



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0081414
(43) 공개일자 2013년07월17일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 413/14 (2006.01) C07D 409/04 (2006.01)
GOIN 21/64 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0002372
(22) 출원일자 2012년01월09일
심사청구일자 2012년01월09일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
손영아
대전광역시 유성구 지족동 978 반석마을 2단지
211동 2201호
김영성
충청남도 논산시 양촌면 채광리1구 397번지
(74) 대리인
특허법인한벗

전체 청구항 수 : 총 6 항

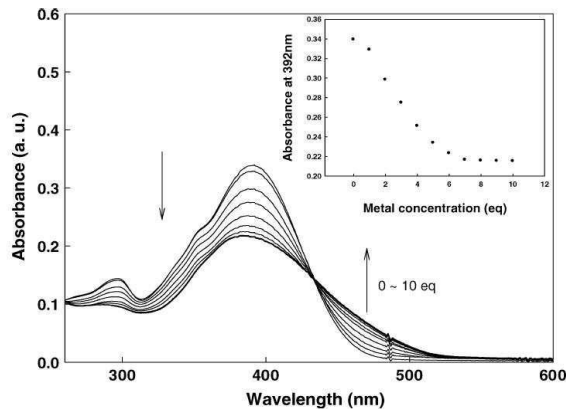
(54) 발명의 명칭 중금속 이온 선택성을 갖는 화합물 및 이를 포함하는 화학센서

(57) 요약

본 발명은 특정 중금속 이온에 대해 고선택성을 갖는 2,2-바이티오펜 계열의 염료 화합물 및 이의 제조방법, 상기 2,2-바이티오펜 계열의 염료 화합물을 포함하는 중금속 이온 검출용 화학센서를 제공한다.

본 발명의 화학센서는 특정 중금속 이온에 대해 높은 선택성을 가지며, 미량의 중금속 이온 농도에 대해서 흡광도 변화를 나타내므로, 인체에 유해한 중금속 이온의 존재 유무를 용이하게 검출할 수 있다.

대표도 - 도1

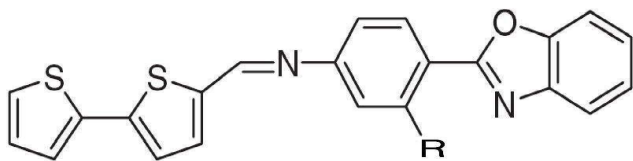


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물.

[화학식 1]

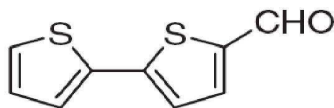


상기 화학식 1에서, R은 히드록시기(OH) 또는 아미노기(NH₂)이다.

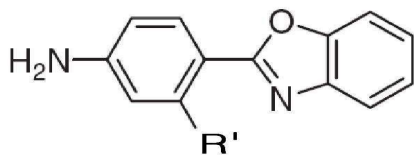
청구항 2

하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 제1항에 기재된 화합물을 제조하는 방법.

[화학식 2]



[화학식 3]



상기 화학식 3에서, R'는 히드록시기(OH) 또는 아미노기(NH₂)이다.

청구항 3

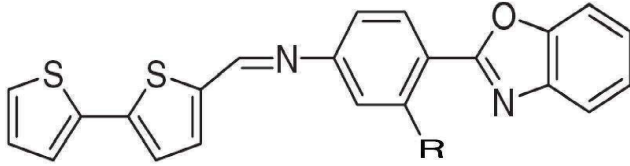
제2항에 있어서,

상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 모노 α-알데히드(mono α-aldehyde)의 포르밀화 반응(formylation reaction)에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 화합물을 제조하는 방법.

청구항 4

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 중금속 이온 검출용 화학센서.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R은 히드록시기(OH) 또는 아미노기(NH₂)이다.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 중금속 이온은 구리 이온(Cu²⁺)인 것을 특징으로 하는 중금속 이온 검출용 화학센서.

청구항 6

제4항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물과 상기 중금속 이온은 복합체를 형성하고, 형성된 복합체는 흡광도 변화를 나타내는 것을 특징으로 하는 중금속 이온 검출용 화학센서.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 특정 중금속 이온에 대한 높은 선택성과 우수한 감도를 갖는 신규 염료 화합물 및 이를 이용한 화학센서에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 최근 화학, 생명공학 및 환경공학 분야에서 중금속 이온을 선택적으로 검출하는 방법에 대한 관심이 높아지고 있다. 이 중에서 구리는 철의 흡수 및 산화/환원의 촉매 작용에 이르기까지 다양한 기능을 가져 인체에 필수적인 성분이지만, 체내에 과량으로 존재할 경우 멘케스병, 윌슨병, 알츠하이머 등과 같은 신경퇴행성 질환 등을 유발할 수 있어 문제가 된다.

