프로필 메타크릴레이트 및 3-아미노프로필트라이메톡시실란이 포함되며, 이들은 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 알드리치 케미칼 컴퍼니(Aldrich Chemical Co.)로부터 입수가 가능하다.

[0171] 아지도기는 예를 들어, 탄소-탄소 삼중 결합을 가진 기재와 반응하여 트리아졸다이일-함유 부착기를 형성할 수 있다. 아지도기는 또한 니트릴기를 가진 기재와 반응하여 테트라젠다이일-함유 부착기를 형성할 수 있다. 니트릴기를 가진 기재에는 유리 또는 중합체 물질과 같은 지지체 물질 상의 폴리아크릴로니트릴의 코팅이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 중합체성 지지체 물질에는 예를 들어, 폴리에스테르와 폴리이미드가 포함된다. 니트릴기를 가진 다른 적합한 기재에는 아크릴로니트릴 중합체 또는 공중합체 및 2-시아노아크릴레이트 중합체 또는 공중합체가 포함된다.

[0172] 아지도기는 또한 스트레인드(strained) 올레핀기와 반응하여 트리아졸다이일-함유 부착기를 형성할 수 있다. 스트레인드 올레핀기를 가진 적합한 기재는 헨던트 노르보르넨일 작용기를 가진 코팅을 포함한다. 적합한 지지체 물질에는 유리 및 중합체 물질, 예를 들어 폴리에스테르 및 폴리이미드가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0173] 아지리디닐기는 메르캅토기와 반응하여 β-아미노알킬티오알킬렌-함유 부착기를 형성할 수 있다. 메르캅토기를 가진 기재 물질의 예에는 폴리메타크릴레이트 또는 폴리아크릴레이트의 메르캅토 치환된 에스테르 및 메르캅토 알킬실란으로 처리된 유리가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0174] 부가적으로, 아지리디닐기는 카르복실산기와 반응하여 β-아미노알킬옥시카르보닐-함유 부착기를 형성할 수 있다. 카르복시를 가진 적합한 기재에는 유리 또는 중합체성 지지체 상의 아크릴산 중합체 또는 공중합체의 코팅, 또는 메타크릴산 중합체 또는 공중합체의 코팅이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 공중합체에는 폴리에틸렌 및 폴리아크릴산 또는 폴리메타크릴산을 함유하는 공중합체가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 적합한 중합체성 지지체 물질에는 폴리에스테르, 폴리이미드 등이 포함된다.

[0175] 할로알킬기는 예를 들어, 3차 아미노기를 가진 기재와 반응하여 4차 암모늄-함유 부착기를 형성할 수 있다. 3차 아미노기를 가진 적합한 기재에는 폴리다이메틸아미노스티렌 또는 폴리다이메틸아미노에틸메타크릴레이트가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0176] 마찬가지로, 3차 아미노기는 예를 들어, 할로알킬기를 가진 기재와 반응하여 4차 암모늄-함유 부착기를 형성할 수 있다. 할로알킬기를 가진 적합한 기재에는 예를 들어, 지지체 물질 상의 할로알킬실란의 코팅이 포함된다. 지지체 물질에는 유리 및 중합체 물질, 예를 들어, 폴리에스테르 및 폴리이미드가 포함되지만, 이에 한정되지 않는다.

[0177] 다이설파이드 또는 알킬 다이설파이드기는 예를 들어, 금속 표면과 반응하여 금속 황화물-함유 부착기를 형성할 수 있다. 적합한 금속에는 금, 백금, 팔라듐, 니켈, 구리, 및 크로뮴이 포함되지만, 이에 한정되지 않는다. 기재는 또한 산화인듐주석과 같은 합금 또는 유전 물질(dielectric material)일 수 있다.

