



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0011400

(43) 공개일자 2016년02월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07C 337/08 (2006.01) G01N 31/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0092425

(22) 출원일자 2014년07월22일

심사청구일자 2014년07월22일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

손영아

대전광역시 유성구 지족로 343, 211동 2201호(지족동, 반석마을아파트)

(74) 대리인

특허법인한빛

전체 청구항 수 : 총 6 항

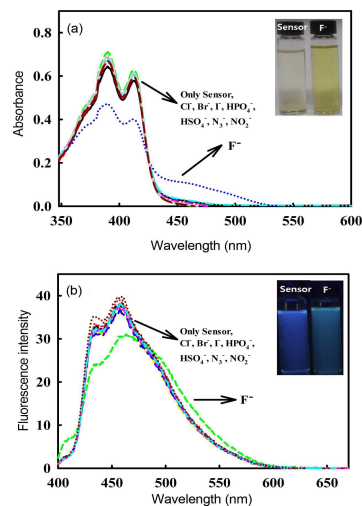
(54) 발명의 명칭 불소 음이온 선택성을 갖는 신규 파이렌 화합물 및 이를 포함하는 화학센서

(57) 요약

본 발명은 특정 음이온에 대해 고선택성을 갖는 파이렌(pyrene) 계열 화합물 및 이의 제조방법, 상기 파이렌 계열 화합물을 포함하는 불소 음이온 검출용 화학센서를 제공한다.

본 발명에 따른 화학센서는 불소 음이온(F^-)에 대해 높은 선택성을 가질 뿐만 아니라 민감성을 가지므로, 불소 음이온의 검출물질로서 용이하게 적용될 수 있다.

대표도 - 도1



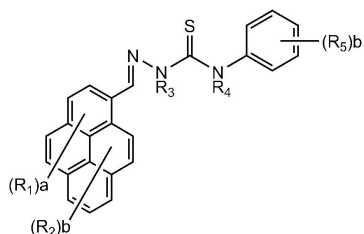
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



상기 식에서,

R_1 내지 R_5 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 구성된 군으로부터 선택되며, 이때 R_1 내지 R_5 가 각각 복수 개인 경우, 복수의 R_1 내지 R_5 는 각각 서로 동일하거나 또는 상이하고,

여기서 상기 탄소수 1 내지 6의 알킬기는 할로젠 또는 시아노기로 치환될 수 있으며,

a 는 1 내지 4의 자연수이며, b 는 1 내지 5의 자연수이다.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소 원자인 것을 특징으로 하는 화합물.

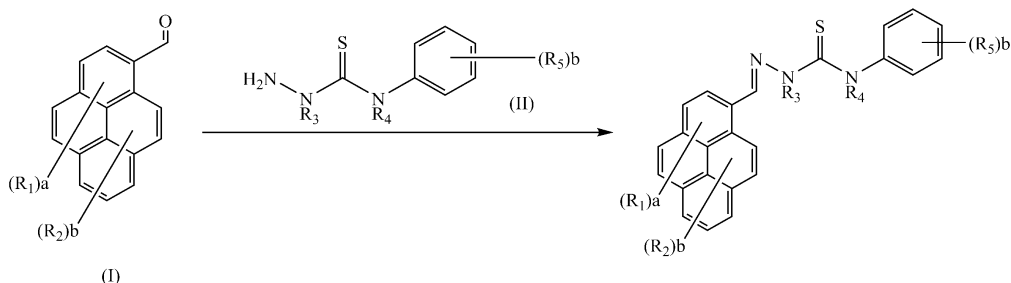
청구항 3

제1항에 있어서, 불소(F^-) 음이온 선택성을 갖는 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 4

파이렌 알데히드계 화합물(I)과 티오우레아계 화합물(II)을 알코올에 혼합한 후 질소 분위기 하에서 환류반응시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법:

[반응식 1]



상기 식에서,

R_1 내지 R_5 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 구성된 군으로부터 선택되며, 이때 R_1 내지 R_5 가 각각 복수 개인 경우, 복수의 R_1 내

지 R_5 는 각각 서로 동일하거나 또는 상이하고,

여기서 상기 탄소수 1 내지 6의 알킬기는 할로겐 또는 시아노기로 치환될 수 있으며,

a는 1 내지 4의 자연수이며, b는 1 내지 5의 자연수이다.

청구항 5

제1항에 따른 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 불소 음이온 검출용 화학센서.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 화학센서는 화학식 1로 표시되는 화합물과 불소 음이온 (F^-)과의 수소결합 복합체 형성을 통해 색깔 변화 또는 흡광도 변화를 나타내는 것을 특징으로 하는 불소 음이온 검출용 화학센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 특정 음이온에 대한 높은 선택성과 우수한 감도를 갖는 파이렌(pyrene)계 화합물 및 이를 이용한 화학센서에 관한 것으로, 보다 상세하게는 불소 음이온과 복합체 형성을 통해 분광학적 특성이 자체적으로 변화됨으로써, 불소 음이온(F^-)을 높은 선택성과 민감성을 가지고 감지할 수 있는 신규 파이렌계 화학센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

최근 음이온 검출용 분자 디바이스(molecular devices for anion detection)를 개발하기 위한 노력이 진행 중이며, 특히 염료 화학센서는 특정 중금속 이온이나 음이온과 같은 해로운 물질을 검출하는 특성으로 인해 현재 많은 관심을 받고 있다. 이러한 화학센서의 개발을 통해 자연환경이나 인접 생활환경 등에서 특정 유해 물질의 존재 및 이들의 함량을 모니터링하고자 하나, 이의 선택성 및 민감도 면에서 한계가 있어 실제 적용이 쉽지 않았다.