[0003] 따라서, 중금속 이온을 선택적으로 검출하기 위한 다양한 방법들이 연구되고 있는데, 그 중에서도 염료 화합물을 이용하여 특정 중금속 이온을 검출하는 화학센서에 대한 관심이 높아지고 있다. 화학센서(chemosensor)란 형광을 나타내는 염료 화합물이 화학적인 반응에 의해서 형광의 정도가 증가하거나 감소 혹은 소멸하는 특성을 이용한 센서를 의미한다.

[0004] 이러한 화학센서에 적용하기 위한 염료 화합물은 꾸준히 개발되고 있다. 그 예로 안트라센(anthracene), 파이렌(Pyrene), 시클로덱스트린(Cyclodextrin), 칼릭스아렌(calixarene), 플루오르신(fluorescein), 퀴놀린(quinoline), 로다민(rhodamine), 아줄렌(azulene), 피리딘(pyridine), 티아졸(thiazole), 티아다리아졸(thiadiazole), 시클람(cyclam), 페로센(ferrocene), 카르보하이드레이트(carbohydrate), 펩타이드(peptide)와 같은 화합물을 모체로 하여 변형된 구조를 갖는 염료 화합물들이 개발되고 있다.

[0005] 그러나, 상기한 염료 화합물들을 적용한 화학 센서는 특정 중금속 이온에 대해 높은 선택성을 나타내는데 한계가 있고, 다양한 중금속 이온이 섞여 있을 경우 특정 중금속 이온만을 검출하는데 어려움이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

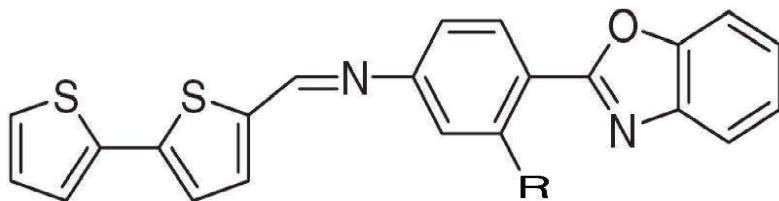
[0006] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 특정 중금속 이온에 대해 높은 선택성을 가지며, 단시간 내에 중금속 이온의 존재 유무를 용이하게 검출할 수 있는 화학센서 및 이에 적용하기 위한 신규 염료 화합물을

제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기한 목적을 달성하기 위해 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 제공한다.

[0008] [화학식 1]

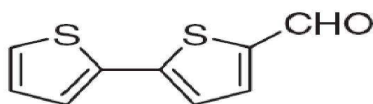


[0009]

[0010] 상기 화학식 1에서, R은 히드록시기(OH) 또는 아미노기(NH₂)이다.

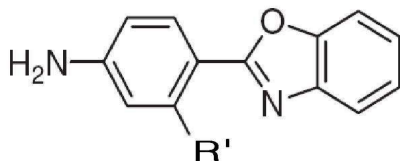
[0011] 또한, 본 발명은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물과 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 상기 화학식 1의 화합물을 제조하는 방법을 제공한다.

[0012] [화학식 2]



[0013]

[0014] [화학식 3]



[0015]

[0016] 상기 화학식 3에서, R'는 히드록시기(OH) 또는 아미노기(NH₂)이다.

[0017] 또, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 중금속 이온 검출용 화학센서를 제공한다.

[0018] 여기서, 상기 중금속 이온은 구리 이온(Cu²⁺)일 수 있다.

발명의 효과

[0019] 본 발명에 따른 신규 화합물(염료 화합물)은 구리 이온(Cu²⁺)과 복합체를 형성하여 색깔 및 흡광도 변화를 나타내기 때문에 구리 이온을 검출하기 위한 화학센서에 적용할 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 화학센서는 구리 이온(Cu²⁺)에 대한 높은 선택성 및 우수한 감도를 가지고 있기 때문에 다양한 중금속 이온이 섞여 있더라도 구리 이온의 존재 유무를 용이하게 검출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0020] 도1은 구리 이온(Cu²⁺) 존재 하에 본 발명의 실시예에 따른 화학센서의 UV-Vis 흡광도를 나타낸 것이다.

도2는 구리 이온(Cu^{2+}) 존재 하에 본 발명의 실시예에 따른 화학센서의 형광 방출 스펙트라를 나타낸 것이다.

도3은 다양한 중금속 이온 존재 하에 390nm에서 본 발명의 실시예에 따른 화학센서의 흡광 변화율을 나타낸 것이다.

도4는 다양한 중금속 이온 존재 하에 445nm에서 본 발명의 실시예에 따른 화학센서의 흡광 변화율을 나타낸 것이다.

