(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0129274
(43) 공개일자 2024년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 471/04 (2006.01) *G01N 21/78* (2006.01)
G01N 31/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 471/04 (2022.08)
G01N 21/78 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0021921
(22) 출원일자 2023년02월20일
심사청구일자 2023년02월20일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
손영아
대전광역시 유성구 지족로 343 반석마을아파트2단지 211동 2201호
라말린감 마니바난
대전광역시 유성구 대학로 99 충남대학교, 바이오응용화학연구소
(74) 대리인
원대규

전체 청구항 수 : 총 10 항

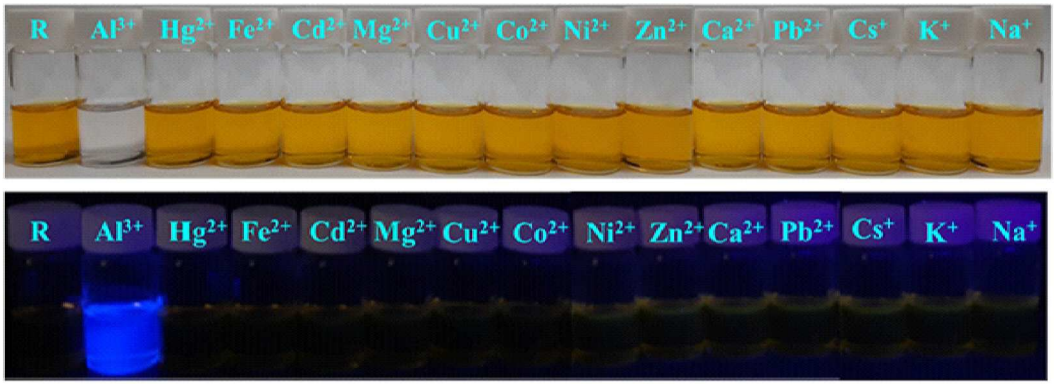
(54) 발명의 명칭 **신규 화합물, 이를 포함하는 알루미늄 이온의 검출 키트 및 검출 방법**

(57) 요 약

본 발명은 신규 화합물, 이를 포함하는 알루미늄 이온의 검출 키트 및 검출 방법에 관한 것으로, 다양한 금속 이온의 존재 하에서도 알루미늄 이온만을 선택적으로 탐지할 수 있는 화학적 구조를 갖는 신규한 화합물에 관한 것이다.

또한, 눈에 띄는 색상의 변화로 인해, 육안으로 쉽게 관찰이 가능하며, UV 램프 하에서도 관찰이 가능한 알루미늄 이온의 검출 키트 및 검출 방법을 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
G01N 31/22 (2013.01)

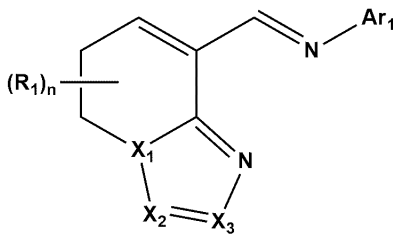
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물:

[화학식 1]



여기서,

n은 0 내지 3의 정수이며,

X_1 내지 X_3는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_2)$ 또는 N이며,

Ar_1은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기로 이루어진 군에서 선택되며,

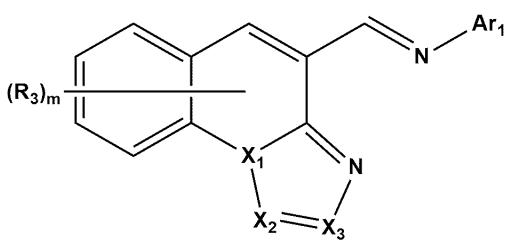
R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 카복실기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물:

[화학식 2]



여기서,

X_1 내지 X_3 및 Ar_1은 제1항에서 정의한 바와 같고,

m은 0 내지 5의 정수이며,

R_3는 수소, 시아노기, 카복실기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 Ar_1은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 X_1 내지 X_3는 N인 화합물.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 화합물은 선택적으로 알루미늄 이온(Al^{3+})과 결합하는 화합물.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 화합물은 중성 pH 하에서 알루미늄 이온(Al^{3+})과 결합하여 색상의 변화가 나타나는 화합물.

청구항 7

제1항 내지 제6항에 따른 화합물을 포함하는

알루미늄 이온(Al^{3+})의 검출 키트.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 검출 키트는 액체 상태에서 알루미늄 이온(Al^{3+})의 첨가에 의해 색상이 변화되는

알루미늄 이온(Al^{3+})의 검출 키트.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 검출 키트는 기판 및 제1항 내지 제5항에 따른 화합물을 포함하며,

상기 화합물이 알루미늄 이온(Al^{3+})과 결합에 의해 색상이 변화되는

알루미늄 이온(Al^{3+})의 검출 키트.

청구항 10

제7항에 따른 검출 키트는 알루미늄 이온(Al^{3+})의 존재 하에서, 색상이 변화되는

알루미늄 이온(Al^{3+})의 검출 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 신규 화합물, 이를 포함하는 알루미늄 이온의 검출 키트 및 검출 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속-선택적 형광성 화학센서는 세포의 금속 이온의 검출에 유용한 도구로서 작용하고, 따라서 세포 및/또는 기관 내에 생물학적으로 관련된 금속 이온을 검출하기 위해 광범위하게 개발되어 왔다.

