(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0068262
(43) 공개일자 2011년06월22일

(51) Int. Cl.
C07D 413/04 (2006.01) *C07D 413/02* (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01) *G01N 21/25* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0125135
(22) 출원일자 2009년12월15일
심사청구일자 2009년12월15일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김종승
경기도 성남시 분당구 수내동 파크타운 롯데아파트 130-2402
김현정
경기도 화성시 동탄면 반송리 시범한빛마을 금호어울림 아파트 242동 304호
(74) 대리인
특허법인충현

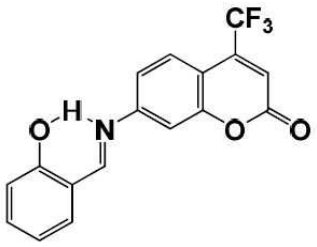
전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 쿠마린 유도체 및 이의 제조 방법

(57) 요 약

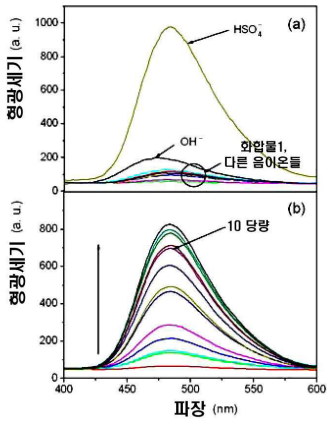
본 발명은 화학센서로 이용될 수 있는 쿠마린 유도체 및 이의 제조 방법에 관한 것으로서, 상기 화합물은 하기의 화학식 1로 표시된다.

화학식 1



본 발명의 쿠마린 유도체는 황산 수소염 이온과 결합하여 형광을 발생시키므로 화학센서로 이용될 수 있으며, 황산 수소염 이온 이외의 음이온에 대한 선택성이 매우 뛰어나므로 화학센서의 성능을 향상시킬 수 있다. 또한 산도의 조건에 따라 형광의 세기가 변화하는 특성을 이용하여 황산 수소염의 적정에도 이용 가능하므로, 황산 수소염 검출 및 생리학적인 처리의 분야에서 유용하게 이용될 수 있다.

대 표 도 - 도2



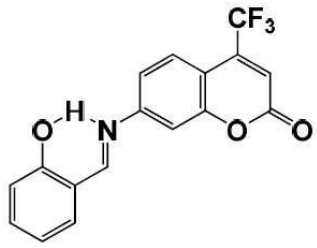
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 20090081566
부처명 한국과학재단
연구관리전문기관
연구사업명 리더연구자지원_창의연구
연구과제명 화학도시미터를 이용한 발광센서 기술 개발
기여율
주관기관 발광센서재료 연구단
연구기간 2009년 04월 01일 ~ 2010년 02월 28일

특허청구의 범위

청구항 1

하기의 화학식 1로 표시되는 쿠마린 유도체.

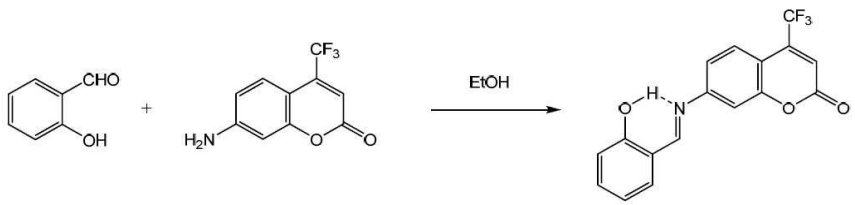
화학식 1



청구항 2

하기 반응식 1에 의하여 제1항의 쿠마린 유도체를 제조하는 방법.

반응식 1



청구항 3

제1항의 쿠마린 유도체를 이용하여 시료 중에서 황산 수소염 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서,

황산 수소염 이온과 결합하여 발생되는 형광의 세기를 측정하여 황산 수소염 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서,

황산 수소염 이온과 결합하여 발생되는 형광의 중심파장은 485㎚인 것을 특징으로 하는 황산 수소염 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 6

제3항에 있어서,

황산 수소염 이온과 결합하여 발생되는 형광의 세기가 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, $CH_3CO_2^-$, $H_2PO_4^-$, $NO3^-$ 또는 OH^-와 결합하여 발생되는 형광의 세기보다 강한 것을 특징으로 하는 황산 수소염 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 7

제3항에 있어서,

pH 4 내지 pH 10에서 형광의 세기가 변화되는 것을 특징으로 하는 황산 수소염 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 8

제1항에 따른 화학식 1의 쿠마린 유도체를 이용한 황산 수소염 이온 검출용 화학 센서.

명 세 서

발명의 상세한 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 쿠마린 유도체 및 이를 이용한 화학센서에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 황산 수소염 이온과 결합하여 형광을 발생시키는 쿠마린 유도체와 이를 이용하여 황산 수소염을 검지할 수 있는 화학센서에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 환경측정 또는 임상진단과 같은 분야에서는 특정 용액에 함유되어 다양한 이온의 농도를 신속하고 정확하게 분석할 필요가 있다. 이러한 분석에는 특정 이온에 선택성이 있는 물질을 이용한 다양한 종류의 화학센서 물질들이 사용되며, 센서의 일반적인 감지 신호는 전기, 저항, 전위차 등의 전기적 성질이나 색채, 형광 등의 광학적 성질을 이용한다. 이중에서 색의 변화 및 형광의 변화는 육안으로 쉽게 판별이 가능하므로 특별한 장비가 없어도 측정이 용이한 방법 중의 하나이다.