도5는 본 발명의 실시예에 따른 화학센서의 최적화된 기하학 구조와 전자 밀도 분포도이다.

도6은 본 발명의 실시예에 따른 화학센서의 순환 전압 전류를 나타낸 것이다.

도7은 본 발명의 실시예에 따른 화학센서의 HOMO 및 LUMO 에너지 레벨을 나타낸 것이다.

도8은 본 발명의 실시예에 따른 화학센서와 구리 이온의 결합 비율(binding ratio)을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명은 상세히 설명한다.

1. 화합물(염료 화합물) 및 이의 제조방법

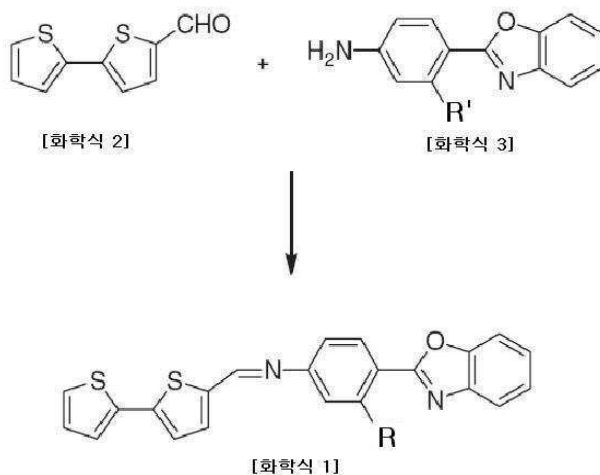
본 발명은 특정 중금속 이온에 대해 높은 선택성을 갖는 상기 화학식 1의 화합물, 구체적으로는 2,2-바이티오펜 계열의 염료 화합물을 제공한다.

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 2,2-바이티오펜 기본 골격을 중심으로 하여, 상대적으로 전자가 풍부한 모이어티(moiety), 예를 들어, 질소(N) 및 히드록시기(OH) 등이 각각 도입되는 구조적 특이성을 갖는다.

여기서, 질소(N) 및 히드록시기(OH)는 특정 중금속 이온, 예를 들어, 구리 이온(Cu^{2+})에 전자를 공여하여 배위결합할 수 있는 금속 결합기(metal binding unit) 역할을 하게 된다. 이와 같이 금속 결합기가 도입된 상기 화학식 1의 화합물은, 특정 중금속 이온과의 배위결합을 통해 복합체(착물, complex)를 형성하게 되는데, 이때 자체적으로 흡광도 세기 변화가 일어난다. 본 발명은 이러한 반응특성을 가지는 상기 화학식 1의 화합물을 화학센서에 적용함에 따라 특정 중금속 이온을 용이하게 검출할 수 있는 화학센서를 제공할 수 있다.

본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 화합물(이하, '염료 화합물'이라 함)의 제조방법은 특별히 한정되지 않으나, 하기와 같은 과정(반응식 1)을 통해 제조될 수 있다.

[반응식 1]



상기 반응식 1에서 R 및 R'는 각각 히드록시기(OH) 또는 아미노기(NH_2)이다.

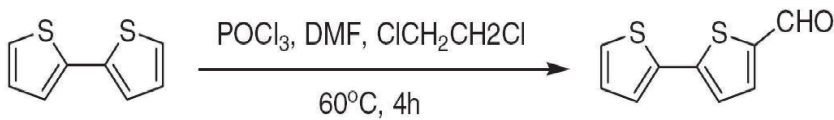
상기 반응식 1에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 염료 화합물은 상기 화학식 2로 표시되는 화합물과 상기 화

학식 3으로 표시되는 화합물을 반응시켜 제조될 수 있다. 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 2,2-바이티오펜-5-카복스알데히드(2,2-bithiophene-5-carboxaldehyde)이며, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 벤조옥사졸 모이어티(benzoxazole moiety)이다. 이와 같은 상기 두 가지의 화합물을 유기 용매(예를 들어, 벤젠)에 용해한 후 반응축매로 소량의 피페리딘(piperidine)을 부가하여 반응시키고, 이후 유기 용매로 여과한 후 건조시켜 본 발명의 염료 화합물을 제조할 수 있다.

[0031] 상기 반응식 1에서, 2,2-바이티오펜-5-카복스알데히드(화학식 2)와 벤조옥사졸 모이어티(화학식 3)의 반응 비율은 특별히 한정되지 않으나, 1:1.2~1:1.5 몰비(바람직하게는, 1:1 몰비)로 반응될 수 있다. 상기 유기 용매 및 피페리딘의 사용량은 특별히 한정되지 않으며, 통상적인 범위 내에서 적절히 조절할 수 있다.