[0178] 벤조트리아졸릴은 예를 들어, 금속 또는 금속 산화물 표면을 가진 기재와 반응할 수 있다. 적합한 금속 또는 금속 산화물에는 예를 들어, 은, 알루미늄, 구리, 크로뮴, 철, 코발트, 니켈, 아연 등이 포함된다. 금속 또는 금속 산화물에는 합금, 예를 들어 스테인레스강, 인듐 주석 산화물 등이 포함될 수 있다.

[0179] 포스포노, 포스포로아미도, 또는 포스포토는 예를 들어, 금속 또는 금속 산화물 표면을 가진 기재와 반응할 수 있다. 적합한 금속 또는 금속 산화물에는 예를 들어, 은, 알루미늄, 구리, 크로뮴, 철, 코발트, 니켈, 아연 등이 포함된다. 금속 또는 금속 산화물에는 합금, 예를 들어 스테인레스강, 인듐 주석 산화물 등이 포함될 수 있다.

- [0180] 에틸렌계 불포화 기는 예를 들어, 메르캅토기로 치환된 알킬기를 가진 기재와 반응할 수 있다. 이 반응은 헤테로알킬렌-함유 부착기를 형성한다. 적합한 기재에는 예를 들어, 폴리아크릴레이트 또는 폴리메타크릴레이트의 메르캅토-치환된 알킬 에스테르가 포함된다.
- [0181] 에틸렌계 불포화 기는 또한 화학적 증착 방법을 이용하여 형성된 규소 기재와 같은, 규소 표면을 가진 기재와 반응할 수 있다. 그러한 규소 표면은 백금 촉매 존재 하에서 에틸렌계 불포화 기와 반응하여 알킬렌기에 결합된 Si를 가진 부착기를 형성할 수 있는 실릴 하이드라이드(즉, -SiH)를 함유할 수 있다.
- [0182] 화학식 I의 결합 화합물은 기재와 접촉한 상태로 위치될 때 자가-조립 과정을 겪을 수 있다. 용어 "자가-조립"은 물질이 기재와 접촉될 때 기재-부착된 결합 기의 단층을 자발적으로 형성할 수 있는 과정을 말한다. 예를 들어, 다이설파이드 또는 알킬 다이설파이드 X 기를 가진 화합물은 금 기재에 노출될 때 자가-조립 과정을 겪을 수 있다. 다른 예로서, 할로실릴 X 기를 가진 화합물은 다이아몬드 유사 유리 또는 유리 기재에 노출될 때 자가-조립 과정을 거칠 수 있다.
- [0183] 기재의 표면에서의 결합 기의 부착(즉, 화학식 II의 기재-부착된 결합 기의 형성)은 예를 들어, 화학식 I로부터 유도된 결합 기의 부착 전에 그리고 부착 후에 기재 상의 액체의 접촉각 측정(예를 들어, 접촉각은 기재 표면에서의 결합 기의 부착시에 변화될 수 있음), 타원 해석법(ellipsometry)(예를 들어, 부착된 층의 두께를 측정할 수 있음), 비행시간형 질량 분석법(time-of-flight mass spectrometry)(예를 들어, 표면 농도는 결합 기의 기재에서의 부착시에 변화될 수 있음), 및 푸리에 변환 적외선 분광법(예를 들어, 반사율과 흡광도는 결합 기의 기재에서의 부착시에 변화될 수 있음)과 같은 기술을 이용하여 탐지될 수 있다.