[0003] 이와 같이 색채 및 형광의 변화에 의한 화학센서로 사용되는 물질의 예로 방향족 히드록실기를 오르토 위치에 갖는 방향족 벤족사졸계 분자를 들 수 있다. 상기 분자는 오르토 위치에 있는 히드록실기와 벤족사졸기의 질소 원자간 토토머리즘(tautomerism)에 의하여 엔올(enol)형태와 케토(keto)형태의 두 가지 형태로 존재할 수 있다. 일반적으로는 두 형태 중 케토 형태와 엔올 형태 분자 사이의 컨쥬게이션(conjugation) 차이로 인하여 최대 흡광 파장이 달라지므로 화합물의 색과 형광에도 차이가 있다. 따라서, 토토머리즘에 의하여 구조를 변화시킬 수 있는 이온 물질을 첨가하면 케토 형태로의 전환이 불가능해져 엔올 형태가 우세하게 되므로 광학적 성질의 변화를 보이게 된다. 상기 화학식에서 히드록실기를 갖는 엔올(enol) 형태는 히드록시페닐기와 벤족사졸기가 서로 비틀린 구조로 존재하며, 카르보닐기를 갖는 케토 형태는 분자의 구조가 하나의 평면을 형성하는 특징을 가지고 있다. 또한 케토 형태는 카르보닐기의 산소 원자와 아민기의 수소원자 사이에 수소결합을 형성하고 있는 것을 특징으로 한다. 이와 같은 화학센서 중 음이온을 감지하는 센서물질의 개발은 현재 많은 관심을 끌고 있으며, 특히 센서물질의 색이나 형광의 변화에 의한 음이온 감지는 그 감지 신호의 민감도 때문에 널리 사용되고 있다.

[0004] 형광 측정법은 이와 같이 높은 감도를 가지며, 측정이 간편하므로, 이온-유도 형광 변화에 기초한 화학센서는 매우 선호되는 센서 중 하나이다. 그러나, 생물학적으로 중요한 음이온을 감지할 수 있는 형광 턴-온(turn-on) 센서는 문제점도 가지고 있는데, 특정 음이온 외의 다른 음이온이 발생된 형광을 소멸시킬 수 있으므로 선세의 선택성이 낮아질 수 있는 것이 그것이다. 따라서, 이러한 문제점을 해결할 수 있는 음이온 형광 센서를 발광시키는 디자인에 대하여 많은 관심이 집중되고 있다.

[0005] 음이온 중 황산 수소염(hydrogen sulfate, HSO_4^-) 이온은 생화학 분야 및 공업 분야에서 널리 쓰이고 있는 물질이므로 특히 중요하게 여겨지는 음이온이다. 이러한 양친매성 음이온은 높은 산도에서 분해되어 황산염(SO_4^{2-}) 이온을 생성시킴으로써, 피부와 눈을 자극하고 심지어 호흡장애를 일으키기도 한다. 이러한 이유로, 화학 센서 분야에서는 황산 수소염 이온을 높은 선택성으로 검지할 수 있는 방법에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0006] 따라서 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 황산 수소염에 대해 선택성을 갖는 쿠마린 유도체를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 쿠마린 유도체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

[0008] 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기 쿠마린 유도체를 이용하여 황산 수소염 이온을 선택적으로 검

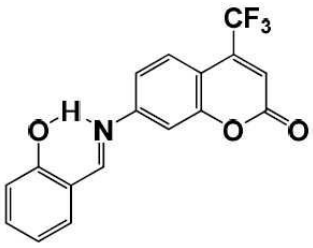
출하는 방법을 제공하는 것이다.

[0009] 본 발명이 해결하고자 하는 네 번째 과제는 상기의 쿠마린 유도체를 포함하는 화학센서를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

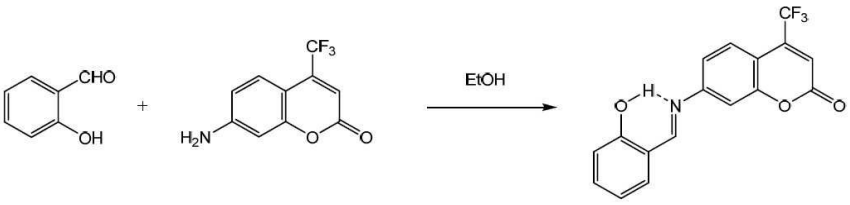
[0010] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위하여, 하기의 화학식 1로 표시되는 쿠마린 유도체를 제공한다.

[0011] 화학식 1

[0012] 

[0013] 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위하여, 하기 반응식 1에 의하여 화학식 1의 쿠마린 유도체를 제조하는 방법을 제공한다.

[0014] 반응식 1

[0015] 

[0016] 본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위하여, 상기 화학식 1의 쿠마린 유도체를 이용하여 시료 중에서 황산 수소염 이온을 선택적으로 검출하는 방법을 제공한다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 황산 수소염 이온과 결합하여 발생되는 형광의 세기를 측정하여 황산 수소염 이온을 선택적으로 검출할 수 있다.

[0018] 본 발명의 다른 실시예에 따르면, 황산 수소염 이온과 결합하여 발생되는 형광의 중심파장은 485㎚일 수 있다.

[0019] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, 황산 수소염 이온과 결합하여 발생되는 형광의 세기가 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, $CH_3CO_2^-$, $H_2PO_4^-$, NO_3^- 또는 OH^-와 결합하여 발생되는 형광의 세기보다 강할 수 있다.

[0020] 본 발명의 또 다른 실시예에 따르면, pH 4 내지 pH 10에서 형광의 세기가 변화될 수 있다.

[0021] 본 발명은 상기 네 번째 과제를 달성하기 위하여, 화학식 1의 쿠마린 유도체를 이용한 황산 수소염 이온 검출용 화학 센서를 제공한다.