[0003]

한편, 음이온들은 많은 생물학 및 화학 시스템에서 이들의 중요한 역할로서 주목받고 있다. 이러한 음이온들 중 에서, 불소 음이온(F^-)은 골다공증(osteoporosis)의 치과 케어 처리(dental care treatment)에서 생물학적으로 중요한 역할로 인해 많은 연구가 되고 있는데, 이러한 F^- 이온의 고농도는 인체에 위험하다. 따라서 종래 검출물질에 비해, F^- 이온에 대한 높은 선택성과 감도가 우수한 검출물질, 즉 신규 화학센서의 개발이 크게 요구되고 있는 실정이다.

[0004]

또한 근래 핫이슈로 주목받고 있는 불산 누출의 경우, 산 가스의 감지와 더불어 불소 이온의 선택적 센싱 및 감지 특성이 추가적으로 요구된다. 즉, 여러 종류의 산 가스가 누출됐을 경우, 누출된 산 가스 성분 중에 불소 이온의 함유 여부를 선택적으로 확인 및 판단함으로써, 특히 불산 가스 누출에 대해 적절한 판단 및 안전조치를 취하도록 할 수 있는 신규 화학센서의 개발이 필요하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

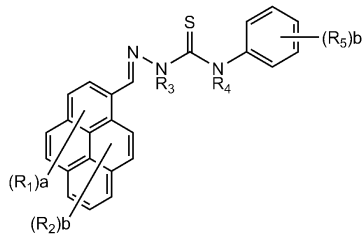
[0005]

본 발명은 진술한 문제점을 해결하고자 안출된 것으로서, 불소 음이온에 대해 높은 선택성과 민감성을 가지므로, 불소 음이온의 존재 유무를 용이하게 검출할 수 있는 신규 파이렌계 화학센서를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물, 바람직하게는 파이렌계 염료 화합물을 제공한다.

화학식 1



[0007]

[0008] 상기 식에서,

[0009]

R_1 내지 R_5 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 구성된 군으로부터 선택되며, 이때 R_1 내지 R_5 가 각각 복수 개인 경우, 복수의 R_1 내지 R_5 는 각각 서로 동일하거나 또는 상이하고,

[0010]

여기서 상기 탄소수 1 내지 6의 알킬기는 할로젠 또는 시아노기로 치환될 수 있으며,

[0011]

a 는 1 내지 4의 자연수이며, b 는 1 내지 5의 자연수이다.

[0012]

또한, 본 발명은 파이렌 알데히드계 화합물(I)과 티오우레아계 화합물(II)을 알코올에 혼합한 후 질소 분위기 하에서 환류반응시키는 단계를 포함하는 상기 화학식 1로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0013]

나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 불소 음이온 검출용 화학센서를 제공한다.

[0014]

여기서, 상기 화학센서는 화학식 1로 표시되는 화합물과 불소 음이온 (F^-)과의 수소결합 복합체의 형성을 통해 색깔 변화 및/또는 흡광도 변화를 나타내는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0015]

본 발명에 따른 파이렌계 화학 센서는 불소 음이온(F^-)에 대해 높은 선택성을 가질 뿐만 아니라 민감성을 가지므로, 불소 음이온의 검출물질로서 유용하게 적용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0016]

도 1은 다양한 음이온 존재 하에서, 실시예 1의 파이렌계 염료센서의 자외선-가시광선(UV-vis) 흡광 스펙트럼(a) 및 방출 스펙트럼(b) 그래프이다.

도 2는 다양한 음이온 존재 하에서, 실시예 1의 파이렌계 염료센서의 450nm에서 흡수 피크 세기의 상대 비율(a) 및 407nm에서의 방출 피크 세기의 상대 비율(b)을 각각 나타내는 그래프이다.

도 3은 불소 음이온(F^-)의 몰 당량 변화에 대한 실시예 1의 파이렌계 염료센서의 자외선-가시광선(UV-vis) 흡광 스펙트럼(a) 및 방출 스펙트럼(b) 그래프이다.

도 4는 불소 음이온(F^-)에 대한 실시예 1의 파이렌계 염료센서의 Job's Plot 그래프이다.

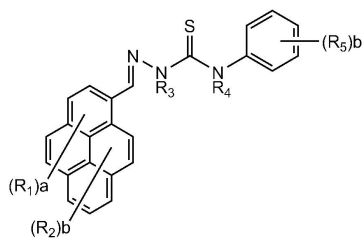
도 5는 불소 음이온(F^-)에 대한 실시예 1의 파이렌계 염료센서의 Benesi-Hildebrand Plot 그래프이다.

도 6은 실시예 1의 파이렌계 염료 화학센서와 불소 음이온(F^-) 간의 HOMO 및 LUMO 에너지 레벨을 나타내는 전자

분포도이다.