- [0184] 기재-부착된 결합 기는 1차 또는 2차 아미노-함유 물질과 반응할 수 있는 플루오로알콕시카르보닐기를 갖는다. 일부 실시 형태에서, 아미노-함유 물질은 예를 들어, 아미노산, 펩티드, DNA, RNA, 단백질, 효소, 세포 기관, 면역글로빈, 또는 그 단편과 같은 생물분자이다. 다른 실시 형태에서, 아미노-함유 물질은 아미노-함유 분석물과 같은 비생물학적 아민이다. 다른 물질이 아미노-함유 물질에 결합될 수 있다. 예를 들어, 상보성 RNA 또는 DNA 단편은 고정된 RNA 또는 DNA 단편과 혼성화될 수 있다. 생물학적 아미노-함유 물질은 흔히 기재에 부착된 후 활성인 채로 남아 있을 수 있다(즉, 화학식 III에 따른 물품은 기재에 고정된 생물학적 활성 아미노-함유 물질을 포함할 수 있다). 예를 들어, 고정된 항체는 항원과 결합할 수 있거나, 또는 고정된 항원은 항체와 결합할 수 있다. 아미노-함유 물질은 세균에 결합할 수 있다(예를 들어, 고정된 아미노-함유 물질은 세균에 특이적으로 결합할 수 있는 부분을 가진 생물분자일 수 있다). 보다 구체적인 예에서, 고정된 아미노-함유 물질은 *스타필로코커스 아우레우스(Staphylococcus aureus)* 세균에 결합할 수 있다.
- [0185] 고정된 아미노-함유 물질의 존재는 예를 들어, 질량 분석법, 접촉각 측정, 적외선 분광법, 및 타원 해석법을 이용하여 결정될 수 있다. 부가적으로, 만일 아미노-함유 물질이 생물학적 활성 물질이라면 다양한 면역분석법 및 광학 현미경 기술을 이용할 수 있다.
- [0186] 고정된 생물학적 아미노-함유 물질은 질환 또는 유전적 결함의 의학적 진단에 유용할 수 있다. 고정된 아미노-함유 물질은 또한 생물학적 분리에 또는 다양한 생물분자의 존재의 검출에 사용될 수 있다. 부가적으로, 고정된 아미노-함유 물질은 생물반응기에서 또는 다른 물질을 제조하기 위한 생물촉매로서 사용될 수 있다. 기재-부착된 결합 기는 아미노-함유 분석물을 검출하기 위해 사용될 수 있다.
- [0187] 화학식 II의 기재-부착된 결합 기는 전형적으로 N-하이드록시석신이미드의 유도체인 결합 화합물을 이용하여 제조된 이전에 공지된 물품에 비하여 (예를 들어, 약 10의 pH에서) 향상된 가수분해 안정성을 갖는다. 또한, 화학식 II의 기재-부착된 결합 기는 전형적으로 아즈락톤 화합물 또는 퍼플루오로페닐 에스테르를 이용하여 제조된 다른 이전에 공지된 물품에 비하여 향상된 가수분해 안정성을 갖는다. 가수분해 안정성 때문에, 화학식 I의 결합 화합물 및 화학식 II의 기재-부착된 결합 기는 전형적으로 수성 시스템에서 사용될 수 있다. 또 추가로, 화학식 II의 기재-부착된 결합 기는 전형적으로 트라이플루오로에틸 (-CH₂CF₃) 에스테르의 아민에 대한 반응성에 비하여 아민에 대해 향상된 반응성을 갖는다.
- [0188] 아미노-함유 물질이 기재-부착된 결합 기의 플루오로알킬카르보닐기와 반응할 때, 고정화 기가 형성되며, 이는 아미노-함유 물질을 기재에 연결시킨다(즉, 형성된다면 화학식 III에 따른 기재 고정된 아미노-함유 물질). 아미노-함유 물질과 기재-부착된 결합 기의 플루오로알콕시카르보닐기의 반응 속도는 전형적으로 플루오로알콕시카르보닐기의 가수분해 속도보다 더 빠르다. 즉, 아미노-함유 물질의 고정화는 가수분해 반응보다 빠른 속도로 일어난다. 아미노-함유 물질은 카르보닐이미노 공유 결합의 형성으로 인하여 일단 기재에의 연결이 발생하면 쉽게 치환되지 않는다.