[0003] 다양한 금속 이온 중, 알루미늄(Al)은 지구의 모든 곳에 존재한다. 암석, 토양, 하천이나 바닷속, 심지어 공기에도 들어있다. 은백색의 가볍고 부드러운 금속원소로 가공하기 쉽고 가벼우며 내식성이 있다.

[0004] 따라서, 캔, 주방용 호일, 냄비나 식기류, 황산알루미늄, 식품 첨가물, 치약튜브, 빵이나 과자 등의 팽창제, 제산제등 여러 방 면에서 이용되고 있다. 하지만, 평상시에 우리가 섭취하고 있는 알루미늄은 인체에 필요한 미네랄이 아니다.

[0005] 오히려 이러한 알루미늄이 뇌에 신경독성을 가지고 있는지 않은 지, 특히 알츠하이머 병을 일으키는 원인이 아닌지 걱정되는 상황이다. 알루미늄 화합물을 동물의 뇌에 주입하면 간질을 일으키거나 알츠하이머병의 원인이 신경섬유의 변화가 나타나기 때문이다.

[0006] 분자가 자외선이나 가시광선을 흡수하면 바닥 상태에 있는 전자는 높은 에너지 상태로 여기한다. 들뜬 상태의 전자가 다시 안정한 바닥 상태로 되돌아 감과 동시에 발광한다. 다시 말해서, 형광이란 형광체가 에너지를 흡수한 후 열을 동반하지 않고 빛으로 방출하는 현상이다. 여기서 형광체는 외부에서 에너지를 흡수하여 빛을 방출하는 물질을 통틀어 말하며, 주로 비편재화된 전자를 가지고 있는 분자들이다. 형광 성질을 지니고 있는 화합물들은 화학적 센서, 그리고 전자 발광 표시 장치 등 다양하게 응용할 수 있어서 현재 큰 관심을 받고 있다.

[0007] 최근까지 알루미늄 이온(Al^{3+})을 검출하기 위한 몇몇 형광 화학센서들의 개발이 이루어졌으나, 실시간으로 알루미늄 이온의 검출이 가능한 형광센서의 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) KR 10-1652643 B1

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 신규 화합물, 이를 포함하는 알루미늄 이온의 검출 키트 및 검출 방법을 제공하는 것이다.

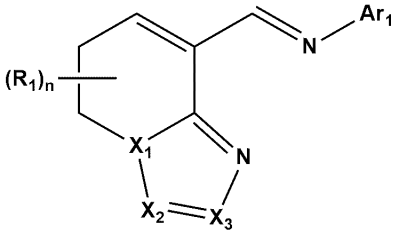
[0010] 본 발명의 다른 목적은 다양한 금속 이온의 존재 하에서도 알루미늄 이온만을 선택적으로 탐지할 수 있는 화학적 구조를 갖는 신규한 화합물을 제공하는 것이다.

[0011] 본 발명의 다른 목적은 눈에 띄는 색상의 변화로 인해, 육안으로 쉽게 관찰이 가능하며, UV 램프 하에서도 관찰이 가능한 알루미늄 이온의 검출 키트 및 검출 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물이다:

[0013] [화학식 1]

[0014] 

[0015] 여기서,

[0016] n은 0 내지 3의 정수이며,

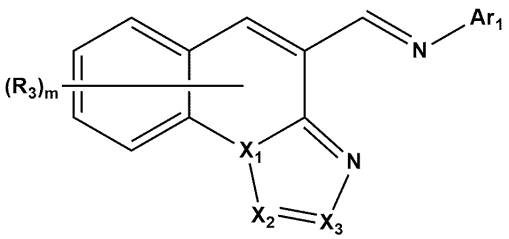
[0017] X_1 내지 X_3는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_2)$ 또는 N이며,

[0018] Ar_1은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0019] R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 카복실기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0020] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0021] [화학식 2]

[0022] 

[0023] 여기서,

[0024] X_1 내지 X_3 및 Ar_1은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0025] m은 0 내지 5의 정수이며,

[0026] R_3는 수소, 시아노기, 카복실기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬

티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0027] 상기 Ar_1은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기일 수 있다.

[0028] 상기 X_1 내지 X_3는 N일 수 있다.

[0029] 상기 화합물은 선택적으로 알루미늄 이온(Al^{3+})과 결합할 수 있다.

[0030] 상기 화합물은 중성 pH 하에서 알루미늄 이온(Al3+)과 결합하여 색상의 변화가 나타낼 수 있다.

[0031] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 알루미늄 이온(Al^{3+})의 검출 키트는 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0032] 상기 검출 키트는 액체 상태에서 알루미늄 이온(Al^{3+})의 첨가에 의해 색상이 변화될 수 있다.

[0033] 상기 검출 키트는 기판 및 상기 화합물을 포함하며, 상기 화합물이 알루미늄 이온(Al3+)과 결합에 의해 색상이 변화될 수 있다.

[0034] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 알루미늄 이온(Al^{3+})의 검출 방법은 상기 검출 키트가 알루미늄 이온(Al^{3+})의 존재 하에서, 색상이 변화되는 것일 수 있다.

[0035] 본 발명에서 “수소”는 수소, 경수소, 중수소 또는 삼중수소이다.

[0036] 본 발명에서 “할로겐기”는 불소, 염소, 브롬 또는 요오드이다.