효 과

[0022] 본 발명의 쿠마린 유도체는 황산 수소염 이온과 결합하여 형광을 발생시키므로 화학센서로 이용될 수 있으며, 황산 수소염 이온 이외의 음이온에 대한 선택성이 매우 뛰어나므로 화학센서의 성능을 향상시킬 수 있다. 또한 산도의 조건에 따라 형광의 세기가 변화하는 특성을 이용하여 황산 수소염의 적정에도 이용 가능하므로, 황산 수소염 검출 및 생리학적인 처리의 분야에서 유용하게 이용될 수 있다.

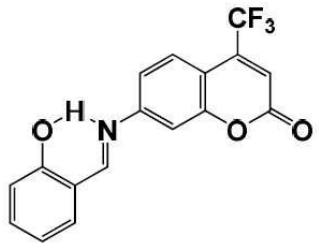
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명의 쿠마린 유도체는 황산 수소염 이온과 결합하여 형광을 발생시키고 다른 음이온에 대한 선택성이 뛰어나다.

[0024] 황산 수소염에 대하여 흡수 또는 형광 특성을 보이는 화학 센서는 지금까지 몇 가지가 발표되었으나, 음이온에 대한 선택성 측면에서 만족할 만한 결과를 가지는 센서는 아직까지 발표되지 않았다. 본 발명에서는 황산 수소

염 이온의 존재 하에서 특정 형광 현상을 나타내는 하기 화학식 1의 쿠마린(coumarin)에 기초한 새로운 형광센서를 개발하였고, 상기 형광센서는 황산 수소염 이온에 대한 높은 선택성을 보였다. 화합물 1의 쿠마린 부분은 CF_3기가 결합되어 있는 구조인데, 상기 CF_3기 대신에 다른 전자 끄는 기(electron withdrawing group)이 결합되어 있을 수 있다.

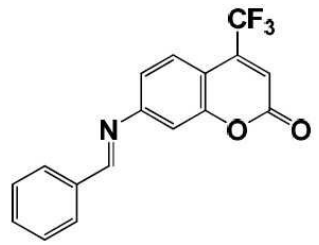
[0025] 화학식 1



[0026]

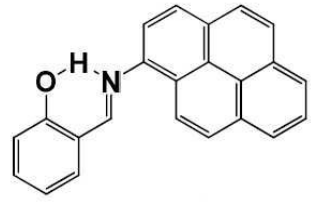
[0027] 본 발명에 따른 형광센서의 형광 변화 메커니즘을 입증하기 위하여 화합물 1과 유사한 하기의 화학식 2의 물질(이하에서 화합물 2라 한다) 및 화학식 3의 물질(이하에서 화합물 3이라 한다)을 합성하고, 그 특성을 비교하였다.

[0028] 화학식 2



[0029]

[0030] 화학식 3



[0031]

[0032] 도 1은 50% 아세토니트릴(acetonitrile) 수용액에서 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CH_3CO_2-, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-(100 당량), 및 OH^-의 TBA^+ 염을 첨가한 경우의 화합물 1에 대한 UV 스펙트럼 측정결과이다. 도 1을 참조하면, 화합물 1은 355㎚ 중심의 자외선-가시광선 흡수 밴드를 보였고, 황산 수소염 이온 존재 하에서 355㎚ 중심의 흡수 밴드가 370㎚ 중심의 흡수 밴드로 이동하였다.

[0033] 도 2의 (a)는 50% 아세토니트릴(acetonitrile) 수용액에서 F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CH_3CO_2-, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-(50 당량), 및 OH^-의 TBA^+ 염을 첨가한 경우의 화합물 1(3.0㎛M)에 대한 형광 스펙트럼(355㎚광 사용) 결과이고, 도 2의 (b)는 50% 아세토니트릴(acetonitrile) 수용액에서 TBA^+ HSO_4^-(0, 0.1, 0.3, 0.5, 1, 3, 5, 6, 7, 8, 10, 20, 30, 50, 100 당량)에 대한 화합물 1(3.0 ㎛M)의 형광 적정(titration) 스펙트럼(355㎚광 사용) 결과이다. 도 2의 (a)를 참조하면, 아세토니트릴과 물이 1:1로 혼합된 용액에서는 485㎚에서 현저한 형광의 세기 증가가 관찰되었으며, 다른 음이온들에 대해서는 형광세기의 변화가 거의 관찰되지 않았다. 도 2의 (b)를 참조하면,

485㎚에서 황산 수소염 이온의 적정 스펙트럼(titration spectra)은 13배의 형광세기 증가가 관찰되었다. 형광 적정 스펙트럼에 대한 잡 플롯 분석(Job's plot analysis)은, 황산 수소염 이온과 화합물 1이 1:1로 착화합물을 형성하는 황산 수소염 0.5몰 분률에서 최대값을 보였다. 도 2의 실험결과와 1:1의 화학양론에 비추어 황산 수소염에 대한 화합물 1의 결합 상수는 $4.86\times10^{4}M^{-1}$로 계산되었다.

[0034] 도 3은 화합물 1(3.0μM)의 황산 수소염 이온 및 다른 음이온에 대한 결합 특성을 나타낸 것이다. 도 3을 참조하면, 50% 아세토니트릴(acetonitrile) 수용액에서 HSO_4^-(50 당량) 및 다양한 음이온(X; F^-, Cl^-, Br^-, I^-, $CH_3CO_2^-$, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, 각각 50 당량)의 TBA^+ 염의 존재 하에서 355㎚의 광을 이용하여 측정한 형광 스펙트럼이 표시되어 있고, F^-, Cl^-, Br^-, I^-, $CH_3CO_2^-$, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, OH^-의 TBA^+ 염을 포함하는 다양한 음이온 혼합물을 첨가하면, 화합물 1의 형광은 사라진다. 여기에, 음이온 혼합물에 황산 수소염을 서서히 첨가하면 형광이 살아나며, 이는 화합물 1이 다른 음이온들에 대하여 높은 선택성을 가지고 있음을 보여준다.