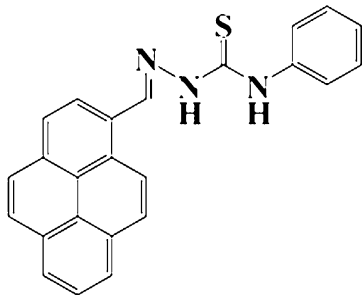
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0017] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0018] 본 발명은 불소 음이온(F^-)에 대해 높은 선택성과 민감성을 갖는 신규 화학센서를 제공하기 위해서, 티오우레아기와 파이렌 형광단(pyrene fluorophore)을 포함하는 상기 화학식 1의 신규 염료 센서를 디자인 및 합성하는 것을 특징으로 한다.
- [0019] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은, 분자 내 음이온 결합 유니트(anion binding unit)와 시그널링 유니트(signaling unit)로서 각각 파이렌(Pyrene) 유니트와 티오우레아(thiourea) 유니트를 포함한다.
- [0020] 여기서, 파이렌 유니트는 광범위하게 연구중인 형광물질 중 하나로서 발색단(chromophore) 또는 형광단(fluorophore)의 역할을 수행하며, 특정 음이온과 화학센서와의 상호작용에 의한 파장 흡수와 방출 강도의 변화를 시그널로서 나타내게 된다. 특히, 파이렌은 높은 방출 양자 수율, 장수명을 보여주는 그룹 중에서 일중 여기 상태(singlet excited state)를 갖고 있으며, 다양한 광물리학 성질을 가지고 있다.
- [0021] 또한 티오우레아 유니트는 금속 양이온이나 음이온과 같이 특정 타겟 이온들을 검출하기 위한 결합자리(binding site)의 역할을 수행한다. 즉, 티오우레아기 내의 $-NH$ fragments를 포함하는 결합자리는 음이온에 대한 좋은 수소결합 공여자(hydrogen bonding donors)로서, 이를 통해 음이온 인식 및 센싱 용도의 결합자리로서의 역할을 충실히 수행하게 된다.
- [0022] 실제로 본 발명에서는 불소 음이온 검출용 염료 화학센서로서 상기 화학식 1의 파이렌계 염료 화합물을 디자인하고 합성하였으며, 이러한 염료 화합물이 비색분석(calorimetric)과 방출 스펙트럼의 변화를 통해 불소 음이온의 존재를 검출하고 인식하는데 유용한 가능성을 가지고 있다는 것을 확인하였다.
- [0023] 여기서, 상기 파이렌계 염료 화학센서의 불소 음이온 검출특성은 자외선-가시광선(UV-vis) 영역에서의 광학적 특성, 즉 UV-vis 분광계와 방출 분광분석장치(emission spectrophotometer)를 사용하여 결정되었으며, 전자 밀도 분포와 HOMO, LUMO와 같은 에너지 레벨 계산은 *Material studio 4.3*을 통해 컴퓨터로 계산되어 결정되었다.
- [0024] 보다 구체적으로, 본 발명의 파이렌계 화합물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.
- [0025] [화학식 1]



- [0026]
- [0027] 상기 식에서,
- [0028] R_1 내지 R_5 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 구성된 군으로부터 선택되며, 이때 R_1 내지 R_5 가 각각 복수 개인 경우, 복수의 R_1 내지 R_5 는 각각 서로 동일하거나 또는 상이하고,
- [0029] 여기서 상기 탄소수 1 내지 6의 알킬기는 할로젠 또는 시아노기로 치환될 수 있으며,
- [0030] a는 1 내지 4의 자연수이며, b는 1 내지 5의 자연수이다.
- [0031] 상기 화학식 1에서, R_3 및 R_4 는 각각 독립적으로 수소원자인 것이 바람직하며, 보다 바람직하게는 R_1 내지 R_5 가 각각 독립적으로 수소 원자인 것이다. 일례로, 하기 화학식 2와 같이 보다 구체화될 수 있으나, 하기 화학식으로만 한정되는 것은 아니다.

화학식 2



[0032]

[0033]

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 티오우레아 유니트에 있는 -NH기의 2개의 프로톤과 불소 음이온이 배위결합을 통해 복합체를 형성하려는 경향이 있으므로, 불소(F^-) 음이온에 대한 높은 선택성을 나타내게 된다.

[0034]

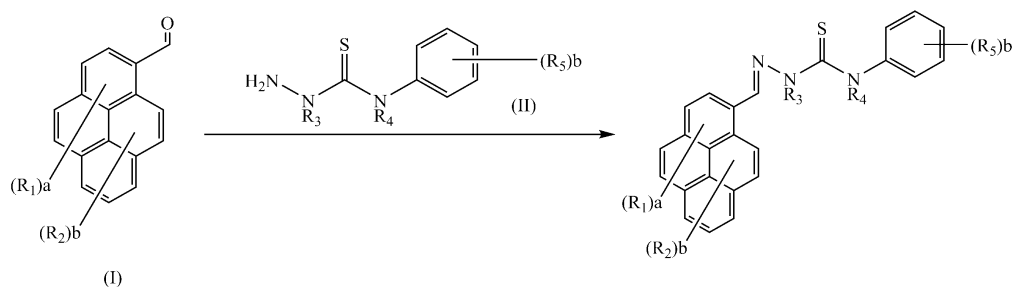
본 발명에 따른 화학식 1의 화합물은 일반적인 합성방법에 따라 합성될 수 있으며, 이러한 합성방법의 바람직한 일 실시예를 들면 다음과 같다.

[0035]

하기 반응식 1에 도시된 바와 같이, 파이렌 알데히드계 화합물(I)과 티오우레아계 화합물(II)을 알코올에 혼합한 후, 질소 분위기 하에서 환류반응시켜 제조될 수 있다.

[0036]

[반응식 1]



[0037]

[0038]

상기 식에서,

[0039]

R_1 내지 R_5 는 서로 동일하거나 또는 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 할로젠, 시아노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 6의 알킬기로 구성된 군으로부터 선택되며, 이때 R_1 내지 R_5 가 각각 복수 개인 경우, 복수의 R_1 내지 R_5 는 각각 서로 동일하거나 또는 상이하고,

[0040]

여기서 상기 탄소수 1 내지 6의 알킬기는 할로젠 또는 시아노기로 치환될 수 있으며, a는 1 내지 4의 자연수이며, b는 1 내지 5의 자연수이다.

[0041]

상기 알코올 용매는 당 업계에 알려진 통상적인 알코올 성분을 사용할 수 있으며, 일례로 탄소수 1 내지 6의 알킬기를 포함하는 알코올일 수 있다. 바람직하게는 에탄올일 수 있다. 본 발명에서, 알킬은 다른 기재가 없는 한, 탄소수 1 내지 6이 직쇄, 분지쇄, 또는 고리형의 포화 탄화수소를 가리킨다. 이러한 알킬기의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 이소부틸, sec-부틸, 또는 tert-부틸, 이소프로필, 이소펜틸, 또는 이소헥실 등이 포함되며, 이들에 특별히 제한되지 않는다.