실시예

[0189] 이들 실시예는 단지 예시 목적만을 위한 것이며, 첨부된 청구의 범위의 범주를 제한하려는 것이 아니다. 표시되지 않으면, 실시예 및 본 명세서의 나머지 부분에서 모든 부, 백분율, 비 등은 중량을 기준으로 한다. 달리 지시되지 않는 한, 사용한 용매 및 기타 시약은 미국 위스콘신주 밀워키 소재의 시그마-알드리치 케미칼 컴퍼니로부터 획득하였다.

약어 표

약어 또는 상표명	설명
DTUA	11,11'-다이티오비스운데칸산
NHS	N-하이드록시석신이미드
골드 필름즈(Gold Films)	미국 위스콘신주 매디슨 소재의 플래타이퍼스 테크놀로지스(Platypus Technologies)로부터 구매가능한 2,000 옹스트롬 두께의 금 필름
SAM	자가 조립된 단층
Pt/DVTMDS	톨루엔 중의 15% 백금-비닐테트라메틸다이실록산
DMF	다이메틸포름아미드
THF	테트라하이드로퓨란
트윈(TWEEN)-25	미국 미주리주 세인트 루이스 소재의 시그마(Sigma)로부터의 폴리옥시에틸렌소르비탄 모노라우레이트

[0190]

[0191] 시험 방법

[0192] 가수분해 안정성의 반감기

[0193] 금 필름 상의 SAM의 아민-반응성 포획용 화학적 화합물의 가수분해 안정성의 반감기를, 84° 에 설정된 반사 장치를 갖춘, 액체 질소 냉각된 수은-카드뮴-텔루라이드 검출기를 이용하여 바이오라드(BioRad) 분광계에서 RA-FTIR(반사율 흡광도 푸리에 변환 적외선(Reflectance Absorbance Fourier Transform Infrared))에 의해 측정하였다. 2 cm⁻¹의 해상도로 400 스캔을 이용하여 스펙트럼을 수집하였다. 중수소화된 헥사데칸티올로부터 형성된 SAM을 이용하여 기준 스펙트럼을 수집하였다. 가수분해 안정성을 SAM-코팅된 금 필름을 최대 48시간 동안 pH 10의 탄산염 완충제 내에 침지시킴으로써 측정하였다. 설정된 시간 간격에서, 완충된 용액으로부터 SAM-코팅된 금 필름을 제거하고, RA-FTIR을 찍었으며, 여기서 1782±2 cm⁻¹에서 카르보닐 피크의 강도를 측정하였다.

[0194] 형광에 의한 IgG 포획의 측정

[0195] 밀리리터 당 130, 50, 13, 5 및 0 마이크로그램의 농도를 가진 Cy5-IgG 시험 용액의 5 마이크로리터 스폿을 코팅된 표면에 적용하고 30분 동안 정치시켰다. 이 표면을 탈이온수 중 0.25 중량%의 트윈-25, 이어서 탈이온수로 행구었다. 표면을 질소 하에서 건조시키고, 미국 노스캐롤라이나주 리서치 트라이앵글 파크 소재의 테칸 그룹 리미티드(Tecan Group LTD)로부터 상표명 엘에스 시리즈 테칸(LS SERIES TECAN)으로 구매가능한 형광 판독기 내에 넣었다. 초점 높이를 1002 마이크로미터로 조정하고 40 마이크로미터 해상도, 195의 이득(gain), 3 마이크로미터의 오버샘플링(oversampling), 및 ±150 마이크로미터의 핀홀 깊이 초점(pinhole depth focus)을 이용하여 단일 스캔 측정을 행하였다. 데이터를, 미국 캘리포니아주 서니베일 소재의 몰레큘러 디바이시스 코포레이션(Molecular Devices Corp)으로부터 상표명 진픽스 프로(GenePix Pro)로 구매가능한 소프트웨어를 사용하여 16비트 픽셀화 TIFF 파일로서 분석하였다.