[0032] 한편, 상기 화학식 2로 표시되는 화합물인 2,2-바이티오펜-5-카복스알데히드의 제조방법은 특별히 한정되지 않으나, 하기와 같은 과정(반응식 2)을 통해 제조될 수 있다.

[0033] [반응식 2]



[0034]

[0035] 상기 반응식 2에 도시된 바와 같이 본 발명에 따른 2,2-바이티오펜-5-카복스알데히드는 모노 α -알데히드(mono α -aldehyde)의 포르밀화 반응(formylation reaction)에 의해 제조될 수 있다. 구체적으로, 2,2-바이티오펜(2,2-bithiophene)과 디메틸폼아마이드(DMF)를 1,2-다이클로로에탄(1,2-dichloroethane, $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$)에 1:1.2~1:1.5 몰비(바람직하게는, 1:1의 몰비)로 투입하여 용해한 후 염화포스포릴(POCl_3)을 적가하여(dropwise) 제조할 수 있다.

2. 화학센서

[0037] 본 발명은 상기 염료 화합물(화학식 1)을 포함하는 화학센서를 제공한다. 상기에서 언급한 바와 본 발명의 염료 화합물은 특정 중금속 이온과 배위결합하여 복합체를 형성하고, 형성된 복합체는 자체적으로 흡광도 세기 변화가 일어나는 반응특성을 가진다. 본 발명은 이와 같이 반응특성(특정 중금속 이온에 대한 높은 선택성)을 가지는 염료 화합물을 이용하여 특정 중금속 이온을 용이하게 검출할 수 있는 화학센서를 제공할 수 있다.

[0038] 이하, 본 발명의 화학센서 및 이의 검출방법을 설명하면 하기와 같다.

[0039] 먼저, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물을 용매에 용해시킨다. 상기 용매는 본 발명의 염료 화합물을 용해시키면서 화학적 반응이 일어나지 않는다면, 당업계에 알려진 통상적인 용매를 사용할 수 있다. 사용 가능한 용매의 비제한적인 예로는, 물, 알코올(예를 들어, 에탄올, 메탄올 등), 또는 이들의 혼합 용매를 들 수 있다.

[0040] 여기서, 용매에 용해된 본 발명의 염료 화합물의 농도는 특별히 한정되지 않는다. 농도가 낮을 경우 분광광도계 등을 이용하여 확인할 수 있으므로, 본 발명의 염료 화합물의 농도는 적용 환경에 따라 다양하게 변화시킬 수 있다.

[0041] 본 발명의 염료 화합물이 용해된 용액(화학센서 용액)을 이용하여 중금속 함유 여부를 검출하고자 시료를 첨가한다. 첨가된 시료 내에 중금속 이온이 함유되어 있으면, 본 발명의 염료 화합물에 존재하는 금속 결합기(N 또는 OH)와 중금속 이온이 배위결합을 통해 복합체(complex)를 형성하면서 흡광도의 세기 변화가 발생하며, 이를 확인함으로써 중금속 이온의 존재 유무를 용이하게 검출할 수 있다.

[0042] 한편, 본 발명의 염료 화합물을 용매에 용해시키지 않고 염료 화합물 자체를 화학센서로 사용할 수도 있다. 즉, 본 발명의 염료 화합물과 중금속 함유 여부를 검출하고자 하는 시료를 직접 반응시킨 후 반응물을 분석하여 중금속 함유 여부를 확인하는 것이다.

[0043] 이와 같은 본 발명의 화학센서는 화학, 환경, 생명공학 및 그 외의 산업분야에서 특정 중금속 이온을 검출하는

에 사용할 수 있으며, 검출될 수 있는 중금속 이온은 특별히 한정되지 않으나, 본 발명의 염료 화합물과 배위결합이 이루어져 흡광도 변화를 일으키는 구리 이온(Cu^{2+})인 것이 바람직하다.

[0044] 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.

[0045] [재료 및 측정기기]

[0046] 제조된 화학센서의 분광특성(spectroscopic characteristic) 및 형광특성(fluorescence property)은 Agilent 8453 spectrophotometer 및 Shimadzu RF-5301을 사용하여 각각 측정하였다. ^1H NMR spectra와 원소분석은 JNM-AL400 spectrometer (operated at 400MHz NMR)와 Carlo Erba Model 1106 analyzer을 각각 사용하였다. 전자 분포(electron distributions) 및 에너지 포텐셜(energy potentials)은 Material Studio 4.3으로 계산하였다. 순환 전압 전류(cyclic voltammetry method)는 three-electrode conventional electro chemical cell를 사용하여 Versa STAT3로 평가하였다. 이때 순환 전압 전류 측정은 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트 전해질(tetrabutylammonium hexafluorophosphate electrolyte)을 함유하는 아세트니트릴 용액(acetonitrile solution)에서 수행되었다. 기준 전극인 Ag/Ag^+ 은 반응 셀에서 직접적으로 침습시켰으며, 작업 전극은 유리질 카본을 사용하였다. 카운터 전극은 백금 선을 사용하였으며, 스캔 속도는 100mV/s로 조정하였다.