[0042]

상기 반응식 1에서, 파이렌 알데히드계 화합물(I)과 티오우레아계 화합물(II)의 반응 비율은 1 : 0.5 ~ 2 몰비일 수 있으며, 바람직하게는 1 : 1~1.5 몰비일 수 있다. 그러나 화학식 1의 화합물이 제조될 수 있다면, 이들 간의 반응 비율은 특별히 제한되지 않는다.

[0043]

본 발명에서는 화학식 1의 화합물을 중심으로 하여 설명하고 있으나, 그 외 불소 음이온과 배위결합할 수 있는

통상적인 수소결합 제공기, 예컨대 우레아, 아미드 등의 치환기가 도입되는 파이렌계 화합물 역시 본 발명의 범주에 속한다.

- [0044] 상기와 같은 방법으로 제조되는 본 발명의 화학식 1로 표시되는 파이렌 계열 화합물은 다양한 분야에 활용될 수 있으며, 일례로 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 염료(dye)나 염료 조성물에 활용될 수 있다. 바람직하게는 불소 음이온(F^-)을 선택적으로 검출하는 화학센서(chemosensor)에 유용하게 사용될 수 있다.
- [0045] 이하, 불소 음이온(F^-)을 선택적으로 검출하기 위한 화학센서의 검출방법의 일례를 들면, 하기와 같다.
- [0046] 먼저, 상기 화학식 1로 표시되는 파이렌 계열 화합물을 용매에 용해시킨다.
- [0047] 상기 용매는 상기 파이렌 계열 염료 화합물을 용해시키면서 화학적 반응을 일으키지 않는 성분이라면, 당 업계에 알려진 통상적인 용매를 제한없이 사용할 수 있다. 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는, 물, 알코올, DMSO 또는 이들의 혼합 용매일 수 있다.
- [0048] 또한 상기 화학식 1로 표시되는 파이렌 계열 염료 화합물의 농도는 반드시 제한할 필요는 없다. 상기 파이렌계 염료 화합물의 농도가 낮을 경우 분광광도계 등을 이용하여 확인할 수 있으므로, 상기 염료 화합물의 농도는 적용 환경에 따라 다양하게 변화시킬 수 있다.
- [0049] 상기 파이렌계 화합물이 함유된 용액에 불소 음이온 함유 여부를 검출하고자 하는 시료를 첨가한다.
- [0050] 이때 시료 내에 불소 음이온이 함유되어 있으면, 본 발명의 파이렌계 화합물에 존재하는 수소결합 제공기 (예, $-NH$ 등)와 불소 음이온(F^-)이 배위결합을 통해 복합체 형성(complexation)을 통해 흡수 스펙트럼 및 방출 스펙트럼의 세기 변화가 발생하고 이로 인해 용액의 색깔이 변화됨으로써, 육안 및/또는 흡광 스펙트럼으로 불소 음이온의 존재 유무를 용이하게 식별할 수 있다.
- [0051] 본 발명에서는 불소 음이온이 포함된 액체 시료의 검출 형태를 예를 들어 설명하였으나, 그 외 불소 음이온이 포함된 고체 형태 또는 기체 형태의 시료에서 불소이온 선택성을 나타내는 경우도 본 발명의 범주에 속한다.
- [0052] 상기와 같이, 본 발명에서는 기존 파이렌 유도체에 신규 티오우레아 관능기를 도입하고, 이를 통해 불소 음이온에 대한 높은 선택성을 갖도록 하는 신규 화학구조적 설계 및 합성을 실시하였다. 특히, 본 발명에서는 다른 이온과 혼합된 상태에서도 선택적으로 불소 이온만을 검출할 수 있어 분자구조적 신규성 및 불소이온 검출의 선택성과 효율성에서 우수한 독창성을 나타낸다.
- [0053] 전술한 불소 이온의 높은 선택적 검출은, 최근 이슈화되고 있는 불산 가스 누출에 있어서, 산 가스의 검출과 더불어 불산 이온의 검출에 유용하게 적용될 수 있다. 이를 통해, 누출된 여러 다양한 산 가스 성분 중에 불소 이온의 함유 여부를 선택적으로 확인 및 판단하여, 특히 불산 가스의 검출 여부 및 이를 통한 적절한 안전조치를 취하도록 하는 중요한 화학센서로 사용될 수 있다. 이러한 화학센서의 기능은 환경부의 화학물질 안전원 등에서도 매우 중요하게 관심을 가지는 핵심 기능 및 요소에 해당된다.
- [0054] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.
- [0055] <재료 물질 및 측정기기>
- [0056] 하기 실시예에서 파이렌계 염료의 합성을 위해 사용된 모든 화학시약과 용매들은 알드리치사에서 구입하였으며, 추가 정제과정 없이 사용되었다.
- [0057] 제조된 화학센서의 분광학적 특성 측정을 위해서, 1H -NMR과 ^{13}C -NMR 분광기는 NMR 분광기(BRUKER AVNACE IIII 6000 operating 600 MHz)를 사용하여 측정되었다. 질량 측정을 위해서, ESI-Mass (Electrospray Ionization)는 JEOL MStation[JMS-700] Mass Spectrometer로 측정되었다. 흡광 및 형광 분광기는 Agilent 8453과 Shimadzu RF-5301PC fluorescent spectrophotometer(형광 분광분석장치)로 각각 측정되었으며, 전자밀도 분포와 에너지 포텐셜은 *Material Studio 4.3* 의 DMol3으로 계산되었다.
- [0058] 하기에, 본 발명의 염료 센서는 F^- 이온에 대해 흡수 스펙트럼 및 방출 스펙트럼의 변화를 나타내어, 불소이온

에 대한 선택적인 결합 능력을 갖는다는 것을 보여주었다. 또한, 염료센서, 염료센서와 F^- 이온과의 이론적 계산치는 HOMO 및 LUMO 수치, 전자밀도 분포 등과 같은 유용한 정보를 제공한다. 이러한 결과들을 통해, 본 발명의 염료 센서는 F^- 이온을 모니터링하기 위해 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

