



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0028930
(43) 공개일자 2010년03월15일

(51) Int. Cl.

C07D 403/04 (2006.01) C07D 209/88 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2008-0087892

(22) 출원일자 2008년09월05일

심사청구일자 2008년09월05일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가1 고려대학교 내

(72) 발명자

김종승

경기도 성남시 분당구 수내동 파크타운롯데아파트 130-2402

김양

부산광역시 영도구 영선동4가 대원아파트 5동 607호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

현종철

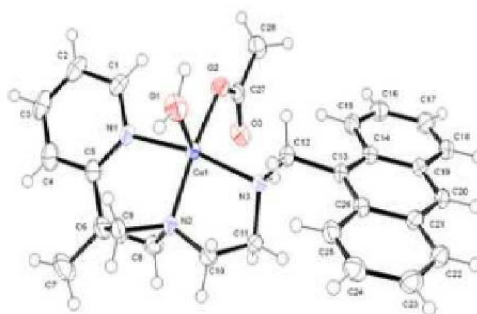
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 구리 이온 선택성을 갖는 안트라센 유도체, 이의 제조방법, 이를 이용한 구리 이온 검출 방법 및 형광센서

(57) 요약

본 발명은 구리 이온(Cu^{2+}) 선택성을 갖는 안트라센 유도체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 구리 이온(Cu^{2+}) 검출 방법에 관한 것으로서, 본 발명에 따른 아제티딘기를 포함하는 안트라센 유도체는 구리 이온에 대한 선택성이 우수하여 착물을 형성할 때 현저한 형광 감소를 보여주기 때문에, 구리 이온을 검출하기 위한 고감도 형광센서로 이용할 수 있으며, 특히 수용액에서 구리 이온의 검출 성능이 우수하기 때문에 생물학 또는 환경공학 공정에 쉽게 적용할 수 있을 뿐만 아니라 여러 가지 금속 이온이 혼재하는 경우에도 구리 이온(Cu^{2+})을 효과적으로 검출할 수 있어 더욱 유용하다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

이종해

대전광역시 유성구 노은동 495번지 카운티스
102-203

이민희

경기도 수원시 권선구 평동 14-5

이영훈

경상북도 경주시 산내면 대현리 2955번지

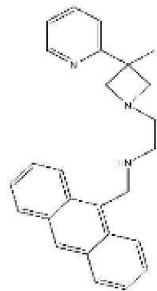
특허청구의 범위

청구항 1

구리 이온(Cu^{2+}) 선택성을 갖는 것을 특징으로 하는 아제티딘기를 포함하는 안트라센 유도체.

청구항 2

제 1항에 있어서, 하기 식 1로 표시되는 구리 이온(Cu^{2+}) 선택성을 갖는 안트라센 유도체:



(1)

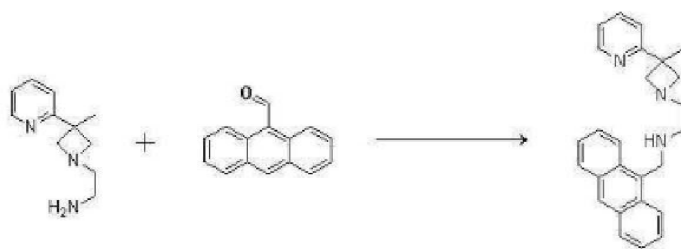
청구항 3

아제티딘 유도체와 안트라센카르복스알데히드의 환원반응에 의해 구리 이온(Cu^{2+}) 선택성을 갖는 안트라센 유도체를 제조하는 방법.

청구항 4

제 3항에 있어서, 하기 반응식 1에 따라 1-(2-아미노에틸)-3-메틸-3-(2-피리딜)아제티딘(화학식 2)과 9-안트라센카르복스알데히드(화학식 3)의 환원반응에 의해 구리 이온(Cu^{2+}) 선택성을 갖는 안트라센 유도체(화학식 1)를 제조하는 방법:

(반응식 1)



(2)

(3)

(1)

청구항 5

제 3항에 있어서, 상기 환원반응은 수소화붕소나트륨(NaBH_4)을 이용하는 것을 특징으로 하는 구리 이온(Cu^{2+}) 선택성을 갖는 안트라센 유도체를 제조하는 방법.

청구항 6

제 1항에 따른 안트라센 유도체를 이용하여 구리 이온(Cu^{2+})을 검출하는 방법.