[0037] 본 발명에서 “알킬”은 탄소수 1 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 메틸, 에틸, 프로필, 이소부틸, sec-부틸, 펜틸, iso-아밀, 헥실 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0038] 본 발명에서 “알케닐(alkenyl)”은 탄소-탄소 이중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 비닐(vinyl), 알릴(allyl), 이소프로펜일(isopropenyl), 2-부텐일(2-butenyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0039] 본 발명에서 “알키닐(alkynyl)”은 탄소-탄소 삼중 결합을 1개 이상 가진 탄소수 2 내지 40개의 직쇄 또는 측쇄의 불포화 탄화수소에서 유래되는 1가의 치환기를 의미한다. 이의 예로는 에티닐(ethynyl), 2-프로파닐(2-propynyl) 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0040] 본 발명에서 “아릴”은 단독 고리 또는 2이상의 고리가 조합된 탄소수 6 내지 60개의 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 아릴의 예로는 페닐, 나프틸, 페난트릴, 안트릴, 플루오닐, 다이메틸플루오레닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0041] 본 발명에서 “헤테로아릴”은 탄소수 6 내지 30개의 모노헤테로사이클릭 또는 폴리헤테로사이클릭 방향족 탄화수소로부터 유래된 1가의 치환기를 의미한다. 이때, 고리 중 하나 이상의 탄소, 바람직하게는 1 내지 3개의 탄소가 N, O, S 또는 Se와 같은 헤테로원자로 치환된다. 또한, 2 이상의 고리가 서로 단순 부착(pendant)되거나 축합된 형태도 포함될 수 있고, 나아가 아릴기와의 축합된 형태도 포함될 수 있다. 이러한 헤테로아릴의 예로는 피리딜, 피라지닐, 피리미디닐, 피리다지닐, 트리아지닐과 같은 6-원 모노사이클릭 고리, 페녹사티에닐(phenoxathienyl), 인돌리지닐(indolizinyl), 인돌릴(indolyl), 퓨리닐(purinyl), 퀴놀릴(quinolyl), 벤조티아졸(benzothiazole), 카바졸릴(carbazolyl)과 같은 폴리사이클릭 고리 및 2-퓨라닐, N-이미다졸릴,

2-이속사졸릴, 2-피리디닐, 2-피리미디닐 등을 들 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.

[0042] 본 발명에서 "아르알킬"은, 아릴 및 알킬이 상기한 바와 같은 아릴-알킬 그룹을 의미한다. 바람직한 아르알킬은 저급 알킬 그룹을 포함한다. 적합한 아르알킬 그룹의 비제한적인 예는 벤질, 2-펜에틸 및 나프탈레닐메틸을 포함한다. 모 잔기에 대한 결합은 알킬을 통해 이루어진다.

[0043] 본 발명에서 “헤테로아릴알킬기”는 헤테로고리기로 치환된 아릴-알킬 그룹을 의미한다.

[0044] 본 발명에서 “축합고리”는 축합 지방족 고리, 축합 방향족 고리, 축합 헤테로지방족 고리, 축합 헤테로방향족 고리 또는 이들의 조합된 형태를 의미한다.

[0045] 본 발명에서 "인접하는 기와 서로 결합하여 고리를 형성한다"는 것은 인접하는 기와 서로 결합하여 치환 또는 비치환된 지방족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 방향족 탄화수소고리; 치환 또는 비치환된 지방족 헤테로고리; 치환 또는 비치환된 방향족 헤테로고리; 또는 이들의 축합고리를 형성하는 것을 의미한다.

[0046] 본 발명에서 "치환"은 화합물의 탄소 원자에 결합된 수소 원자가 다른 치환기로 바뀌는 것을 의미하며, 치환되는 위치는 수소 원자가 치환되는 위치 즉, 치환기가 치환 가능한 위치라면 한정하지 않으며, 2 이상 치환되는 경우, 2 이상의 치환기는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. 상기 치환기는 수소, 시아노기, 트리플루오로메틸기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 카복실기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 탄소수 1 내지 20의 시클로알킬기, 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환되며, 복수 개의 치환기로 치환되는 경우 이들은 서로 동일하거나 상이하다.

발명의 효과

[0047] 본 발명은 다양한 금속 이온의 존재 하에서도 알루미늄 이온만을 선택적으로 탐지할 수 있는 화학적 구조를 갖는 신규한 화합물로, 이를 이용하는 검출 키트 및 검출 방법의 경우, 눈에 띄는 색상의 변화로 인해, 알루미늄 이온의 존재 여부를 육안으로 쉽게 관찰이 가능하며, UV 램프 하에서도 관찰이 가능하다.

도면의 간단한 설명

[0048] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물의 금속 이온 추가에 따른 색상 변화에 대한 실험 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물의 pH 별 색상 변화에 대한 실험 결과이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물의 다양한 양이온의 존재 하에서의 전자 스펙트럼 변화 결과이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물이 포함된 용액 내에 알루미늄 이온의 증가에 따른 전자 스펙트럼 변화 결과이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물과 알루미늄 이온의 Job's plot이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물이 포함된 용액 내에 알루미늄 이온의 증가에 따른 형광 스펙트럼 변화 결과이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물이 포함된 용액 내에 다른 이온의 존재 또는 부존재하에서의 형광 변화 결과이다.