[0035] 도 4는 50% 아세토니트릴(acetonitrile) 수용액에서 화합물 1과, 화합물 1-황산 수소염에 대한 485㎚의 형광 세기를 다른 산도 조건에서 나타낸 것이다. 여기광은 355㎚였고, 화합물 1은 3.0μM 사용되었고, 황산 수소염의 양은 그 10배에 해당하였다. 도 4를 참조하면, 황산 수소염이 존재하지 않는 조건에서 화합물 1은 산도 조건이 변화됨에 따라 형광의 변화가 거의 관찰되지 않았다. 그러나, 황산 수소염이 첨가됨에 따라 pH 4 와 pH 10 사이에서 485㎚의 발광 밴드의 세기가 크게 변화되었다. 이와 같이 수용액 환경에서 가지는 넓은 산도의 범위는 폐수에서의 황산 수소염 검출 및 생리학적인 처리의 분야에서 유용하게 이용될 수 있음을 알 수 있다.

[0036] 도 5는 화합물 1과 황산 수소염의 결합 모드를 알기 위하여 ^1H NMR 적정 실험을 수행한 결과이다. (A)는 $TBA^+HSO_4^-$의 ^1H NMR 결과이고, (B)는 CD_3CN에 용해되고 $TBA^+HSO_4^-$가 존재하지 않는 상태에서의 ^1H NMR 결과이며, (C), (D), (E)는 CD_3CN에 용해되고 0.5. 1, 2당량의 $TBA^+HSO_4^-$가 존재하는 상태에서의 ^1H NMR 결과이다. 도 5를 참조하면, 이민(imine)의 질소와 분자 내 수소결합을 하는 페놀릭 프로톤(phenolic proton, Ha)의 피크가 12.6ppm에서 관찰되었다. 그러나, 황산 수소염 이온의 존재 하에서 -OH는 사라지고, 이는 화합물 1의 분자 내 수소결합이 황산 수소염 이온의 배위에 의하여 간섭받고 있다는 것을 알려준다.

[0037] 페놀릭 -OH와 이민 모이어티(imine moiety) 간의 분자 내 수소결합의 역할 및 화합물 1의 형광에서의 쿠마린 단위의 역할을 알기 위하여, 화학식 2의 물질을 히드록시기 없이 제조하였고, 화학식 3의 물질을 쿠러린 대신에 피레닐 모이어티(pyrenyl moiety)를 제조하였다. 도 6은 50% 아세토니트릴(acetonitrile) 수용액에서 화합물 2(3.0μM)에 TBA^+ 염(F^-, Cl^-, Br^-, I^-, $CH_3CO_2^-$, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, OH^- 각각 100 당량)이 첨가된 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기광의 파장은 355㎚였다. 도 6을 참조하면, 화합물 2의 물질에 황산 수소염을 첨가한 경우, 관찰된 형광 변화는 미미하였고 음이온들에 대하여 비선택적이었다. 이는 페놀릭 -OH와 이민 -N 간의 수소결합이, 화합물 1의 선택성에 결정적인 역할을 하였음을 알 수 있게 한다.

[0038] 도 7은 50% 아세토니트릴(acetonitrile) 수용액에서 화합물 3(3.0μM)에 TBA^+ 염(F^-, Cl^-, Br^-, I^-, CH_3CO_2-, HSO_4^-, $H_2PO_4^-$, NO_3^-, OH^- 각각 100 equiv)이 첨가된 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다. 여기광의 파장은 375㎚였다. 도 7을 참조하면, 화합물 3의 물질에 황산 수소염을 첨가한 경우, 관찰된 형광 변화는 미미하였고 음이온들에 대하여 비선택적이었다. 화합물 3 단독으로는 약한 형광만을 나타내지만, 황산 수소염의 존재 하에서는 화합물 1과 같이 형광의 세기가 증가한다. 이러한 현상은 페놀릭 -OH와 이민 -N 간의 6개의 분자 내 수소결합이 화합물 1의 형광 소멸에 기여하고, 황산 수소염 이온에 의한 수소결합 선택적 블로킹에 의하여 화합물 1 및 화학식 3 물질의 형광세기가 증가함을 의미한다.

[0039] '오프-온' 형광 메커니즘을 명확하게 하기 위하여, 가우시안 03 프로그램(Gaussian 03 programs)을 이용하여 B3LYP 교환 기능이 적용된 6-31G 기초 셋(6-31G* basis sets)으로 밀도 기능 이론(density functional theory, DFT) 계산을 수행하였다. 도 8은 화합물 1의 최적화된 구조와, 황산 수소염과의 착화합물(화합물 1-황산 수소염)의 구조를 보여준다. 화합물 1은 분자 내 수소결합을 포함하고 있으므로 화합물 1-황산 수소염은 3개의 분자 내 수소결합을 가지고 있으며, 그 중 하나는 황산 수소염 이온의 산소와 히드록시기의 수소간의 결합이고, 다른 하나는 황산 수소염 이온의 수소와 히드록시기의 산소간의 결합이며, 또 다른 하나는 황산 수소염 이온의

수소와 화합물 1의 질소간의 결합이다. 따라서, 화합물 1이 황산 수소염 이온과 강력한 상호작용을 한다는 것은 명백하다.

[0040] 도 9는 화합물 1, 화합물 2 및 화합물 1-황산 수소염의 네추럴 본드 오비탈(natural bond orbital, NBO) 분석 결과이다. 도 9를 참조하면, 화합물 1이 황산 수소염 이온과 착물을 형성하면 -N 원자의 전하에 큰 변화가 생기는 것으로 나타났다. 화합물 1, 화합물 2 및 화합물 1-황산 수소염의 -N 원자 전하는 각각 - 0.527, -0.446 및 -0.456이다. 이러한 결과로부터 비록 페놀릭-OH기와의 분자 내 수소결합에 기인한 것이기는 하지만, 화합물 1의 -N 원자가 보다 높은 전자밀도를 보임을 알 수 있다. 유사한 수소결합 시스템에서 전자는 질소로부터 수소로 이동하여 결과적으로 -N의 전하밀도를 감소시킨다. 이와 같이 특이하게 질소 원자가 음전하를 띠는 것에 의하여 형광의 소멸이 일어난다. 그럼에도 불구하고, 수소 결합에 의하여 황산 수소염 이온과 착물을 형성하게 되고 결과적으로 형광의 세기가 강화된다.