[0059] <실시예 1>

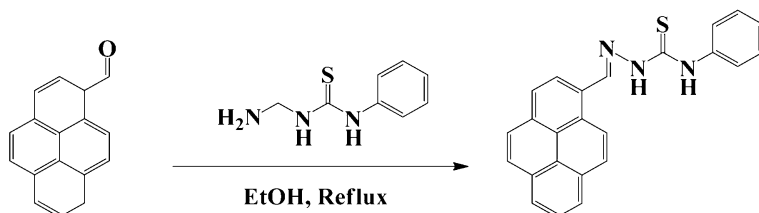
[0060] 파이렌-1-카르복살데히드(Pyrene-1-carboxaldehyde) (0.2328g, 1mmol)과 4-페닐티오세미카바자이드(4-phenylthiosemicarbazide) (0.1672g, 1mmol)을 에탄올 30ml에 혼합한 후 질소 분위기 하에서 환류하였다. 4시간 후 황색 침전물을 필터링한 후 컬럼 크로마토그래피의 실리카겔(Hexane : EA = 3:1)로 추가 정제하여 화합물(수득률 57%)을 수득하였다.

[0061] 1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6): 11.9 (s, 1H); 10.33 (s, 1H); 9.4 (s, 1H); 9.08-9.07 (d, 1H); 8.50-8.49 (d, 1H); 8.38-8.34 (q, 4H); 8.29-8.24 (q, 2H); 8.14-8.12 (t, 1H); 7.65-7.63 (d, 2H); 7.43-7.40 (t, 2H); 7.26-7.23 (t, 1H).

[0062] ^{13}C NMR (600 MHz, DMSO- d_6) δ 175.4, 140.7, 139.1, 132.0, 130.9, 130.1, 128.9, 128.7, 128.3, 128.1, 127.5, 126.7, 126.6, 126.1, 125.9, 125.8, 125.4, 125.1, 124.3, 124.0, 123.8, 121.5;

[0063] ESI-MS: 380.0 [Dye sensor + H] $^+$.

[0064] [반응식 2]



[0065]

[0066] <실험예 1. 다양한 음이온에 대한 염료센서의 선택성 평가>

[0067] 센서의 선택성은 센싱 특성에서 가장 중요한 특성 중 하나이다. 실시예 1에서 제조된 염료 센서(10^{-5} M)의 선택성 능력을 확인하기 위해서, DMSO에서 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , HPO_4^- , N_3^- , NO_2^- 이온과 같은 다양한 음이온들 (3 equiv)을 사용하여 UV-vis spectroscopy와 emission spectrophotometer를 측정하였다.

[0068] 도 1은 DMSO에서의 다른 다양한 음이온들(3 equiv.) 간의 염료 센서의 흡수 스펙트럼(a) 및 방출 스펙트럼(b)을 나타낸 것이다. 이때 삽입된 이미지는 염료 센서, 염료 센서와 불소 이온(F^-)과의 흡수 및 방출시 색 변화를 나타낸 것이다.

[0069] 도 1(a)은 다양한 음이온들에 대한 본 발명의 염료센서의 UV-vis 스펙트럼을 나타낸 것이다. 다른 음이온들과 비교하여, F^- 이온을 가진 염료 센서만이 다른 스펙트럼 양상을 보여주었는데, 즉 390nm와 411nm의 초기 흡수 피크들이 감소하였으며, 475nm에서의 새로운 밴드(centered)가 나타났다. 또한 도 1(a)에 삽입된 이미지는 실시예 1의 염료 센서(단독)와 실시예 1의 염료 센서과 F^- 이온과의 흡광도 변화를 각각 순차적으로 나타내는 사진이다. 하기 도 1(a)에서 보여지는 바와 같이, 무색에서 황색으로 변화된 것을 알 수 있었다.

[0070] 하기 도 1(b)는 다양한 음이온들에 대한 염료센서의 방출 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 이의 결과는 상기 도 1(a)의 흡수 특성과 유사하다. F^- 이온을 가진 염료센서가 독특한 스펙트럼을 형성하였는데, 보다 구체적으로 407nm에서의 방출 피크가 증가하였으며, 436nm와 464nm에서의 피크는 20nm 정도 적색 이동(red shifted)하면서 감소되었다. 또한 방출 색은 도 1(b)의 삽입 이미지에서 보여진 바와 같이, 청색에서 청녹색(greenish blue)으로 변화되었다.