청구항 7

제 6항에 있어서, 상기 구리 이온의 검출은 제1항에 따른 안트라센 유도체와 구리 이온이 착물을 형성할 때 나

타나는 형광 변화에 의해 이루어지는 것을 특징으로 하는 구리 이온(Cu^{2+})을 검출하는 방법.

청구항 8

제 6항에 있어서, 상기 구리 이온의 검출은 수용액 상에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 구리 이온(Cu^{2+})을 검출하는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서, 상기 수용액은 CH_3CN 과 H_2O 의 혼합용액인 것을 특징으로 하는 구리 이온(Cu^{2+})을 검출하는 방법.

청구항 10

제 9항에 있어서, 상기 혼합 용액은 CH_3CN 과 H_2O =9:1(부피비) 용액인 것을 특징으로 하는 구리 이온(Cu^{2+})을 검출하는 방법.

청구항 11

제 1항에 따른 안트라센 유도체를 이용하여 구리 이온을 검출하는 형광센서.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구리 이온(Cu^{2+}) 선택성을 갖는 안트라센 유도체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 구리 이온(Cu^{2+}) 검출방법에 관한 것으로서, 더욱 구체적으로는 구리 이온 선택성을 갖는 안트라센 유도체가 구리와 착물을 형성할 때 나타나는 형광 변화를 이용하여 구리를 검출하는 방법 및 이를 이용한 형광센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 농업 및 화학 산업에서의 광범위한 사용으로 인해 Hg^+ , Pb^+ , Cu^{2+} 같은 중금속에 의한 환경오염은 지난 30년간 증가해 왔으며, 현재 생태계에 큰 위협이 되고 있다. 이 중에서 구리 이온(Cu^{2+})은 철분 흡수를 용이하게 하는 등 인간의 신경계에서 생화학적으로 중요한 역할을 담당하는 필수적인 요소이나, 지나치게 높은 농도로 존재할 경우 건강에 문제를 일으킨다. 예를 들어 구리 이온(Cu^{2+})이 체내에 축적되면, 멘케스병, 윌슨병, 알츠하이머 등의 심각한 퇴행성 신경 질환에 유해한 영향을 미칠 수 있다. 따라서 구리 이온을 검출하기 위한 다양한 화학센서가 개발되어 왔다.

[0003] 종래에는 이러한 금속 양이온의 정량 분석을 위해, AAS(atomic absorption spectrometry), ISE(ion selective electrodes) 및 염광광도법(flame photometry)과 같은 분석 방법들이 사용되어 왔다. 그러나 상기 방법들은 소요 비용이 높고, 많은 샘플을 필요로 하며, 지속적인 모니터링이 불가능하다는 단점이 있었다. 이에 비하여, 형광센서는 측정이 간단하고, 선택성과 감도가 높으며, 응답시간도 빠른 장점이 있다. 이에 따라 PET(photo-induced electron transfer), PCT(photo-induced charge transfer), 엑시머/엑시플렉스의 형성과 소멸(excimer/exciple formation and extinction) 및 형광광명에너지전이(FRET: fluorescence resonance energy transfer) 등과 같은 금속-양이온 착물에서 발생하는 광물리적 변화를 감지하는 많은 형광센서가 개발되어 왔다.

[0004] 일반적으로 형광을 이용한 센서는 형광 자체의 감도가 높기 때문에 성능이 우수하지만, 형광 물질의 농도, 형광 물질 주위의 pH, 극성, 온도 등의 변화, 그리고 형광 물질 자체의 광불안정성 등과 같은 요인에 영향을 많이 받는다는 문제점이 있다. 따라서 이러한 요인들의 영향을 최소화하기 위한 노력의 하나로 여기(excitation) 또는 방출(emission) 형광 강도의 비의 변화를 관측하는 방법이 도입되었다. 이 방법을 이용할 경우, 더욱 정밀하게 측정할 수 있을 뿐 아니라 정량적인 분석도 가능하다는 장점이 있다.