도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 R-알루미늄 이온 복합체의 HRMS 스펙트럼이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 신규 화합물 및 R-알루미늄 이온 복합체의 경계 분자 오비탈(Frontier molecular orbitals) 및 에너지 교환 다이어그램에 관한 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 테스트 스트립의 색상 변화에 대한 실험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0049] 이하, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본 발명의 실시예에 대하여 상세히 설명한다. 그러나 본 발명은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0050] 세계에서 가장 풍부한 원소는 Al^{3+}로 약 8%이며, 현대사회에서 일상생활에 널리 사용되고 있으며 사용량이 많아 환경오염의 문제가 심각하다. 알루미늄 오염은 천연 오염원 또는 사용에 의해 발생한다.

[0051] 산성비, 식품 포장 폐기물과 같은 산업 오염 물질, 약을 보호하기 위한 알루미늄 시트로 사용하는 제약 폐기물, 요리에 사용되는 도구, 탈취제, 자동차 예비 부품 등이 포함될 수 있다.

[0052] 알루미늄은 일상 생활에서 광범위하게 사용되기 때문에 알루미늄 이온이 수역에 초과하여 존재하게 되며, 이로 인해, 먹이 사슬을 통해 모든 살아있는 유기체에 영향을 미칠 수 있다. 알루미늄 이온이 과잉이더라도 독성 효과는 개인의 조직 흡수 능력 및 배설 속도에 따라 다르다. WHO에 의한 사람의 Al^{3+} 하루 평균 소비량은 약 3 내지 10mg이다.

[0053] 알루미늄 이온의 유해성은 전하와 원자량으로 인해 발생할 수 있다. 알루미늄은 Mg^{2+}, Fe^{3+} 및 Ca^{2+}와 같은 필수 금속의 확실한 억제제로 영향을 미칠 수 있다. 알루미늄 이온의 과도한 섭취는 혈중 내에서 철분과 소화관 내에서 칼슘을 선점하여 빈혈과 뼈 연화를 유발할 수 있다. 또한 너무 많은 알루미늄 이온이 파킨슨병 및 알츠하이머병과 관련이 있고 인간의 중추신경계 문제와 관련이 있다고 알려져 있다.

[0054] 따라서 초기에 알루미늄 이온을 성공적으로 검출하고, 제거하여, 알루미늄 이온에 의한 문제를 방지하는 것이 필요하다.

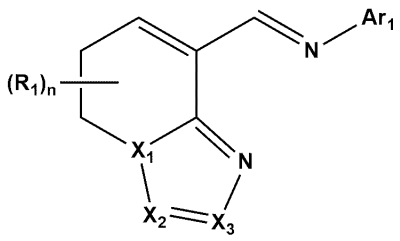
[0055] Spectrofluorometric 접근법은 다른 분석 방법에 비해 쉬운 조작, 신속성, 우수한 감도 및 정확한 관찰로 인해 관심을 받고 있다. 최근 몇 년 동안 전자를 전달할 수 있는 도너 및 억셉터 그룹을 갖는 방식으로 프로브가 개발하고 이를 이용하여 비색 반응을 유도하였다. 상기와 같은 유형의 프로브는 스펙트럼 측정/기기가 필요하지 않아, 육안 감지에서 이점을 갖는다. 이온 검출을 위한 프로브 설계를 위한 다양한 종류의 기술이 개발되었다: 예를 들어, 분자 내 전하 전송, 광촉진 전자/에너지 전송, 엑시머/엑시플렉스 형성, 금속-리간드 전하 전송, 결합 에너지 전송과 같은 전자/에너지 전송 메커니즘, 형광 공명 에너지 전송 및 여기 상태 분자 내 양성자 전송 등이 이용되었다.

[0056] 알루미늄 이온이 환경에 미치는 잠재적인 영향으로 인해 감지 로봇의 시각 및 형광 접근 방식에 선택적으로 반응할 수 있는 프로브의 개발이 필요하다. 선택적 금속 이온 검출에 대한 필요에 따라, 본 발명에서는, 파이렌 아민 화합물에 테트라졸(tetrazole)을 반응시켜, 이민(imine, -C=N) 결합부를 포함하는 Schiff 염기 프로브(R)을 설계하고 합성하였다.

[0057] -C=N 및 테트라졸 N 원자를 통해 금속 이온과 반응할 수 있으며, 시각적 색상 변화 및 형광 향상에 의해 프로브와 금속 이온 사이의 분자 내 전하 이동 전이 및 리간드에서 금속 전하 이동 전이가 나타날 수 있다. 또한, 테스트 키트를 제작하여 실시간 사용이 가능한지 여부 등에 대해, 프로브의 성능을 테스트하였다.

[0058] 구체적으로, 본 발명의 신규 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0059] [화학식 1]

[0060] 

[0061] 여기서,

[0062] n은 0 내지 3의 정수이며,

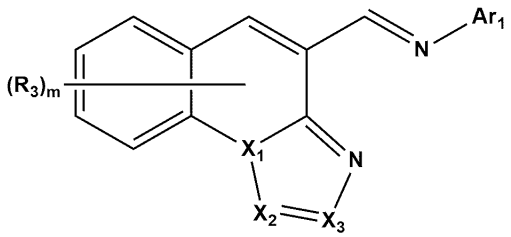
[0063] X_1 내지 X_3는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 $C(R_2)$ 또는 N이며,

[0064] Ar_1은 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기로 이루어진 군에서 선택되며,

[0065] R_1 및 R_2는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 시아노기, 카복실기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택되며, 인접한 치환기와 서로 결합하여 고리를 형성할 수 있다.