[0041] 하기의 표 1은 오실레이터 강도(oscillator strength)를 고려할 때 가장 강한 두 개의 흡수대인 주요한 전자 전이를 정리한 것이다. 낮은 여기 에너지(λ > 310㎚)에서 화합물 1, 화합물 2 및 화합물 1-황산 수소염의 첫 번째 및 두 번째 높은 오실레이팅 강도를 포함하는 TDDFT 여기 특성을 계산하였다. 표 1을 참조하면, 질소의 비결합 비공유 전자쌍은 화합물 1의 경우 HOMO, 화합물 2의 경우 HOMO-1, 화합물 1-황산 수소염의 경우 HOMO-2에 각각 해당한다. 반면에 C=N의 채워진 π-결합 오비탈 상태는 화합물 1의 경우 HOMO-1, 화합물 2의 경우 HOMO, 화합물 1-황산 수소염의 경우 HOMO-4에 각각 해당한다. 이러한 π-결합 오비탈과 질소의 비공유 전자쌍은 작은 에너지 차이를 보이므로, 질소의 비공유 전자쌍으로부터 채워진 π-결합 오비탈로의 전자 전이는 PET 과정의 트리거(trigger)로 생각되고, 따라서 형광 소멸로 이어진다. 또한, 표 1을 참조하면, 질소의 비공유 전자쌍에서 π* 오비탈로의 전이(n → π*)에 대한 오실레이터 강도는 화합물 1, 화합물 2 및 화합물 1-황산 수소염에 대하여 각각 0.4084, 0.0346, 0.2812이고, 전이 에너지는 각각 386, 314, 443㎚이다. 상기에서 언급한 바대로, 이러한 기여도는 화합물 1의 형광 소멸을 일으킨다. 화합물 1, 화합물 2 및 화합물 1-황산 수소염에 대한 다른 중요한 전이는 341㎚, 357㎚, 362㎚에서 일어나고 각각 오실레이터 강도 0.3488, 0.6360, 0.2807에 해당한다. 따라서, 여기상태로 도달시키기 위하여 355㎚의 광을 이용한 경우 화합물 1 및 화합물 2에서 모두 전이가 일어난다. 그러나, 화합물 1-황산 수소염의 경우는 전이 에너지(443㎚)가 355㎚에서 벗어나므로 n → π* 전이가 제한된다. 화합물 2의 경우, n → π* 전이의 매우 약한 오실레이터 강도가 n → π* 전이를 제한하게 된다. 따라서, 화합물 1의 경우 형광이 꺼지고(turn-off), 화합물 2와 화합물 1-황산 수소염의 경우는 형광이 켜진다(turn-on). 화합물 1의 황산 수소염에 대한 선택적인 결합 친화성은 화합물 1에 기초한 이온 선택적인 전극 PVC 막을 제조할 수 있게 하여 그 응용범위를 넓힌다.

[0042] 표 1

[0043]

compound	Excitation	Excitation wavelength (nm)	Oscillator strength
1	HOMO → LUMO	386	0.4084
	HOMO-1→LUMO	341	0.3488
2	HOMO → LUMO	357	0.6360
	HOMO-1→LUMO	314	0.0346
1-HSO_4^-	HOMO-2→LUMO	443	0.2812
	HOMO-4→LUMO	362	0.2807

[0044] 본 발명에 사용된 포텐셔메트릭 셀(potentiometric cell)은 Ag/AgCl(3.0M KCl)/ 1.0×10^{-2}M $TBA^+HSO_4^-$/PVC 막/테스트 용액/(3.0M KCl)AgCl/Ag의 구조를 가진다. 상기 막의 조성은 표 2에 나타내었다.

[0045] 표 2

[0046]

PVC (mg)	DOS (mg)	ToMACl (mg)	Ionophore 1 (mg)	Linear Range (M)	Detection Limit (M)	Slope (mV/ decade)
100.7	200.1	1.2	5.3	1.0×10^{-1} -1.0×10^{-5}	3.75×10^{-6}	-57.47

[0047] 도 10은 다양한 음이온들에 대한 화합물 1의 포텐샤메트릭 반응 곡선을 나타낸 것이다. 도 10을 참조하면, 예비적인 실험에서 이온투과담체 화합물 1은 다른 음이온들과 비교하여 황산 수소염 음이온에 대하여 효과적인 이온 전달체로 작용한다는 것을 알 수 있다.

[0048] 도 11은 다양한 황산 수소염 이온 조건에서([A]:1.0×10^{-5} M, [B]:1.0×10^{-4} M, [C]:1.0×10^{-3} M, [D]:1.0×10^{-2} M, [E]:1.0×10^{-1} M) 화합물 1의 선택성 전극에 대한 시간 반응 곡선을 나타낸 것이다. 또한, 도 12는 화합물 1에 기초한 선택성 전극의 황산 수소염 이온에 대한 포텐샬 반응의 산도 효과를 나타낸 것이다. 도 11 및 도 12를 참조하면, 황산 수소염에 대한 반응속도는 pH 1.4 내지 pH 4.9의 작동조건에서 10초 미만이었다.