- [0005] 형광센서를 이용하여 구리 이온을 검출하는 방법과 관련해서, 수용액 상에서 구리 이온에 대해 선택성을 가지며, 안정하게 결합을 하는 티오에테르 수용체를 갖는 BODIPY(borondipyrromethene)에 대한 연구(Zeng, L.; Miller, E. W.; Pralle, A.; Isacoff, E. Y.; Chang, C. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10.)와 올리고뉴클레오타이드 분자 비콘(beacon)에서 플루오레세인-Cu²⁺ 소광(quencher) 쌍(pair)에 대한 연구가 보고된 바 있다(Brunner, J.; Kraemer, R. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13626.). 또한 구리 이온의 존재하에, 가수분해에 기초한 로다민 B 하이드라지드에 대한 연구도 알려져 있다.(Dujols, V.; Ford, F.; Czarnik, A. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 7386)
- [0006] 또한 국내등록특허 제10-690199호(2007. 2. 27 등록)에는 구리 이온 선택성을 갖는 플루오레세인 유도체 및 이를 이용한 구리 이온 검출 방법이 개시되어 있는데, 구리 이온과 강하게 결합하는 플루오레세인 유도체를 이용하여, 생체 내에서 트랜스페린 단백질 또는 아밀로이드 단백질의 양이 증가함에 따라 형광이 증가하는 현상을 이용하여 구리 이온을 검출하는 것이 특징이다.
- [0007] 그러나 그 동안 개발되었던 구리를 검출하기 위한 형광화학센서는 수용성이 낮고, 응답시간이나 감도도 좋지 않았기 때문에 실제 산업에 적용하기에는 적합하지 않았다. 따라서 생물학적, 환경공학적인 공정에 적용할 수 있도록 수용성 환경에서 구리 이온 검출 능력이 우수하고, 다른 금속 양이온이 혼재할 경우에도 구리 이온(Cu²⁺)을 효과적으로 검출할 수 있는 형광센서의 개발이 요구되어 왔다.

발명의 내용

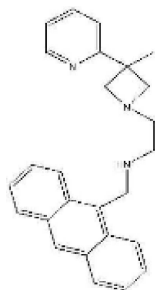
해결 하고자 하는 과제

- [0008] 본 발명이 해결하고자 하는 첫 번째 과제는 구리 이온 선택성을 갖는 것을 특징으로 하는 아제티딘기를 포함하는 안트라센 유도체를 제공하는 것이다.
- [0009] 또한 본 발명이 해결하고자 하는 두 번째 과제는 상기 안트라센 유도체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 또한 본 발명이 해결하고자 하는 세 번째 과제는 상기 안트라센 유도체를 이용하여 구리 이온을 검출하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0011] 또한 본 발명이 해결하고자 하는 네 번째 과제는 상기 안트라센 유도체를 이용하여 구리 이온을 검출하는 형광센서를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

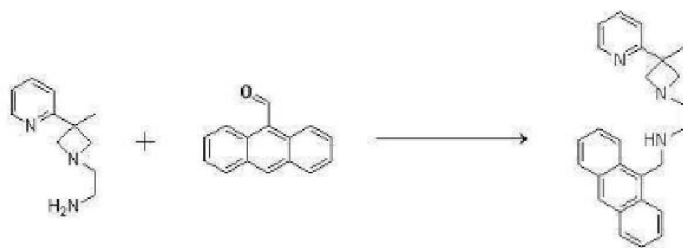
- [0012] 본 발명은 상기 첫 번째 과제를 달성하기 위해서, 구리 이온(Cu²⁺) 선택성을 갖는 것을 특징으로 하는 아제티딘기를 포함하는 안트라센 유도체를 제공한다.
- [0013] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 따르면, 상기 안트라센 유도체는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

화학식 1



- [0014]
- [0015] 또한, 본 발명은 상기 두 번째 과제를 달성하기 위해서, 아제티딘 유도체와 안트라센카르복스알데히드의 환원반응에 의해 구리 이온(Cu²⁺) 선택성을 갖는 안트라센 유도체를 제조하는 방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 바람직한 일 실시예에 의하면, 상기 제조 방법은 하기 반응식 1에 의해, 1-(2-아미노에틸)-3-메틸-3-(2-피리딜)아제티딘(화학식 2)과 9-안트라센카르복스알데히드(화학식 3)의 반응에 의해 이루어질 수 있다.

반응식 1



[0017]

[0018]

[0019]

본 발명의 다른 실시예에 의하면, 상기 환원반응은 수소화붕소나트륨(NaBH_4)을 이용하여 이루어지는 것이 바람직하다.

[0020]

본 발명은 상기 세 번째 과제를 달성하기 위해서, 상기 안트라센 유도체를 이용하여 구리 이온(Cu^{2+})을 검출하는 방법을 제공한다.