[0047] 금속결합비율(metal binding ratio)의 화학량적인 특성은 Job's plot measurements을 이용하여 평가하였다. 이때, 화학센서(용액상태)와 다양한 금속 이온(Cd^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} and Fe^{2+})을 각각 다른 부피비율(1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1, 10:0)에서 같은 몰수로 혼합하였다. 이후 혼합물의 최대 흡광도를 측정하였다.

[0048] 화합물 및 화학센서를 제조하기 위해 사용된 모든 시약 및 용매는 시판되는 제품을 추가 정제 없이 사용하였다.

[0049] [합성예] 2,2-바이티오펜 계열 화합물 제조

[0050] 1. 포르밀화 반응

[0051] 실온에서 12mmol의 2,2-바이티오펜(2,2-bithiophene)과 12mmol의 DMF를 20 ml의 1,2-디클로로에탄(1,2-dichloroethane)에 용해시켜 반응혼합물을 제조하였다. 이후, 반응혼합물을 0℃에서 냉각시키고, 12mmol의 POCl_3 를 적가하면서 교반시킨 후 60℃에서 4시간 동안 환류시켰다. 이후, 100ml의 포화 아세트산 나트륨 용액을 붓고, 에테르로 희석시켰다. 희석된 용액을 물 및 포화 바이카보네이트 나트륨 용액으로 세정한 후 하루 동안 무수황산마그네슘으로 건조시킨 후 감압 하에 용매를 제거하여 2,2-바이티오펜-5-카복스알데히드(2,2-bithiophene-5-carboxaldehyde)를 제조하였다.

[0052] 2, 2,2-바이티오펜 계열 염료 화합물 합성

[0053] 2mmol의 2,2-바이티오펜-5-카복스알데히드와 2mmol의 벤조옥사졸 모이어티를 15ml의 벤젠에 넣어 용해시켰다. 이후, 5~6 방울의 피페리딘(piperidine)를 적가하고, 48시간 동안 환류시켰다. 이후 반응생성물을 벤젠으로 여과한 후 진공상태에서 건조시켜 2,2-바이티오펜 계열 염료 화합물을 합성하였다(수율: 0.38g, 45%).

[0054] ^1H -NMR (400MHz, acetone- d_6) δ 8.82 (s, 1H), δ 8.08 (d, 1H), δ 7.79 (m, 2H), δ 7.68 (d, 1H), δ 7.57 (m, 1H), δ 7.50 (m, 2H), δ 7.40(d, 1H), δ 7.35(s, 3H), δ 7.17(m, 1H), δ 7.00(m, 1H).

[0055] MS: 402(M^+). Anal. Calculated for $\text{C}_{22}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}_2$: C, 65.65; H, 3.51; N, 6.96; S, 15.93; found; C, 66.07; H, 3.83; N, 6.82; S, 14.74.