[0049] 다음으로, 고정된 간섭법을 이용하여 간섭 이온에 대한 포텐셔메트릭 선택 계수(potentiometric selectivity coefficient)를 결정하였다. 포텐셔메트릭 선택 계수($\log K^{Pot}_{HSO_4^-,B}$)는 고정된 농도의 간섭 이온(1.0×10^{-2}M)과 황산 수소염의 이온의 농도를 변화시킨 용액에서 포텐샬을 측정하여 결정된다. 표 3은 간섭 음이온에 대한 이온투과담체 화합물 1-PVC 막 전극의 황산 수소염 이온에 대한 상대적인 포텐셔메트릭 선택 계수 데이터를 나타낸 것이다. 표 3을 참조하면, 본 발명에 따른 전극이 여러 가지 다른 음이온들에 비하여 선택성이 뛰어나다는 것을 알 수 있다. 황산 수소염 이온 선택성 전극에서 다른 2차 음이온들에 대한 선택 계수를 얻을 수 있었으며, 이로부터 정상적인 작동조건에서 이러한 음이온들의 간섭이 일어나지 않고, 음이온의 농도가 1.0×10^{-2} M의 고농도일 경우에도 마찬가지라는 것을 알 수 있다.

[0050] 표 3

[0051]

Secondary ions (B)	Log $K^{Pot}_{HSO_4^-,B}$	Secondary ions (B)	Log $K^{Pot}_{HSO_4^-,B}$
$CH_3CO_2^-$	-3.78	NO_2^-	-3.00
F^-	-2.95	CO_3^{2-}	-3.85
SCN^-	-3.20	Citrate	-4.44
NO_3^-	-4.00	$C_2O_4^{2-}$	-3.90
N_3^-	-3.05	$HCOO^-$	-2.90
CO_3^{2-}	-3.30	Br^-	-2.55
SO_4^{2-}	-4.75	I^-	-0.80
Cl^-	-1.00	$H_2PO_4^-$	-3.50

[0052] 수산화 나트륨 용액(1.0×10^{-2}M)에 대한 황산 수소 이온(hydrogen sulfate ion)의 포텐샤메트릭 적정을 통하여 본 발명의 황산 수소염 이온 선택성 전극에 대한 응용성을 테스트하였다. 도 13은 1.0×10^{-2}M의 수산화 나트륨 용액으로 1.0×10^{-2}M의 황산 수소염 용액을 적정한 도함수 곡선(derivative curve)을 나타낸 것이다. 도 13을 참조하면, 적정 종말점 근처에서의 포텐샬의 급격한 변화를 통하여 본 발명의 전극이 포텐샤메트릭 적정에 효과적으로 이용될 수 있다는 것을 알 수 있다.

[0053] 도 14는 화합물 1, 화합물 2 및 화합물 3의 합성 방법을 나타낸 것이다. 도 14의 (가)를 참조하면, 반응물의 아민기가 다른 반응물의 알데히드기와 반응하여 이민이 생성되는 반응에 의하여 화합물 1이 합성된다. 도 14의

(나) 및 (다) 또한 유사한 반응에 의하여 각각 화합물 2 및 화합물 3이 합성된다.

도면의 간단한 설명

[0054] 도 1은 50% 아세토니트릴 수용액에서 다양한 종류의 TBA^+ 염을 첨가한 경우의 화합물 1에 대한 UV 스펙트럼 측정결과이다.

[0055] 도 2의 (a)는 50% 아세토니트릴 수용액에서 다양한 종류의 TBA^+ 염을 첨가한 경우의 화합물 1에 대한 형광 스펙트럼 결과이고, 도 2의 (b)는 50% 아세토니트릴 수용액에서 TBA^+ HSO_4^-에 대한 화합물 1의 형광 적정 스펙트럼 결과이다.

[0056] 도 3은 화합물 1의 황산 수소염 이온 및 다른 음이온에 대한 결합 특성을 나타낸 것이다.

[0057] 도 4는 50% 아세토니트릴 수용액에서 화합물 1과, 화합물 1-황산 수소염에 대한 485㎚의 형광 세기를 다른 산도 조건에서 나타낸 것이다.

[0058] 도 5는 화합물 1과 황산 수소염의 결합 모드를 알기 위하여 ^1H NMR 적정 실험을 수행한 결과이다.

[0059] 도 6은 50% 아세토니트릴 수용액에서 화합물 2에 다양한 종류의 TBA^+ 염이 첨가된 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0060] 도 7은 50% 아세토니트릴 수용액에서 화합물 3에 다양한 종류의 TBA^+ 염이 첨가된 형광 스펙트럼을 나타낸 것이다.

[0061] 도 8은 화합물 1의 최적화된 구조와, 화합물 1-황산 수소염의 구조를 보여준다.

[0062] 도 9는 화합물 1, 화합물 2 및 화합물 1-황산 수소염의 네추럴 본드 오비탈 분석 결과이다.

[0063] 도 10은 다양한 음이온들에 대한 화합물 1의 포텐샤메트릭 반응 곡선을 나타낸 것이다.

[0064] 도 11은 다양한 황산 수소염 이온 조건에서 화합물 1의 선택성 전극에 대한 시간 반응 곡선을 나타낸 것이다.

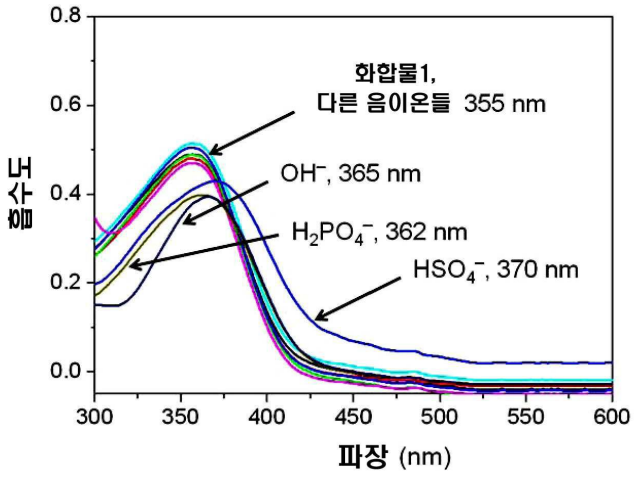
[0065] 도 12는 화합물 1에 기초한 선택성 전극의 황산 수소염 이온에 대한 포텐샬 반응의 산도 효과를 나타낸 것이다.