[0066] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다:

[0067] [화학식 2]

[0068] 

[0069] 여기서,

[0070] X_1 내지 X_3 및 Ar_1은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고,

[0071] m은 0 내지 5의 정수이며,

[0072] R_3는 수소, 시아노기, 카복실기, 니트로기, 할로겐기, 히드록시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 4의 알킬티오기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 20의 시클로알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 30의 알케닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 알키닐기, 치환 또는 비치환된 탄소수 7 내지 30의 아르알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 헤테로아릴알킬기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알콕시기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아르알킬아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴아미노기, 치환 또는 비치환된 탄소수 1 내지 30의 알킬실릴기, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴실릴기 및 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴옥시기로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0073] 상기 Ar_1은 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기 또는 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 60의 헤테로아릴기일 수 있다. 바람직하게는 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 30의 아릴기일 수 있다.

[0074] 상기 X_1 내지 X_3는 N일 수 있다.

[0075] 상기 화합물은 선택적으로 알루미늄 이온(Al^{3+})과 결합할 수 있다. 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명의 신규 화합물은 알루미늄 이온을 선택적으로 결합할 수 있는 화합물로, 파이렌 아민 화합물에 테트라졸(tetrazole)을 반응시켜, 이민(imine, -C=N) 결합부를 포함하며, 상기 -C=N 결합부 및 테트라졸 N 원자를 통해 알루미늄 이온과 반

응할 수 있다. 또한, 상기 알루미늄 이온과의 반응에 의해, 시각적 색상 변화 및 형광 향상에 의해 시각적으로 알루미늄 이온의 존재 여부를 확인할 수 있다.

[0076] 또한, 상기 화합물은 중성 pH 하에서 알루미늄 이온(Al^{3+})과 결합하여 색상의 변화가 나타날 수 있다.

[0077] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 알루미늄 이온(Al^{3+})의 검출 키트는 상기 화합물을 포함할 수 있다.

[0078] 구체적으로, 상기 검출 키트는 액체 상태에서 알루미늄 이온(Al^{3+})의 첨가에 의해 색상이 변화될 수 있다. 즉, 상기 검출 키트는 액상의 형태로 제공될 수 있으며, 액상 내 알루미늄 이온이 첨가되는 경우 색상 변화를 통해, 쉽게 알루미늄 이온을 검출할 수 있다.

[0079] 또는, 상기 액상 형태의 검출 키트를, 음료 등에 첨가하는 방식을 통해 알루미늄 이온의 존재 여부를 쉽게 확인할 수 있다.

[0080] 또 다른 예시로, 본 발명의 검출 키트는 기판 및 상기 화합물을 포함하며, 상기 화합물이 알루미늄 이온(Al^{3+})과 결합에 의해 색상이 변화될 수 있다. 구체적으로, 여과지와 같은 종이를 기판으로 이용할 수 있으며, 상기 여과지를 본 발명의 화합물을 용해된 용액에 담지시키고, 이후 상기 여과지를 완전히 건조시켜 검출 키트로 제조할 수 있다.

[0081] 상기 검출 키트는, 알루미늄 이온을 포함하는 용액과 접하는 경우 색상이 변화되는 특성을 나타낼 수 있어, 알루미늄 이온의 검출을 위한 용도로 사용될 수 있다.

[0082] 상기 검출 키트는 별도의 분석 장비 등을 요구하지 않고, 시각적으로 확인이 가능한 점에서 실시간 알루미늄 이온의 존재 여부를 확인할 수 있다.

[0083] 상기 검출 키트는 다양한 방식으로 알루미늄 이온의 존재 여부를 확인할 수 있는 것으로, 예시한 내용에 국한되지 않고, 본 발명의 신규 화합물을 이용하여 알루미늄 이온을 검출할 수 있는 검출 키트의 형태는 모두 적용 가능하다.

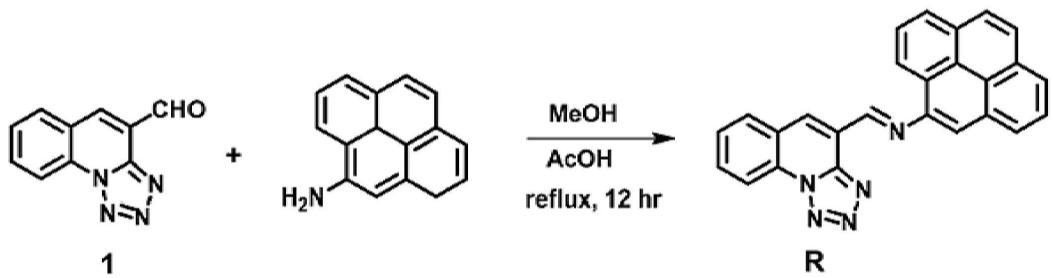
[0084] 본 발명의 다른 일 실시예에 따른 알루미늄 이온(Al^{3+})의 검출 방법은 상기 검출 키트를 이용하는 것으로, 알루미늄 이온(Al^{3+})의 존재 하에서, 색상이 변화되는 특성을 이용하여 알루미늄 이온의 존재 여부를 쉽게 확인할 수 있다.