[0056] [실시예] 화학센서 제조

- [0057] 메탄올과 물을 9:1의 부피비로 혼합한 용액에 상기 합성예에서 합성된 화합물(1×10^{-5} M)을 첨가하여 염료 화학센서 용액을 제조하였다.
- [0058] **[실험예 1]** 중금속 이온에 대한 화학센서의 검출 특성 평가
- [0059] 상기 실시예의 화학센서에 Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} 및 Cu^{2+} , 1×10^{-4} M를 투입한 후 UV-Vis 흡광도(absorption) 및 형광 방출 스펙트라(fluorescence emission spectra)를 각각 측정하였다.
- [0060] 도1 및 2는 상기 실시예의 화학센서와 구리 이온(Cu^{2+})의 반응에 대한 UV-Vis 흡광도(absorption) 및 형광 방출 스펙트라(fluorescence emission spectra)를 나타낸 것으로, 본 발명에 따른 화학센서는 구리 이온에 대해 높은 선택성(selective detection)을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0061] 구체적으로, 도1을 참조하면 구리 이온이 첨가된 화학센서는 390nm에서 흡수대(absorption band)가 점차적으로 감소하고, 470nm에서 새로운 피크가 나타나는 특징을 보여주었다. 또한, 430nm에서는 등흡광점(isobestic point)이 나타났는데, 이와 같은 등흡광점은 용액 상태에서 상기 합성예의 염료 화합물과 구리 이온 간에 적어도 하나 이상의 안정한 결합이 형성되었다는 것을 의미한다.
- [0062] 도2를 참조하면, 445nm에서 구리 이온 부가에 따른 형광 방출대(fluorescence emission band)가 증가되는 특징을 보여주었는데, MLCT (metal to ligand charge transfer) system의 효과 동안 형광 강도(fluorescence intensity)가 강해지는 것으로 볼 때, 445nm에서 합성예의 염료 화합물과 구리 이온간에 금속 결합 반응(metal binding reaction)이 일어난 것으로 보인다.
- [0063] 한편, 도3은 390nm에서 다양한 중금속 이온에 대한 흡광도를 나타낸 그래프이며, 도4는 445nm에서 다양한 중금속 이온에 대한 형광 방출을 나타낸 그래프이다. 도3 및 도4를 살펴보면 실시예에 따른 화학센서는 구리 이온 이외에 다른 중금속 이온(Cd^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} 및 Fe^{2+})은 검출하지 않는다는 것을 확인할 수 있다. 이와 같이 본 발명에 따른 화학센서는 다른 여러 중금속 이온이 섞여 있더라도 특정 중금속 이온을 검출할 수 있다는 것을 뒷받침하는 것이다. 여기서, A_0 및 F_0 는 화학센서의 단독 흡광도 및 형광 방출을 각각 의미하며, A 및 F는 특정 중금속 이온이 첨가된 화학센서의 흡광도 및 형광 방출을 의미한다.
- [0064] **[실험예 2]** 화학센서와 중금속 이온의 결합 위치 결정
- [0065] 실시예의 화학센서와 구리 이온간의 결합 위치(구체적으로, 화학센서에 포함된 염료 화합물과 구리 이온의 결합 위치)를 알아보기 위해 Material Studio 4.3으로, 구리 이온과 반응전인 화학센서(free dye sensor)의 에너지 레벨(HOMO 및 LUMO)와, 구리 이온과 반응후인 화학센서(metal complexed dye sensor)의 에너지 레벨(HOMO 및 LUMO)을 계산하였다.
- [0066] 계산결과, 구리 이온과 반응전인 화학센서의 에너지 레벨은 HOMO (-5.170 eV) 및 LUMO (-3.113 eV)이며, 반응후인 화학센서의 에너지 레벨은 HOMO (-4.811 eV) and LUMO (-3.131 eV)이다.
- [0067] 구리 이온과 반응전인 화학센서의 HOMO 에너지를 구리 이온과 반응후인 화학센서의 HOMO 에너지와 비교하면 전자가 다른 위치로 옮겨가 전자 분배가 이루어졌음을 확인할 수 있다(도 5 참조).
- [0068] 한편, 금속 결합 반응은 화학센서의 전자가 풍부한 HOMO 상태에서 이루어질 수 있다. 도5에 도시된 바와 같이, HOMO에서의 전자 밀도는 질소(N)와 히드록시기(OH) 모이어티에서 주로 편재되어 있으므로, 상기 질소 및 히드록시기에서 금속 결합 반응이 이루어졌음을 예측할 수 있다.
- [0069] **[실험예 3]** 화학센서의 전기화학적 특성 평가
- [0070] 본 발명에 따른 화학센서의 전기화학적 특성은 순환전류(cyclic voltammetry) 측정으로 계산할 수 있다. 도6은 구리 이온과 반응전인 화학센서(구리 이온과 반응 전인 염료 화합물)와 반응후인 화학센서(구리 이온과 반응후인 염료 화합물)의 순환전류를 측정한 것이다. 도6을 참조하면 구리 이온과 반응전인 화학센서의 산화 피크는 0.845 V이며, 반응후인 화학센서의 산화 피크는 0.908 V이다.

[0071] 한편 산화 온셋 피크(oxidation onset peak)의 에너지 포텐셜 및 흡수대 값은 HOMO 및 LUMO 에너지 레벨을 측정하기 위해 사용하였다. HOMO 및 LUMO 에너지 레벨은 하기 수학적 식 1을 사용하여 계산하였다. 이때, $E_{\text{peak or onset}}$ 은 최대 및 최소 피크 포텐셜 수치이며, $E_{1/2(\text{Ferrocene})}$ 은 페로센의 half-wave 포텐셜이다.

[0072] [수학적 식 1]

$$\text{HOMO (or LUMO) (eV)} = -4.8 - (E_{\text{peak or onset}} - E_{1/2}(\text{Ferrocene}))$$

[0073]

[0074] 하기 표 1은 HOMO 및 LUMO 에너지 레벨 측정 결과를 나타낸 것으로, 구리 이온과 반응전인 화학센서의 에너지 레벨은 HOMO (-5.225 eV) 및 LUMO (-2.538 eV)이며, 반응후인 화학센서의 에너지 레벨은 HOMO (-5.288 eV) and LUMO (-2.773 eV)이다.