[0196] Cy5로 표지된 IgG의 제조

[0197] Cy5 염료 (3H-인돌륨, 2-[5-[1-[6-[(2,5-다이옥소-1-피롤리딘)옥시]-6-옥소헥실]-1,3-다이하이드로-3,3-다이메틸-5-설포-2H-인돌-2-일리덴]-1,3-벤타다이엔일]-1-에틸-3,3-다이메틸-5-설포-, 내부 염 (9CI))의 3개의 바이알의 내용물을 다이메틸설포사이드 (DMSO)에 100 마이크로리터의 총 부피로 용해시켰다. Cy5 염료의 바이알들은 미국 뉴저지주 피스카타웨이 소재의 지이-아머삼 바이오사이언시즈(GE-Amersham Biosciences)로부터 획득하였다. 생성된 염료 용액을 0.1 M 탄산나트륨 (pH 9.0) 중 5 mg/ml의 생쥐 IgG의 용액 1 ml에 첨가하였다. 생쥐 IgG를 미국 미주리주 세인트루이스 소재의 시그마로부터 입수하였다. 생성된 용액을 광 노출로부터 보호하였으며 실온에서 45분 동안 부드럽게 교반하였다. 이 용액은 Cy5-표지된 항체 및 미반응 Cy5를 함유하였다.