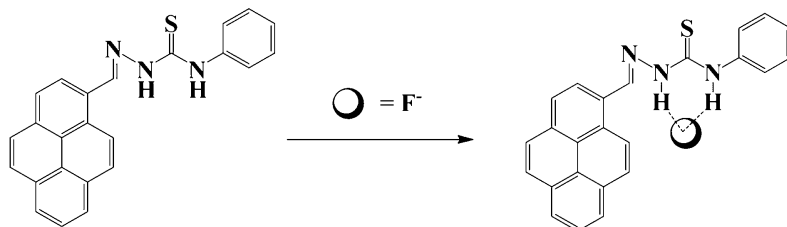
- [0071] <실험예 2. 염료센서의 타겟 음이온에 대한 선택성 평가>
- [0072] 다른 경쟁적인 음이온들에 비해, 타겟 음이온에 대한 선택성은 현저히 중요하다. 이를 측정하기 위해서, DMSO에서 F^- 음이온(3 equiv.)과 다른 음이온들(3 equiv.)이 존재하는 조건 하에서 염료 센서(10^{-5} M)의 흡수 및 방출 반응(response)를 측정하여 하기 도 2에 나타내었다.
- [0073] 도 2에서, 바(bar)는 450nm(a)에서의 흡수 피크와 407nm(b)에서의 방출 피크의 상대적인 강도 비율을 나타낸다. 이때, AF_{10N}^- 은 염료 센서와 F^- 이온과의 반응(response)을 의미하며, Ax는 염료센서+(F^- 이온 + A^-)의 반응 모두를 의미한다. 또한 X는 Cl^- , Br^- , I^- , HPO_4^- , HSO_4^- , N_3^- , NO_2^- 와 같은 서로 다른 음이온들이다.
- [0074] 실험 결과, 염료 센서의 흡수 및 방출 면에서 주목할만한 강도(intensity) 변화는 나타나지 않았다(도 2 참조). 보다 구체적으로, 다양한 음이온들은 어떠한 눈에 띄는 변화를 이끌어내지 못했으며, 염료 센서와 F^- 이온들 사이의 복합체 형성(complexation)을 방해하지 못하였다. 전술한 도 1 및 도 2의 결과를 통해, 본 발명의 염료 센서는 다른 음이온들에 비해 F^- 음이온에 대한 높은 선택성을 갖는다는 것을 알 수 있었다.
- [0075] <실험예 3. 염료센서의 민감성 평가>
- [0076] 선택성과 더불어, 민감성(sensitivity)은 센싱 특성에서 필요로 하는 것이다. 이를 위해서, DMSO에서 서로 다른 물 당량 (0-5 equiv.)의 F^- 이온을 첨가하여 염료센서(10^{-5} M)의 흡수 및 방출 스펙트럼의 변화를 측정하였다.
- [0077] 도 3은 DMSO에서 서로 다른 물 당량 (0-5 equiv.)의 F^- 이온 추가에 따른 염료 센서(10^{-5} M)의 흡수 스펙트럼(a) 및 방출 스펙트럼(b)의 변화를 도시한 것이다. 이때 삽입 이미지는 F^- 이온의 서로 다른 물 당량에 대한 염료 센서의 흡수(a) 및 방출(b)의 강도 비율을 도시한 것이다.
- [0078] 도 3(a)에서, 염료 센서의 흡수 스펙트럼은 390nm와 410nm에서 2개의 흡수 피크를 보여주었다. F^- 이온과 염료 센서를 적정(titration)하는 동안, 390nm와 410nm의 초기 흡수 피크들은 360nm에서 isobestic point를 보여주면서 점점 감소하였다. 밴드 중심(centered)이 475nm인 흡수 피크가 425nm에서 isobestic point를 가지고 새롭게 나타났다. 또한 도 3(b)에서, 염료 센서의 방출 스펙트럼은 F^- 이온 물 당량이 증가함에 따라 변화되었다. 염료 센서의 방출 밴드들은 407nm, 434nm, 458nm에서 나타났다. F^- 음이온과 염료센서를 적정하는 동안, 407nm의 방출 밴드는 점점 증가하였으며, 434nm와 458nm의 다른 방출 밴드들은 현저히 감소되었다. 또한 약 20nm 정도 적색 이동(red shifted)이 나타났다. 이러한 결과들은 염료센서가 F^- 음이온과 충분한 결합 기능을 제공하고, F^- 이온과 바인딩됨에 따라 염료센서의 새로운 구조가 형성되었음을 나타내는 것이다.
- [0079] <실험예 4. 염료센서와 불소 음이온과의 결합 화학양론 결정>
- [0080] 염료 센서와 F^- 이온과의 결합 화학양론(binding stoichiometry)을 이해하기 위해서, Job's plot method과 Benesi-Hildebrand plot을 수행하여 각각 도 4 및 도 5에 나타내었다.
- [0081] 도 4는 DMSO에서 F^- 이온에 대한 염료 센서의 Job's plot method를 도시한 것으로서, 이때 전체 물 농도는 10^{-5} M이었다. 450nm에서 형광 강도(intensity)는 DMSO에서 총 물 농도 10^{-5} M에 대한 F^- 이온의 물 분율에 반하여 plot되었다. 상기 물 분율이 0.5일 때 최대 형광 강도에 이르렀다는 것을 알 수 있었는데, 이는 염료센서와 F^- 이온 사이의 결합 비율(binding ratio)이 1:1이라는 것을 나타내는 것이다.
- [0082] 도 5는 DMSO에서 염료센서+ F^- 이온과의 착물(complexes)을 Benesi-Hildebrand plot을 수행하여 도시한 것이다. Benesi-Hildebrand plot을 표현하기 위해서, F^- 이온에 대한 $[1/(A-A_0)]$ 의 계산치(the calculated values)가 얻

어졌다. 여기서, A는 주어진 어떠한 F^- 이온 농도에 의존하는 411nm에서의 흡수 강도(intensity)이며, A_0 는 F^- 이온의 부재 조건하에서 411nm에서의 흡수 강도이다. 선형 관계(linear relationship)는 'R'값의 결과가 0.99 라는 것을 보여주었다. 전술한 결과로 인해, 본 발명의 염료 센서와 F^- 이온 사이의 착물의 화학양론 비율은 1:1 라는 것을 결정할 수 있었다.

[0083] <실험예 5. 염료센서와 F^- 이온과의 복합체 형성의 결합 메커니즘 규명>

[0084] 하기 반응식 3에 도시된 바와 같이, 본 발명의 염료 센서와 F^- 이온과의 복합체 형성(complexation)의 결합 메커니즘은 전술한 결과에 기초하여 간주되었다. 염료 센서는 염료센서 내 티오우레아 유니트에 있는 아미드기의 2개 프로톤과의 배위결합(coordination)을 통해 F^- 이온과 복합체를 형성하려는 경향이 있다. 이는 -NH fragments가 수소결합 제공기(hydrogen bonding donors)에 의해 F^- 와 결합하기 위해 참여하는 것을 의미한다.