[0085] 실험예

[0086] 화학물질 및 장치

[0087] 모든 화학물질, 용매 및 양이온(염화물염)은 Tokyo chemical industry 및 Sigma Aldrich에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. 전체 실험에 이중 증류수를 사용하였다. Bruker 600 장비로 R의 ^{1}H 및 ^{13}C NMR를 확인하였으며, JMS 700 JEOL 분광계로 HRMS 분석하였다. 형광 및 UV-가시광선 연구는 각각 Varian Cary Eclipse 분광광도계 및 Agilent 8453 기기를 이용하였다. 형광 측정은 본 발명의 신규 화합물인 프로브 R을 325nm에서 여기하고 431nm에서 방출을 관찰하였으며, 측정 내내 여기 및 방출 대역폭을 3nm로 유지하였다.

[0088] Tetrazolo[1,5a]quinoline4carbaldehyde(1)의 합성



[0089]

[0090] (E)N(pyren4yl)1(tetrazolo[1,5a]quinolin4yl) methanimine (R)

[0091] Tetrazolo[1,5-a]quinoline-4-carbaldehyde (0.5 g, 2.52 mmol)가 용해된 10 mL의 MeOH에 아미노파이렌

(aminopyran, 0.55 g, 2.52 mmol)을 넣은 다음 AcOH 몇 방울을 넣고 반응 혼합물을 N_2 분위기, 70 ℃ 및 12시간 동안 교반하였다. 반응은 TLC에 의해 모니터링하였다. 완료 후 실온으로 냉각하였다. 물을 첨가하고 에틸 아세테이트로 추출하고 농축하여 조 생성물을 감압 하에 건조시켰다. 이후, 미정제 물질을 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 화합물 R을 주황색 고체로 제조하였다.

[0092] ^{1}H-NMR($CDCl_3$, 600MHz), δ(ppm): 9.54(s, 1H), 8.98(s, 1H), 8.83(d, 1H, J = 9.0Hz), 8.74(d, 1H, J = 8.4 Hz), 8.15(m, 5H), 8.00(m, 3H), 7.94(m, 2H), 7.77(m, 1H). ^{13}C NMR($CDCL_3$, 150 MHz), δ (ppm): 150.92, 142.73, 131.15, 130.44, 130.34, 130.17, 129.84, 129.59, 129.30, 127.41, 126.63, 126.48, 126.25, 125.49, 125.27, 124.3.41, 125.41, 122.88, 122.07, 120.94, 116.01, 114.10. HRMS(m/z): $C_{26}H_{16}N_5(M + H)^+$ 계산치: 398.1406, 실측치 398.1382.

[0093] 센싱 실험 방법

[0094] UV-Vis 실험을 위해 프로브 R의 5 x 10^{-5} M 농도와 5 x 10^{-5} M 알루미늄 이온의 원액도 별도로 준비하였다. 표준용액에서 2.5ml를 취한 후 새로운 표준용액 2.5ml에 알루미늄 이온을 첨가하였다. 마찬가지로 형광 방출도 1 x 10^{-5} M 농도에서 수행하여 형광을 측정하였다.

[0095] 테스트 키트 준비

[0096] H_2O:DMF(8:2 v/v) 혼합 용액을 프로프 용액으로 준비하고, 여과지를 상기 프로브 용액에 담그고 건조시켰다. 건조 후 여과지를 알루미늄 이온 용액에 담그고 색상 변화를 기록하였다.

[0097] 결과 및 논의

[0098] ICT 메커니즘에 의해 Al^{3+}이온을 감지하는 본 발명의 R 화합물(이하 프로브 R)에 대한 효과를 확인하였다.

[0099] 시각적 반응 및 pH 효과

[0100] 프로브 R은 DMF:H2O(2:8, v/v) 용액 내에서 Al^{3+}(Hg^{2+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Cs^{+}, K^{+} 및 Na^{+})와 같은 다양한 양이온(염화물 염)에 대해 육안 실험을 진행하였다. 육안 실험 결과에 의하면, 본 발명의 탐침의 감지 능력은 다른 금속이 있을 때 성공적으로 달성하였다. 도 1과 같이, 탐침 용액은 Al^{3+}의 존재하에 황황색에서 무색으로 변하였다. 동시에 위에서 언급한 양이온은 색상의 변화가 나타내지 않았다. 또한 UV 조명 아래에서 색상 변화도 확인했으며, 밝은 파란색 형광을 나타냈다. 상기 실험 결과는 본 발명의 탐침이 다른 금속 이온의 존재 하에서도, Al^{3+} 이온에 대해 선택적임을 분명히 보여준다.

[0101] 또한 시각적 반응은 알루미늄 이온에 대한 프로브 감지 능력에 적합한 pH 조건을 결정하였다. 탐침 용액은 도 2와 같이 넓은 범위의 pH(2~12) 상태로 준비하였다. 탐침은 산성 pH에서 황색을 띤 오렌지색에서 담황색으로 변색하였으며, 중성 및 염기성에서는 이러한 차이가 관찰되지 않았다. 산도 알루미늄을 첨가하면 중성 pH에서 프로브에 대해 뚜렷한 색상 변화가 얻어졌으며 염기성 pH에서는 뚜렷한 색상 변화가 관찰되지 않았다. 따라서 프로브는 생물학적 환경에서 알루미늄 이온을 효과적으로 감지할 수 있다. 다른 pH 조건 하에서, 형광 변화를 측정하였고, 산성 pH에서 프로브 R은 방출을 보였다. 중성 및 염기성 pH에서는 방출 강도가 관찰되지 않았다. 산성 pH 용액에서 탐침에 첨가된 알루미늄 이온은 현저히 낮은 형광 강도를 보인 반면, 중성 pH 조건 하에서, 본 발명의 탐침은 최대 형광 강도를 나타냈으며, 염기성 pH에서는 방출이 관찰되지 않았다.