[0021]

본 발명의 바람직한 일 실시예에 의하면, 상기 구리 이온의 검출은 상기 안트라센 유도체와 구리 이온이 착물을 형성할 때 나타나는 형광 변화에 의해 이루어질 수 있다.

[0022]

본 발명의 다른 일 실시예에 의하면, 상기 이온 검출은 수용액 상에서 이루어질 수 있으며, 이때 상기 수용액은 CH_3CN 과 H_2O 의 혼합용액인 것이 바람직하고, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}=9:1$ (부피비) 용액인 것이 더욱 바람직하다.

[0023]

또한 본 발명은 네 번째 과제를 해결하기 위하여 상기 화학식 1에 따른 안트라센 유도체를 이용하여 구리 이온을 검출하는 형광센서를 제공한다.

효과

[0024]

본 발명에 따른 아제티딘기를 포함하는 안트라센 유도체는 구리 이온에 대한 선택성이 우수하여 구리 이온과 착물을 형성할 때 현저한 형광 감소를 보여주기 때문에, 구리 이온을 검출하기 위한 고감도 형광센서로 이용할 수 있으며, 특히 수용액에서 구리 이온의 검출 성능이 우수하기 때문에 생물학 또는 환경공학 공정에 쉽게 적용할 수 있을 뿐만 아니라 여러 가지 금속 이온이 혼재하는 경우에도 구리 이온(Cu^{2+})을 효과적으로 검출할 수 있어 더욱 유용하다.

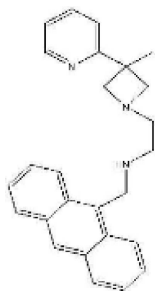
발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0025]

이하, 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명을 더욱 상세하게 설명하기로 한다.

[0026]

먼저 본 발명은 구리 이온(Cu^{2+}) 선택성을 갖는 것을 특징으로 하는 아제티딘기를 포함하는 안트라센 유도체를 제공한다. 구체적으로, 상기 안트라센 유도체는 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.



[0027]

[0028]

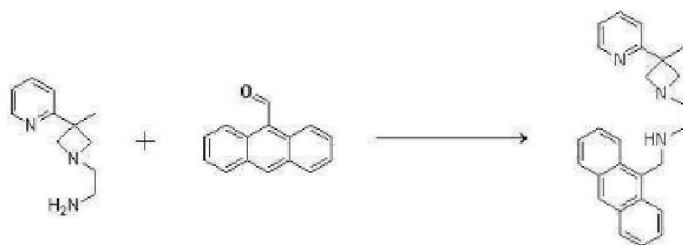
[0029]

질소 작용기로서 아제티딘기는 특정 금속 이온에 대해 tertiary-N이 상대적으로 강한 전자 공여체 역할을 하기 때문에 좋은 결합기가 될 수 있으리라고 예상할 수 있다. 또한 자유 리간드 상태에서는 고리가 분명히 열릴 수

있지만, 금속 착물을 형성하는 다양한 조건하에서도 아제티딘 화합물 고리의 안정성은 중요하다.

[0030] 또한 본 발명에 따른 구리 이온(Cu^{2+}) 선택성을 갖는 안트라센 유도체는 아제티딘 유도체와 안트라센카르복스알데히드의 환원반응에 의해 제조된다. 구체적으로 하기 반응식 1에 따라 1-(2-아미노에틸)-3-메틸-3-(2-피리딜)아제티딘과 9-안트라센카르복스알데히드의 환원반응에 의해 본 발명에 따른 안트라센 유도체를 제조할 수 있다.

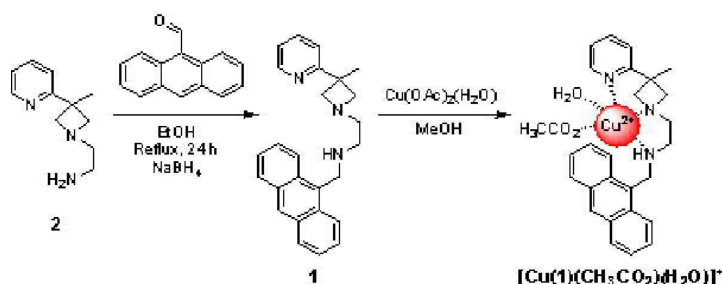
[0031] 반응식 1



[0032]

[0033] (2) (3) (1)

[0034] 본 발명에 따른 안트라센 유도체를 이용하여 구리 이온을 검출하는 방법은 구리 이온이 존재할 때 상기 안트라센 유도체의 형광 변화를 측정하여 이루어진다. 하기 식에는 본 발명에 따른 안트라센 유도체와 구리 이온이 반응하여 형성된 착물이 나타나있다.