[0066] 도 13은 1.0×10^{-2}M의 수산화 나트륨 용액으로 1.0×10^{-2}M의 황산 수소염 용액을 적정한 도함수 곡선을 나타낸 것이다.

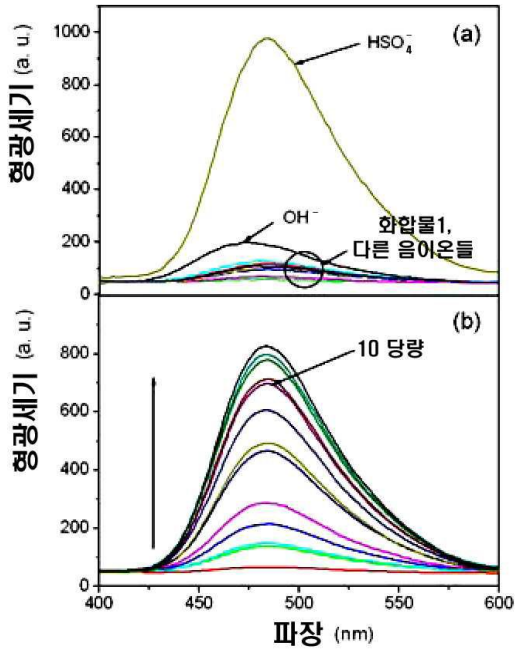
[0067] 도 14는 화합물 1, 화합물 2 및 화합물 3의 합성 방법을 나타낸 것이다.

도면

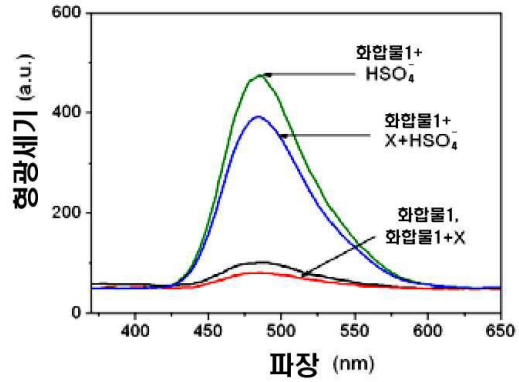
도면1



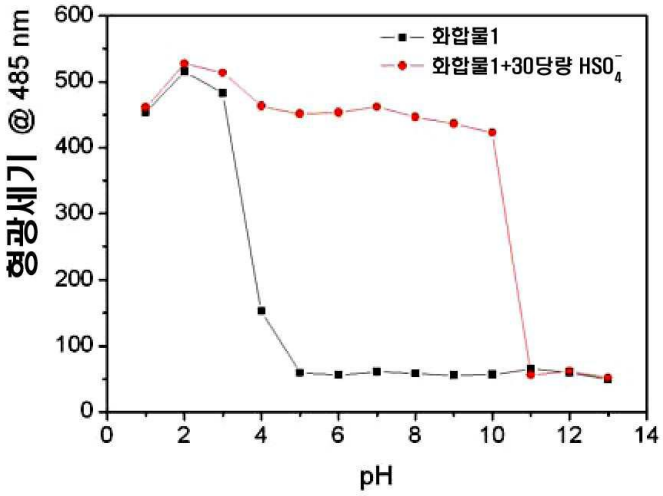
도면2


형광세기 (a. u.)
1000
800
600
400
200
0
HSO_4^-
(a)
OH^-
화합물1,
다른 음이온들
형광세기 (a. u.)
800
600
400
200
0
(b)
10 당량
400
450
500
550
600
파장 (nm)

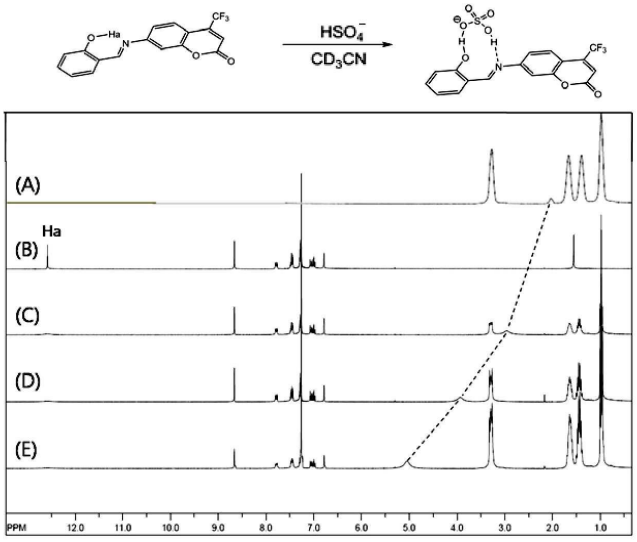
도면3


형광세기 (a.u.)
600
400
200
0
화합물1+
HSO_4^-
화합물1+
$X+HSO_4^-$
화합물1,
화합물1+X
400
450
500
550
600
650
파장 (nm)