[0102] UV-Vis 적정 연구

[0103] DMF:H_2O(2:8 v/v) 용액 내에서, Hg^{2+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Cs^{+}, K^{+} 및 Na^{+}와 같은 다른 양이온이 존재하는 경우에서, 본 발명의 프로브 R에 대한 감지 능력을 확인하기 위해 UV-Vis 실험을 수행하였다. 도 3과 같이, 325 nm, 344 nm, 367 nm, 387 nm 및 436 nm에서 피크에 큰 변화가 없었다. 또한, A13^{+} 이온을 용액에 첨가하고, 상기 프로브 R에 대해 관찰된 모든 피크의 피크 강도는 감소하였으나, 288 nm에서 관찰된 새로운 피크(황색에서 무색)가 확인되었다. 상기 새로운 피크는 프로브 R이 Al^{3+} 이온에 대해 선택적임을 의

미한다. Al^{3+} 이온에 대한 프로브 R의 감지 능력은 Al^{3+} 이온의 증분 첨가에 의해 조사하였다. 288nm에서의 새로운 피크는 DMF:H_2O(2:8 v/v)에서 프로브 R에 대한 Al^{3+} 이온이 증가함에 따라, 점진적으로 향상되었으며 그 결과는 도 4와 같다.

[0104] 288nm에서 나타난 새로운 피크는 UV-Vis 적정 실험에 의해, Al^{3+} 이온과 R 사이의 복합체를 형성하였음을 시사하며, 화학량론적 관계를 확인하기 위한 Al^{3+} 이온과 R 사이의 Job plot(도 5)을 확인하였으며, 몰분율은 0.5이다. Al^{3+} 이온과 R 사이의 배위는 1:1이다.

[0105] 형광 연구

[0106] 형광 분광 광도계를 이용하여, Al^{3+} 이온에 대한 프로브 R의 형광 반응을 조사하였다. 도 6과 같이, 프로브 R은 325nm에서 여기될 때 431nm에서 약한 방출을 나타냈다. Hg^{2+}, Fe^{2+}, Cd^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}, Pb^{2+}, Cs^{+}, K^{+} 및 Na^{+}와 같은 다양한 금속 이온의 과량 등가물을 용액에 첨가하여도, 실질적인 형광 방출은 없었다. 반면, 동일한 조건에서 하에서, Al^{3+} 이온을 첨가하고, 그 양을 증가할수록, 431nm에서 발광 피크가 점차 증가하고 UV 광 조사 시 용액의 색상이 밝은 파란색으로 변했다.

[0107] 상기 변화는 Al^{3+} 이온과 프로브 R의 복합체 형성에 의한 것이다. 적정은 Al^{3+} 이온에 대한 프로브 R 사이에서 더 나은 감지 능력을 얻기 위해 확인하였다. Al^{3+} 이온의 증분 첨가에 따라 431 nm에서의 피크는 도 6에 나타낸 바와 같이 점진적으로 증가하였다. 형광 적정으로부터 하기 식을 사용하여 결합 상수를 계산하였다:

[0108] $$(F_a - F_o)/(F_x - F_o) = 1/K[Al^{3+}]$$

[0109] 여기서 Fo, Fx 및 Fα는 각각 주어진 농도 및 완전한 상호 작용을 위한 농도에서 알루미늄 이온이 없는 프로브의 형광 강도이다. (Fα-Fo)/(Fx-Fo) vs 1/[Al^{3+}]의 플롯은 선형이며(R = 0.99) 결합 상수는 0.958 x 10^5 M^{-1}로 계산되었다.

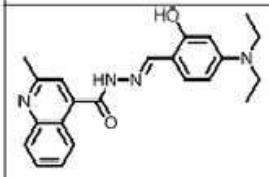
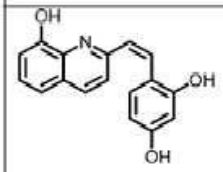
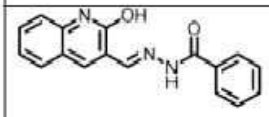
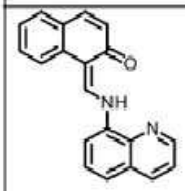
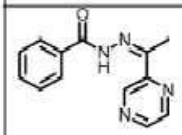
[0110] 또한, 다른 금속 이온의 간섭 가능성을 평가하기 위해 경쟁 실험을 수행하였다. 간섭 연구에서 10 equiv를 추가하였다. 도 7에 의하면, Al^{3+} 이온의 존재 하에서 다른 금속 이온의 추가는 431 nm에서 형광 방출 피크에 큰 변화가 없음을 명확하게 보여준다.

[0111] 그러나, 용액은 Al^{3+} 이온을 첨가한 후에 발광 농축을 나타냈고, 형광 발광은 정상 광 하에서 육안으로도 관찰될 수 있다. 상기 실험 결과는 프로브 R이 다른 경쟁 금속 이온보다 Al^{3+} 이온에 대해 매우 선택적이고 민감하다는 것을 의미한다. 상기 실험 결과는 프로브 R이 Al^{3+} 이온을 검출하는 데 사용될 수 있고 다른 금속 이온의 존재는 미미한 간섭만을 나타냄을 의미한다.