[0035]

[0036] 도 1은 본 발명에 따른 안트라센 유도체와 구리의 반응에 의해 형성된 착물 $[\text{Cu}(\text{화학식 1})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ 의 X-ray 결정 구조를 나타낸 그림이다. 상기 X-ray 결정 구조를 참조하면, 구리 이온(Cu^{2+}) 착물의 배위 구조는 사각 피라미드형인 것을 알 수 있으며, 화학식 1의 안트라센 유도체와 구리 이온(Cu^{2+})이 1:1로 반응하는 것을 알 수 있다. 또한 구리 이온(Cu^{2+})은 아제티딘의 N(1.995 Å), 피리딘의 N(2.075 Å), 아미노의 N(2.054 Å), 아세테이트의 O(1.946 Å) 및 물분자의 O(2.237 Å)와 가깝게 배위되어 있으며, 여러 질소 공여기 중에서도 아제티딘기의 질소가 구리 이온(Cu^{2+})과 가장 강한 결합을 형성한다는 사실을 확인할 수 있다. 이때 안트라센의 여기(excited) 상태에서 구리 이온(Cu^{2+})으로의 전자 전이 현상이 화학식 1의 안트라센 화합물의 현저한 형광 방출 감소를 일으키게 되는 것이다.

[0037] 도 2는 다양한 이온을 첨가하여 본 발명에 따른 안트라센 유도체의 UV/Vis 스펙트럼 및 형광 스펙트럼 결과를 나타낸 그래프이다. 도 2의 그래프에 의하면, 화학식 1의 안트라센 유도체에 구리 이외의 다른 종류의 이온을 첨가하는 경우에 의미 있는 흡광 변화가 관찰되지 않았다는 사실을 보여주는 반면, 도 3은 화학식 1의 화합물에 구리 이온(Cu^{2+})을 첨가하였을 경우 형광 변화가 뚜렷하다는 사실을 보여준다.

[0038] 또한, 통상 다른 이온 검출 방법에 있어서는, 수은(Hg^{2+}) 또는 납(Pb^{2+}) 이온의 존재가 구리 이온(Cu^{2+})의 선택성을 감소시켜 문제가 된다. 그러나 본 발명에 따른 안트라센 유도체를 이용하여 구리 이온을 검출하는 경우에는, 구리 이온 이외에 다른 금속 이온이 존재하더라도 구리 이온의 선택성에 영향을 주지 않는다. 이러한 사실은 여러 가지 금속 양이온이 혼재할 경우의 구리 이온 검출 효과 실험을 통해 확인되었으며 그 결과는 도 5에 나타나 있다.

[0039] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 구체적으로 설명하기로 하지만, 하기 실시예가 본 발명의 범위를 제한하

는 것은 아니며, 이는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것으로만 해석되어야 할 것이다.

[0040] 실시예 1: 안트라센 유도체의 합성.

[0041] 본 발명에 따른 구리 이온 선택성을 갖는 안트라센 유도체를 합성하기 위해서 1-(2-아미노에틸)-3-메틸-3-(2-피리딜)아제티딘 1g과 9-안트라센카르복스알데히드 1g을 50ml의 에탄올에 용해시켜, 1시간 동안 교반한 후, 70℃에서 24시간 동안 가열했다. 상온으로 냉각한 후, 황갈색의 용액을 감압하에 건조시키고, 잔류물을 100ml의 메탄올에 용해시킨 후, 5℃까지 냉각했다. 계속 교반하면서, 0.8g의 수소화붕소나트륨(NaBH_4)을 서서히 첨가하고, 혼합액을 상온에서 밤새 교반하였다. 그 후 2M의 염산(HCl) 10ml를 첨가하여 과량의 수소화붕소나트륨(NaBH_4)를 분해시키고, 1M의 수산화나트륨(NaOH) 30ml를 첨가하여 염기성 용액을 만들었다. 그 다음 CH_2Cl_2 수용액(3x50 ml)으로 목적하는 리간드를 추출했다.