- [0198] Cy5-표지된 항체(Cy5-IgG)를 겔 여과 크로마토그래피를 사용하여 미반응 Cy5 표지체로부터 분리하였다. Cy5-IgG 및 미반응 Cy5를 함유한 용액을, pH 7.4의 인산염 완충액(PBS)을 이용하여 평형화한 PD-10 컬럼에 첨가하였다. PD-10 컬럼을 미국 뉴저지주 피스카타웨이 소재의 지이-아머삼 바이오사이언시즈로부터 입수하였다. Cy5-IgG 분획을 pH 7.4의 PBS로 세척하여 수집하였다. Cy5/IgG 비를 Cy5-IgG 분획 중의 IgG 농도(280 nm)와 Cy5 농도(650 nm)를 측정하여 계산하였다. Cy5와 IgG의 제조업자에 의해 제공된 제품 설명서에 따라 280 nm에서 공유 결합된 Cy5로부터의 흡광도 기여도 뿐만 아니라 IgG와 Cy5의 흡광 계수를 얻었다. 최종 Cy5-IgG 용액은 Cy5-IgG의 농도가 1.3 mg/ml이고, Cy5/IgG의 비가 2.2였다.
- [0199] 제조예 1: 다이설파이드 N-운데카노일 헥사플루오로-아이소-프로필 에스테르의 제조
- [0200] DTUA (0.50 g)를 미량의 DMF를 함유한 3 ml의 CH₂Cl₂ 중의 티오닐 클로라이드(0.15 g)와 반응시켜 이산 클로라이드로 전환시켰다. 이 물질에 건조 THF(2.0 ml), 그리고 헥사플루오로-아이소-프로판올 (0.208 g), 에틸 다이아이소프로필 아민 (0.17 g) 및 THF (0.81 g)의 혼합물을 첨가하였다. 혼합물을 하룻밤 교반하고, 물로 세척하고, 여과하여 고체 생성물을 단리하였다(0.502 g). 구조를 NMR에 의해 확인하였다.
- [0201] 제조예 2: PEG 개질된 다이설파이드 N-운데카노일 헥사플루오로아이소프로필 에스테르의 제조
- [0202] 제조예 1에서 개시된 바와 같이 제조한 DTUA 이산 클로라이드 (10.9 g)를 CH₂Cl₂ (30 ml)에 용해시키고, 이 용액을 30 ml의 CH₂Cl₂ 중의 2-아미노노톡시에탄올(9.67 g)의 용액에 첨가하였다. 아세토니트릴로부터의 재결정화에 의해 다이아미드 다이올 생성물 (12.59 g)을 회수하였다. 이 다이올 (3.00 g)을 석신산 무수물 (1.08 g) 및 트라이에틸아민(1.15 g)과 혼합하고 90℃로 가열하여 짙은 액체를 형성하였다. IR 분석에 의하면 몇 시간내에 완전한 반응이 나타났으며, 생성물을 냉각시키고 아세토니트릴로부터 재결정화하여 3.43 g을 얻었다. 산 (0.50 g)을 미량의 DMF를 함유한 3 ml의 CH₂Cl₂에 용해시키고, 티오닐 클로라이드(0.15 g)로 처리하였다. 회전 증발기를 이용하여 용매를 제거하고, 다이아실 클로라이드를 2 ml의 THF에 용해시켰다. 0.8 g의 THF 중의 에틸 다이아이소프로필 아민(0.17 g) 및 헥사플루오로아이소프로판올(0.208 g)의 용액을 첨가하였다. 하룻밤 후, 혼합물을 물로 세척하고, 고체 생성물을 수집하고 0.502 g으로 건조시켰다. 구조를 NMR에 의해 확인하였다.
- [0203] 제조예 3: 다이설파이드 N-운데카노일 N-하이드록시석신이미드 에스테르의 제조
- [0204] DTUA의 이산 클로라이드 (DTUA (2.00 g)를 미량의 DMF를 함유한 CH₂Cl₂ (12.6 g) 중의 티오닐 클로라이드(1.15 g)와 반응시켜 제조함)에 NHS (1.11 g), 피리딘 (0.80 g) 및 CH₂Cl₂ (3 ml)의 혼합물을 첨가하였다. 혼합물을 하룻밤 교반시켰다. 용매를 회전 증발기로 제거하고, 생성된 고체를 물로 세척하고, 아이소-프로판올로부터 재결정화하였다. 구조를 NMR에 의해 확인하였다.
- [0205] 제조예 4: 다이설파이드 N-운데카노일 펜타플루오로페닐 에스테르의 제조
- [0206] DTUA의 이산 클로라이드(0.50 g) (제조예 1에 개시된 바와 같이 제조함)에 CHCl₃ (2.0 g) 및 펜타플루오로페놀 (0.14 g) 및 피리딘 (0.1 g)을 첨가하였다. 혼합물을 하룻밤 교반하고, CHCl₃ 을 회전 증발기에서 제거하고, 잔류물을 아이소프로판올/물 혼합물로 세척하고, 여과하여 고체 생성물을 얻었다. 조성을 NMR에 의해 확인하였다.
- [0207] 제조예 5: 헥사플루오로-아이소-프로필-11-(트라이클로로실릴)운데카노에이트의 제조
- [0208] 운데실레닐 클로라이드 (10.1 g)를 50 ml의 CH₂Cl₂에 용해시키고, 헥사플루오로아이소프로판올 (9.5 g)을 이것에 첨가하고 이어서 발열 반응을 온건하게 하기 위하여 얼음조를 이용하여 다이아이소프로필에틸아민(6.6 g)을 적가하였다. 생성물을 물로 2회 세척하고, 건조시키고, 회전 증발기로 용매를 제거하여 13.4 g의 운데실레닐 에스테르를 생성하였다. 운데실레닐 에스테르를 CH₂Cl₂에 용해시키고, HSiCl₃ (9.0 g) 및 2 방울의 Pt/DVDMS 촉매를 첨가하고, 생성된 혼합물을 하룻밤 40℃에서 교반하여 원하는 물질을 얻었다.
- [0209] 제조예 6: 헥사플루오로-아이소-프로필-11-(다이메틸클로로실릴)운데카노에이트의 제조
- [0210] 상기의 제조예 5에서 개시된 바와 같이 제조한 운데실레닐 에스테르의 샘플을 약 1 mm Hg에서 비점 84℃로 증류시켰다. 운데실레닐 에스테르 샘플 (20.0 g)을 톨루엔 중의 Me₂SiHCl (6.0 g), 및 2 방울의 Pt/DVDMS 촉매와 혼합하고, 70℃로 하룻밤 가열하였다. 생성물을 133 Pa(1 mm Hg)에서 주 분획 비점 119℃로 증류시켰다.