[0075] 컴퓨터 계산치와 실험수치를 비교할 때, HOMO 및 LUMO의 에너지 레벨은 서로 유사한 값을 나타냄을 확인할 수 있다(하기 표1 및 도7 참조). 이러한 점은 컴퓨터 계산치가 화학센서의 전기화학적 특성을 분석하기 위한 유용한 데이터로 사용할 수 있다는 것을 나타낸다.

표 1

	Computationally calculated values			Cyclicvoltammetry values		
	HOMO	LUMO	ΔE	HOMO	LUMO	ΔE
Dye sensor						
Free dye sensor	-5.170	-3.113	2.057	-5.225	-2.538	2.687
Metal complexed dye sensor	-4.811	-3.131	1.680	-5.288	-2.773	2.515

[0076]

[0077] **[실험예 4]** 화학센서와 구리 이온의 결합 비율

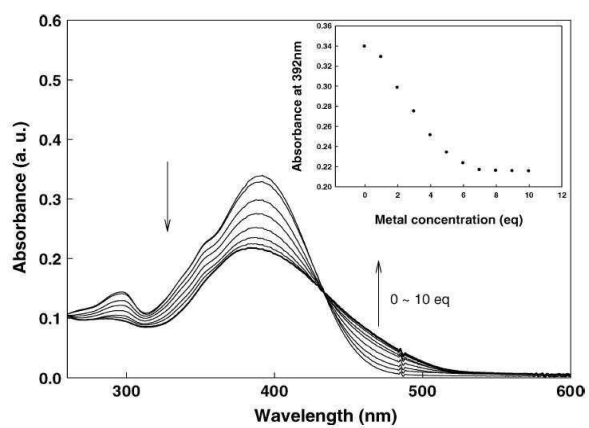
[0078] Job's method를 사용하여 화학센서와 구리 이온의 결합 비율을 결정하였다. Job's plot 측정을 위해서, $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ 농도의 실시예의 화학센서와 $1 \times 10^{-4} \text{ M}$ 의 구리 이온을 다양한 몰 비율(1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1, 10:0)을 갖도록 준비한 후 혼합하였다.

[0079] 도 8은 실시예의 염료 화학센서와 구리 금속 간의 최대 흡광 피크와 몰 분율 관계를 도시한 것이다. 이때 몰분율이 0.5에 가까워지는 것은, 구리 이온과 화학센서 사이의 복합 조성(구리 이온과 합성예의 염료 화합물의 결합 비율)이 1:1 이라는 것을 보여주는 것이다.

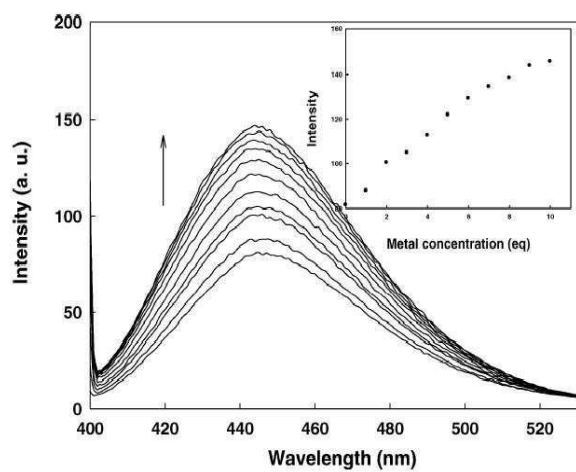
[0080] 정리하자면, 본 발명에 따른 화학센서는 전자 공여 유닛(donor unit)공여체로 2,2-바이티오펜을 사용하고 벤조옥사졸 중간체를 싱글 유닛(signal unit)으로 사용하여 합성된 것이다. 이러한 본 발명의 화학센서의 최적 변화 및 센싱특성은 UV-Vis 흡광도 및 형광 방출 스펙트라를 통해 조사할 수 있었다. 조사결과에 따르면 본 발명의 화학센서는 구리 이온에 대해 높은 선택성을 가지는 것을 확인할 수 있었다. 이에 따라 본 발명의 화학센서는 화학, 생명, 환경 및 그 밖의 산업분야에서 구리 이온을 검출하는데 유용하게 사용될 수 있다.