[0042] 상기 추출물을 물로 세척하고 무수황산나트륨(anhydrous sodium sulfate)으로 건조시킨 후, 감압하에서 증발시켜 황갈색 오일(화학식 1의 화합물) 1.9g을 얻었다. 본 실험에서 합성된 안트라센 유도체(화학식 1)의 ^1H NMR 값은 다음과 같다.

[0043] ^1H NMR (CDCl_3 , 200MHz): δ 8.54 (d, 1H, $J=3.40\text{Hz}$), 8.40 (d, 3H, $J=11.20\text{Hz}$), 7.99 (d, 2H, $J=7.80\text{Hz}$), 7.49 (m, 6H), 7.12 (d, 1H, $J=7.80\text{Hz}$), 4.76 (s, 2H), 3.48 (d, 2H, $J=7.20\text{Hz}$), 3.41 (d, 2H, $J=7.20\text{Hz}$), 2.90 (t, 2H, $J_1=6.00\text{Hz}$, $J_2=5.80\text{Hz}$), 2.74(t, 2H, $J_1=5.80\text{Hz}$, $J_2=6.40\text{Hz}$), 1.61(s, 3H)

[0044] 실시예 2: 구리 이온과 안트라센 유도체의 착물 형성

[0045] 리간드로서 실시예 1에서 얻어진 화학식 1의 화합물 1g을 메탄올 50g에 용해시키고, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (메탄올 20ml 중 1.0g)를 첨가하였다. 1시간 동안 교반한 후, 얻어진 녹색 용액을 감압하여 건조시키고, 잔류물을 CH_2Cl_2 (50ml)에 용해시켰다. 상기 용액을 물(3x50ml)로 세척하고, 무수황산나트륨하에서 건조시킨 후, 여과하고, 감압하에 증발시켜 녹색 분말인 $[\text{Cu}(\text{화학식 1})(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{COO})$ 2.5g를 얻었다.

[0046] 시험예 1: 구리 이온과 안트라센 유도체의 착물의 결정 관찰

[0047] 녹색 분말인 $[\text{Cu}(\text{화학식 1})(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{COO})$ 를 50ml의 메탄올에 용해시키고, 과량의 NH_4PF_6 와 LiClO_4 를 첨가하였다. 이에 따라 형성된 $[\text{Cu}(\text{화학식 1})(\text{CH}_3\text{CO}_2)(\text{H}_2\text{O})](\text{CH}_3\text{COO})(\text{ClO}_4)_{0.33}(\text{PF}_6)_{1.33}$ 의 녹색 결정은 회절 현상을 관찰하기에 적합하도록 상온에서 서서히 증발시켜 결정의 크기를 키웠다. 결정그래픽 데이터는 캐임브리지 크리стал로그래픽 데이터 센터(Cambridge Crystallographic Data Center, CCDC)에 공개 번호 CCDC686205로 기탁되어 있다. 도 1은 본 발명에 따른 안트라센 유도체와 구리의 반응에 의해 형성된 착물 $[\text{Cu}(\text{화학식 1})(\text{CH}_3\text{COO})(\text{H}_2\text{O})]^+$ 의 X-ray 결정 구조를 나타낸 그림이다.

[0048] 시험예 2: 화학식 1의 안트라센 유도체와 구리 착물의 흡광 및 형광 스펙트럼 측정

[0049] 수화된 과염소 금속염의 스타크용액(0.01M)과 화학식 1의 스타크용액을 CH_3CN 에서 준비하였다. 모든 형광 측정 실험에서, 여기와 방출의 슬릿 폭을 각각 3nm로 하여 여기 파장 367nm에서 측정하였다. 형광 적정 실험은 화학식 1의 화합물 4uM 용액과 혼합용매($\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$, 1:9 v/v) 중의 여러 농도의 과염소산구리를 가지고 수행되었으며, 형광 적정실험을 통해 화학식 1의 화합물의 자유 리간드 상태 및 착물 상태의 농도를 계산한 후, ENZFITTER이라는 컴퓨터 프로그램을 사용하여 결합 상수를 계산하였다.

[0050] 도 2는 여러 가지 이온 첨가에 따른 본 발명에 따른 안트라센 유도체의 UV/Vis 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 수용액($\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, v/v)에 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ 이온의 과염소산염(10 당량)을 첨가하여 화학식 1의 화합물(20.0uM)의 UV/Vis 스펙트럼을 측정하였다.