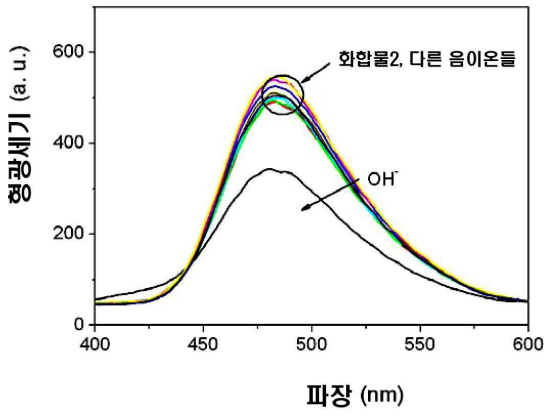
도면4


형광세기 @ 485 nm
pH
화합물1
화합물1+30당량 HSO_4^-

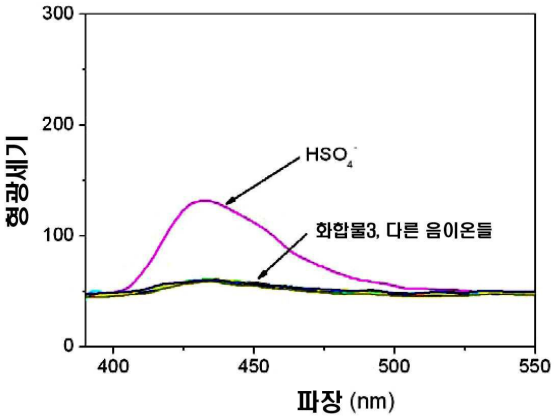
도면5


HSO_4^-
CD_3CN
(A)
(B)
Ha
(C)
(D)
(E)
PPM

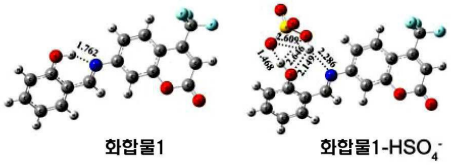
도면6


형광세기 (a. u.)
파장 (nm)
화합물2, 다른 음이온들
OH^-

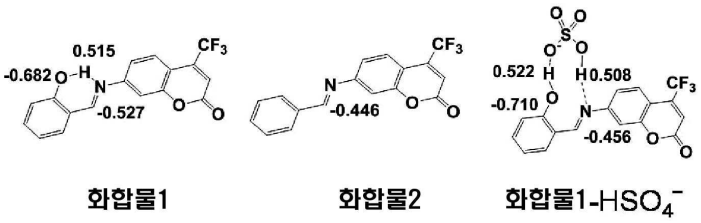
도면7



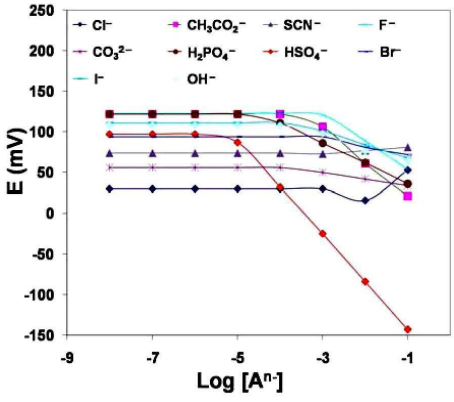
도면8



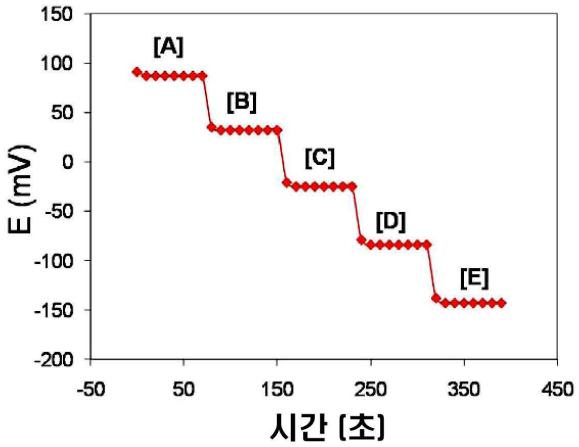
도면9



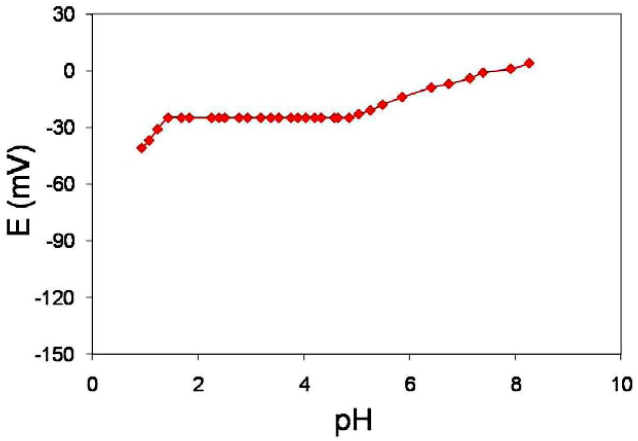
도면10



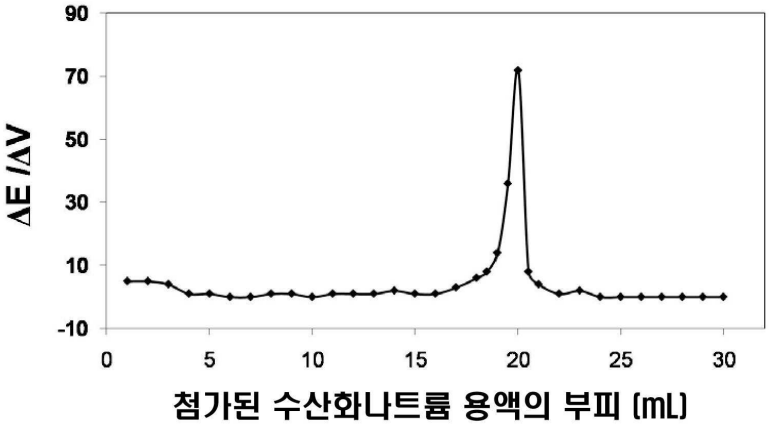
도면11



도면12



도면13



도면14