도면

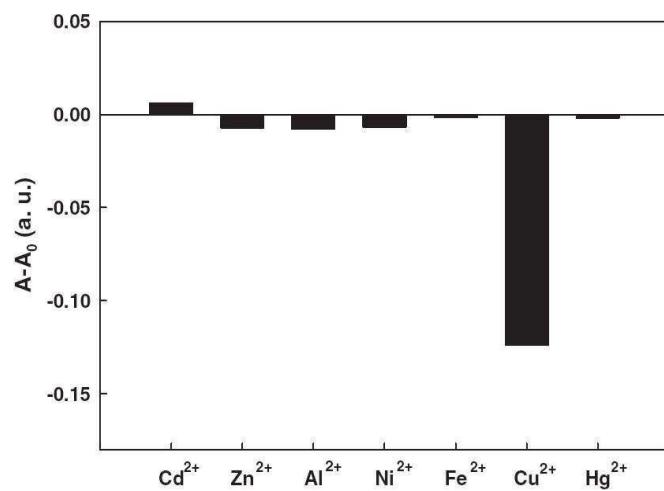
도면1



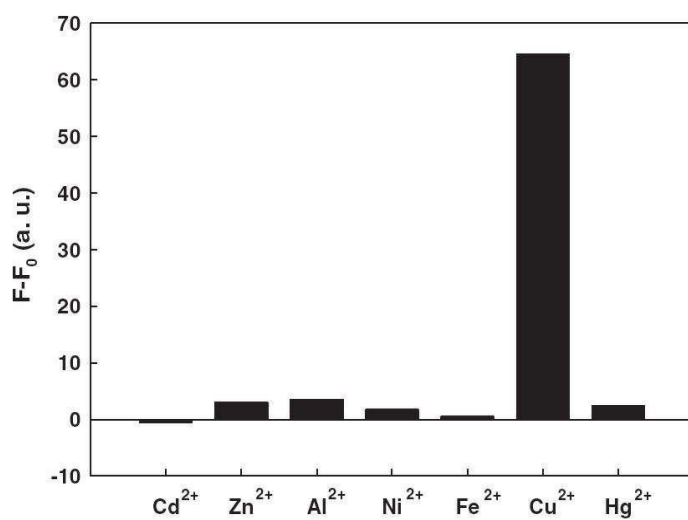
도면2



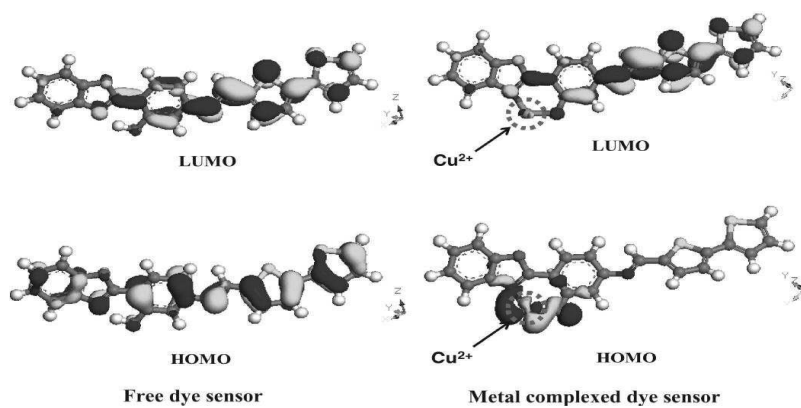
도면3



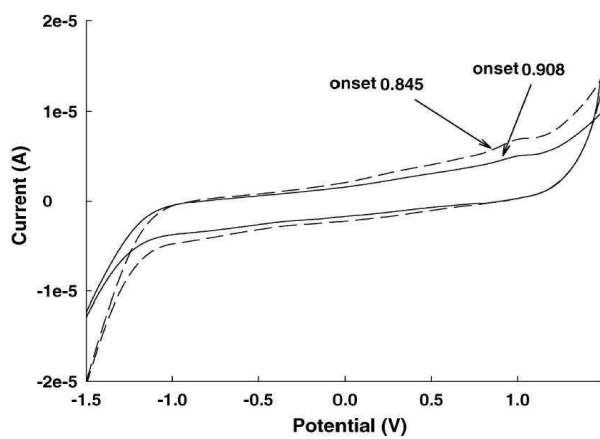
도면4



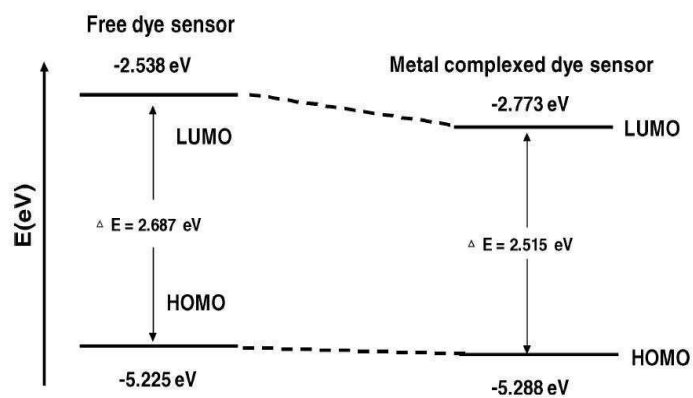
도면5



도면6



도면7



도면8