[0085] [반응식 3]



[0086]

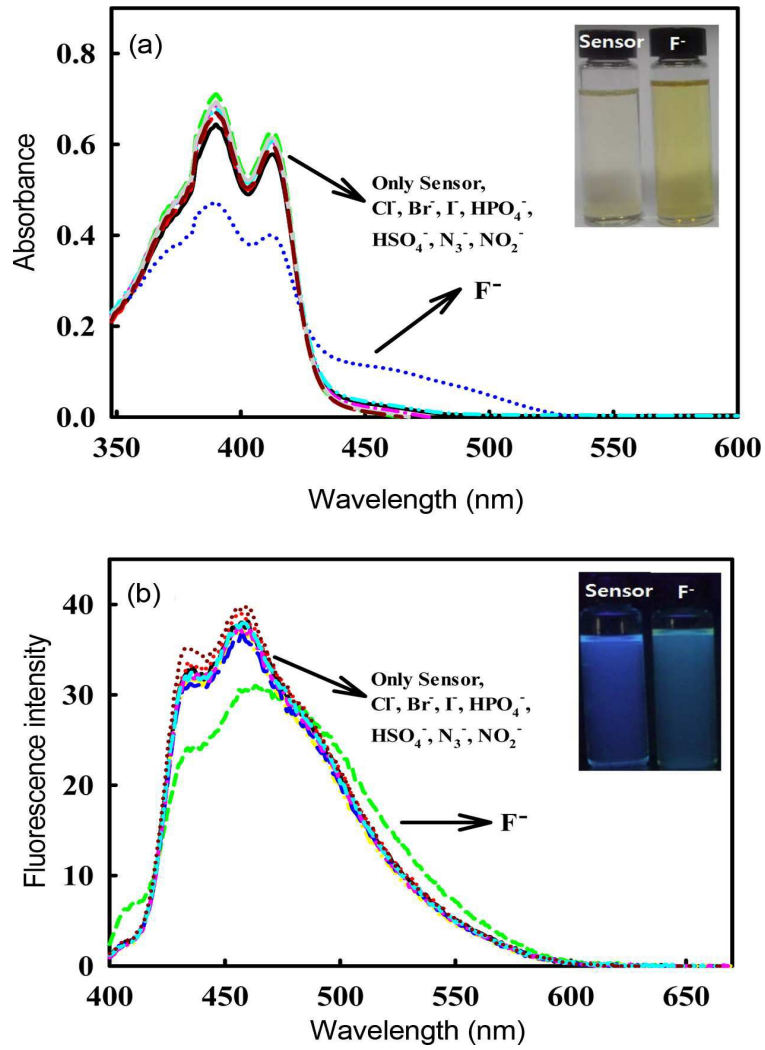
[0087] 또한, 염료센서와 염료센서+ F^- 이온과의 전자 분포를 시뮬레이션하였으며, 이들의 HOMO/LUMO 수치를 하기 도 6에 보여진 바와 같이 계산하였다. 이때 이의 이론적 계산치는 *Material Studio 4.3*의 DMol³ 프로그램에 의해 계산되었다.

[0088] 도 6은 염료 센서와 염료센서+ F^- 이온과의 HOMO 및 LUMO 에너지 레벨을 나타내는 전자 분포도이다.

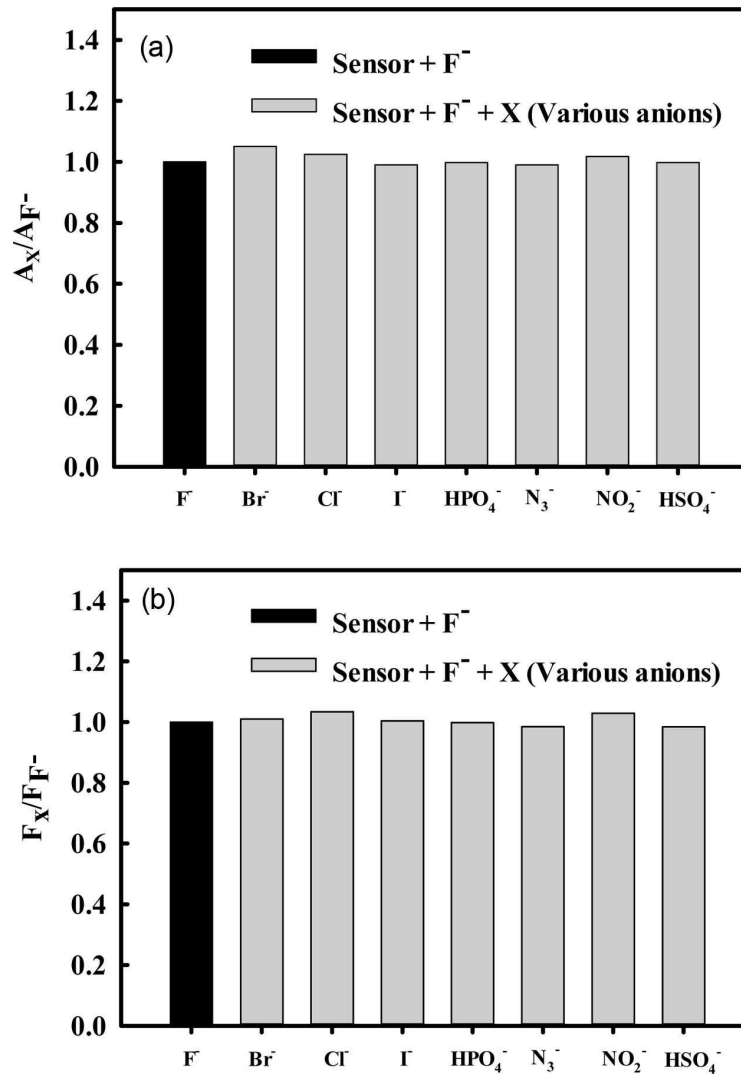
[0089] 단독 염료 센서에서 각각 HOMO와 LUMO 상태의 전자 분포는 특별한 변화가 없었다. 반면 염료센서+ F^- 이온의 경우, HOMO 및 LUMO 상태에서 전자 분포 변화가 발생하였다. 즉, HOMO 및 LUMO 상태를 통해, 전자들은 티오우레아 유니트로부터 파이렌 유니트로 이동하였다. 추가로, 염료센서+ F^- 이온의 ΔE 값은 염료 센서의 단독 ΔE 값과 비교하였을 때, 보다 감소하는 경향으로 변화되었다. 이러한 결과들은 염료센서와 F^- 이온과의 착물 형성으로 인해 기초적인 흡수 변화가 있었음을 제공하는 것이다.