[0051] 도 2의 그래프에 따르면, 화학식 1의 화합물이 350, 367, 385nm에서 특징적인 흡광 밴드를 나타내고 있음을 보여주는데, (흡수 계수는 각각, 5.1×10^3 , 6.1×10^3 , $5.3 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) 과량의 금속 양이온을 첨가했을 때 주목할 만한 스펙트럼의 변화를 가져오지는 않았다.

[0052] 도 3은 여러 가지 금속 이온을 첨가할 경우, 본 발명에 따른 안트라센 유도체의 형광 스펙트럼 변화를 나타낸

것이다. 수용액($\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O} = 1:9$, v/v) 상에서, Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Cu^{2+} , Ag^+ 이온의 과염소산염(10equiv)을 첨가하여 화학식 1의 화합물(20.0uM)의 형광 스펙트럼을 측정하였다. 도 3에 의하면, 화학식 1의 화합물에 구리 이온을 첨가하였을 경우에는 뚜렷하게 형광 강도가 감소한다는 사실을 확인할 수 있으나, 구리 이외의 금속 이온을 첨가할 경우에는 형광이 감소하지 않거나, 그 감소 정도가 미미하다는 것을 알 수 있다.

[0053] 구체적으로, 367nm로 조사했을 때, $\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}$ (1:9, v/v) 중에서 화학식 1의 화합물의 형광 방출은 339, 416, 440 nm에서 관찰되었으며, 다른 금속 이온을(10 당량) 첨가했을 경우에도 약간의 형광 변화는 감지되었다. 그러나 도 3의 그래프에 나타난 바와 같이, 구리가 첨가된 경우의 화학식 1의 안트라센 유도체의 스펙트럼이 다른 금속 이온 첨가된 경우에 비해 현저한 형광 감소를 나타내어 구리 이온 선택성이 우수하다는 사실을 확인할 수 있었다. 또한 화학식 1의 안트라센 유도체의 양자효율(quantum yield)은 0.59에서 0.47로 감소한 것으로 나타났다. 이와 같은 구리 이온에 의해 유발된 형광 감소는 안트라센의 여기 상태로부터 구리 이온으로의 전자 전이 현상, 즉 중금속효과로 설명될 수 있을 것이다.

[0054] 도 4a는 화학식 1의 화합물의 4.0uM에서의 형광 적정 스펙트럼이며, 도 4b는 367nm의 여기(excitation)조건에서, 수용액($\text{CH}_3\text{CN}:\text{H}_2\text{O}=1:9$, v/v) 중에 구리 이온을 계속 첨가하여 농도(0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 2.0, 4.0, 10.0 당량)를 변화시켰을 때 나타난 적정 스펙트럼의 그래프이다. 상기 그래프에 의하면 339, 416, 440 nm(λ_{max})에서 화학식1의 안트라센 유도체의 형광 방출 강도는 구리 이온(Cu^{2+})에 의해 상당히 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 또한 화학식 1의 안트라센 유도체와 구리 이온(Cu^{2+})의 적정비는 1:1이었으며, 결합상수는 $8.9 \times 10^5 \text{ M}^{-1}$ 로 계산될 수 있었다.

[0055] 도 5는 구리 이온이 다른 금속 이온과 혼재되어 있을 때, 본 발명에 따른 안트라센 유도체의 구리 이온 선택성의 변화를 나타낸 그래프이다. 구체적으로 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} 및 Ag^+ 이온 (각각, 10 당량)과 같이 다른 양이온이 존재할 때의 화학식 1의 안트라센 유도체(4.0uM)의 구리 이온 검출 능력을 실험하였다. 일반적으로 Hg^{2+} 또는 Pb^{2+} 이온은 Cu^{2+} 이온의 선택성을 방해하여 센서에 심각한 문제를 일으키는 것으로 알려져 있다. 그러나 도 6의 그래프에 따르면 본 발명에 따른 안트라센 유도체의 구리 이온 선택성은 Hg^{2+} 또는 Pb^{2+} 이온 등의 다양한 다른 이온이 존재할 때도 방해받지 않는 것으로 확인되었다. 다시 말해서, 구리 이온과 구리 이온 외의 금속이온이 함께 존재하는 경우에도, 구리 이온만이 존재하는 경우에 비해서 형광 변화의 강도에 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다. 이는 종래 이용되던 구리 이온 검출 화합물이 Pb^{2+} 또는 Hg^{2+} 등의 중금속에 의해 선택성이 크게 저하되던 단점을 해소했다는 점에서 큰 의미가 있다.