[0211] 제조예 7: 다이실라이드 N-운데카노일 퍼플루오로-tert-부틸 에스테르의 제조

[0212] DTUA (0.25 g)를 제조예 1에서 개시된 바와 같이 티오닐 클로라이드와 반응시켜 이산 클로라이드로 전환시켰다. 이 물질에 건조 THF (2.0 g), 그리고 퍼플루오로-아이소-부탄올(0.15 g), 에틸 다이아이소프로필 아민 (0.08 g) 및 THF (0.81 g)의 혼합물을 첨가하였다. 혼합물을 하룻밤 교반하였다.

[0213] 실시예 1

[0214] 금 필름을 제조예 1에서 제조한 다이실라이드 용액(메틸 에틸 케톤 중 250 마이크로몰)에 1시간 동안 침액시킴으로써 제조예 1에서 제조한 다이실라이드로 골드 필름을 코팅하였다. 이 코팅된 골드 필름을 상기에 설명한 시험 방법을 이용하여 pH 10에서의 반감기에 대해 시험하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 코팅된 골드 필름을 상기에 설명한 시험 방법을 이용하여 형광에 의해 cy5-IgG 포획에 대해 시험하였다. 결과가 표 2에 요약되어 있다.

[0215] 실시예 2

[0216] 금 필름을 제조예 2에서 제조한 다이실라이드 용액(메틸 에틸 케톤 중 250 마이크로몰)에 1시간 동안 침액시킴으로써 제조예 2에서 제조한 다이실라이드로 골드 필름을 코팅하였다. 이 코팅된 골드 필름을 상기에 설명한 시험 방법을 이용하여 pH 10에서의 반감기에 대해 시험하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 코팅된 골드 필름을 상기에 설명한 시험 방법을 이용하여 형광에 의해 cy5-IgG 포획에 대해 시험하였다. 결과가 표 2에 요약되어 있다.

[0217] 비교예 C1

[0218] 금 필름을 제조예 3에서 제조한 다이실라이드 용액(메틸 에틸 케톤 중 250 마이크로몰)에 1시간 동안 침액시킴으로써 제조예 3에서 제조한 다이실라이드로 골드 필름을 코팅하였다. 이 코팅된 골드 필름을 상기에 설명한 시험 방법을 이용하여 pH 10에서의 반감기에 대해 시험하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 코팅된 골드 필름을 상기에 설명한 시험 방법을 이용하여 형광에 의해 cy5-IgG 포획에 대해 시험하였다. 결과가 표 2에 요약되어 있다.

[0219] 비교예 C2

[0220] 금 필름을 제조예 4에서 제조한 다이실라이드 용액(메틸 에틸 케톤 중 250 마이크로몰)에 1시간 동안 침액시킴으로써 제조예 4에서 제조한 다이실라이드로 골드 필름을 코팅하였다. 이 코팅된 골드 필름을 상기에 설명한 시험 방법을 이용하여 pH 10에서의 반감기에 대해 시험하였다. 결과를 표 1에 나타낸다. 코팅된 골드 필름을 상기에 설명한 시험 방법을 이용하여 형광에 의해 cy5-IgG 포획에 대해 시험하였다. 결과가 표 2에 요약되어 있다.

표 1

예	pH 10에서의 반감기 (시간)
1	78
2	38
C1	3.75
C2	19.25

[0221]

표 2

농도 (마이크로그램/ml)	형광 실시예 1	형광 실시예 2	형광 비교예 C1	형광 비교예 C2
0	160	151	115	132
1.3	458	590	179	235
5	1986	2817	585	850
13	3588	6054	1497	3361
25	4867	9750	4035	4317
50	8404	15435	10198	7810
130	13022	27553	18645	12236

[0222]