도면

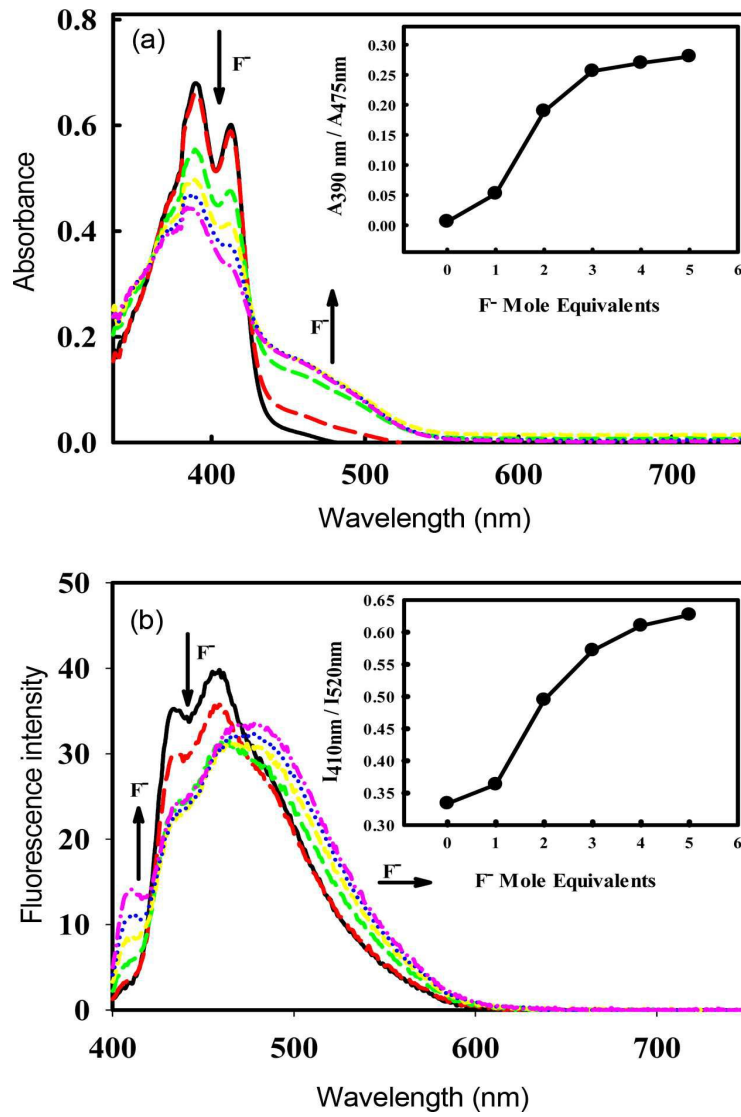
도면1



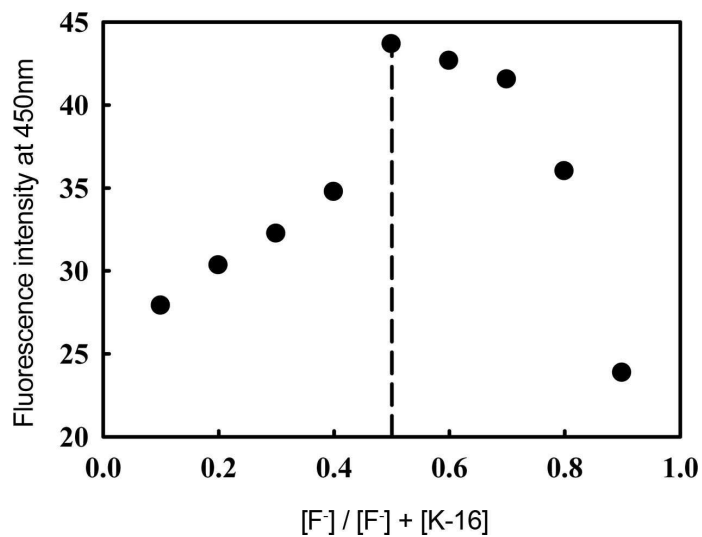
도면2



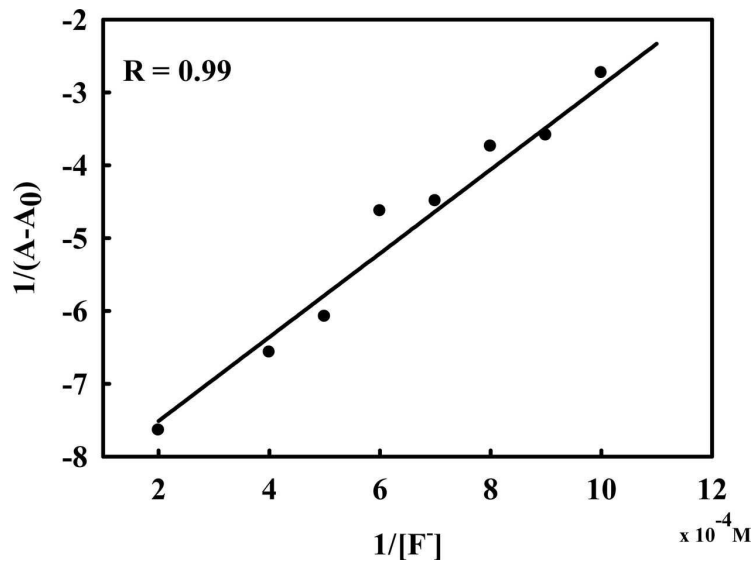
도면3



도면4



도면5



도면6