도면의 간단한 설명

[0056] 도 1은 본 발명에 따른 구리 이온 선택성을 갖는 안트라센 유도체와 구리 구리 이온 착물의 X-ray 결정 구조를 나타낸 그림이다.

[0057] 도 2은 여러 가지 이온이 첨가될 때, 본 발명에 따른 안트라센 유도체의 UV/Vis 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

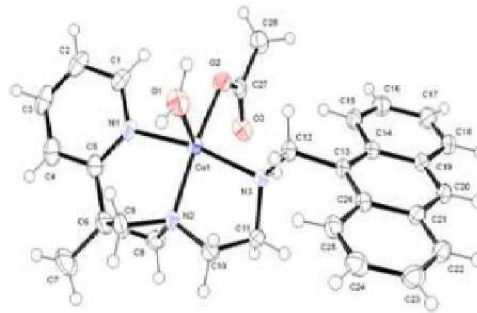
[0058] 도 3는 여러 가지 이온이 첨가될 때, 본 발명에 따른 안트라센 유도체의 형광 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

[0059] 도 4a는 본 발명에 따른 안트라센 유도체의 형광 적정 스펙트럼이며, 도 4b는 구리 이온 첨가에 따른 적정비를 나타낸 그래프이다.

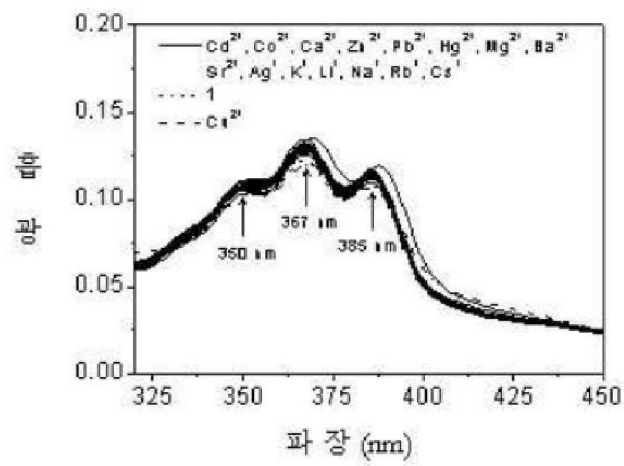
[0060] 도 5는 구리 이온 이외의 금속이온 존재시, 본 발명에 따른 안트라센 유도체의 구리 이온 선택성의 변화를 나타낸 그래프이다.

도면

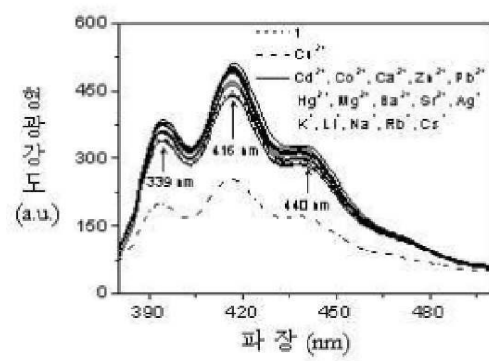
도면1



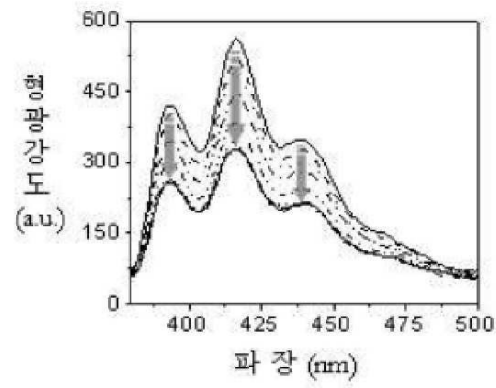
도면2



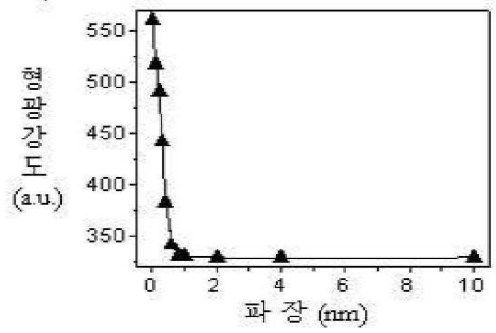
도면3



도면4a



도면4b



도면5