[0112] 또한, 본 발명의 프로브 R은 Al^{3+} 이온을 검출하기 위한 우수한 형광 화학 센서임을 의미한다고 할 것이다. 검출 한계는 형광 강도 대 알루미늄 이온 농도를 플로팅하여 계산하였다. 3σ/k를 사용하여 프로브 R에 대한 LOD 값이 1.19 x 10^{-8} M임을 확인하였다. 알루미늄 이온이 있는 프로브 R의 검출 한계는 다른 프로브와 비교하였다.

표 1

[0113]

Probe structure	Detection method	Sensing solvent	Limit of detection	Reference
	Fluorescence	EtOH	5.21×10^{-7} M	39
	Fluorescence	EtOH:H_2O (4:1 v/v)	6×10^{-7} M	40
	Fluorescence	ACN:H_2O (5:2 v/v)	0.06 μM	41
	Fluorescence	HEPES buffer	7.21×10^{-8} M	42
	Fluorescence	DMF	1 μM	43
	Fluorescence	EtOH	1×10^{-7} M	44

[0114] 또한 프로브 R과 Al^{3+} 이온의 비율을 Job's plot 실험으로 평가한 결과, 흡수의 최대값이 0.5에서 나타남을 알 수 있었으며 프로브 R과 Al^{3+} 이온의 배위 비율은 1:1임을 확인하였다.

[0115] 바인딩 메커니즘 연구

[0116] 프로브 R 및 Al^{3+} 이온의 결합 특성을 조사하였다. 확인을 위해 프로브 R과 Al^{3+} 이온의 비율이 1:1인 디클로로메탄에서 HRMS를 기록하였다. 프로브 R과 Al^{3+} 이온 사이의 상호작용은 이민 N 과 테트라졸 N에 의한 것으로, 그 결과는 도 8과 같다.

[0117] 이론적 연구

[0118] 프로브 R 및 R + Al^{3+} 이온의 구조적 및 전자적 특성을 조사하고 확인하기 위해 밀도 함수 이론(DFT) 계산을 수행하였다. DFT 계산은 Gaussian 09 프로그램에서 B3LYP/6-31G+ (d,p)의 기본 세트를 이용하였다. HOMO-highest occupied molecular orbital, LUMO-lowest unoccupied molecular orbital, 프로브 R과 R + Al^{3+} 이온의 최적화된 구조 사이의 전자 밀도 분포는 도 9와 같다.

[0119] 에너지 갭 △E(= EHOMO- ELUMO)는 HOMO에서 LUMO로의 전자적 전환 용이성(도 9)이다. 프로브 R에서 HOMO는 주로 파이렌(pyrene) 고리에 국한되고 LUMO는 테트라졸(tetrazole) 고리 주위에 채워지지만 복합체 형성 후 HOMO는 주로 테트라졸(tetrazole) 고리에 국한되고 LUMO는 파이렌(pyrene) 고리 주위에 채워진다. UV-Vis 흡수 결과에 따르면, 프로브 R은 R + Al^{3+} 복합체에 비해 흡수에서 장파장쪽 이동(bathochromic shift, 더 높은 파장)을 나타냈으며, 이는 R + Al^{3+} 복합체로부터 △E 값이 감소했기 때문이다. DFT 계산에서 HOMO와 LUMO 오비탈 사이의 에너지 갭은 Probe R과 R + Al^{3+} 복합체에 대해 각각 2.13과 3.21 eV로 계산되었다. 따라서 DFT 계산 결과는 프로브 R + Al3+ 복합체에 대해 얻은 실험 결과를 뒷받침한다.

[0120] 실용적인 응용

[0121] Al^{3+} 이온을 인식하기 위한 수중 프로브 R의 실시간 진단 특성을 확인하였다. 여과지로 테스트 키트를 준비하였다. H_2O:DMF(8:2 v/v)를 프로브 용액으로, 준비하고 여기에 여과지를 담그고 공기 중에서 건조시켰다. 스트립은 Al^{3+} 이온을 담근 후 황등색에서 무색이 되었다. 테스트 스트립의 변화는 육안으로 명확하게 나타났다. 따라서 프로브 R은 일광 및 자외선에서 Al^{3+} 검출을 위한 강력한 도구가 될 수 있다(도 10).

[0122] 수중에서 Al^{3+} 이온 검출

[0123] 슈퍼마켓에서 구입한 음용수와 실험실의 수돗물에서 Al^{3+} 이온 검출에 대한 프로브의 실제 적용 가능성을 조사하기 위해 일반 첨가 테스트를 수행하였다. 표 2 와 같이, 프로브 R의 검출 능력을 평가하기 위해 알려진 양의 Al^{3+} 이온을 물 시료에 첨가하였다. 특히, 프로브 R을 사용하여 첨가된 Al^{3+} 이온 함량에 대해 합리적인 결과가 도출되었다. 얻어진 회수율 값은 97~101% 범위이다. 상기 실험 결과는 실제 샘플에서 알루미늄 이온 검출을 위한 용도로 본 발명의 프로브 R의 적용이 가능함을 의미한다.

표 2

[0124]

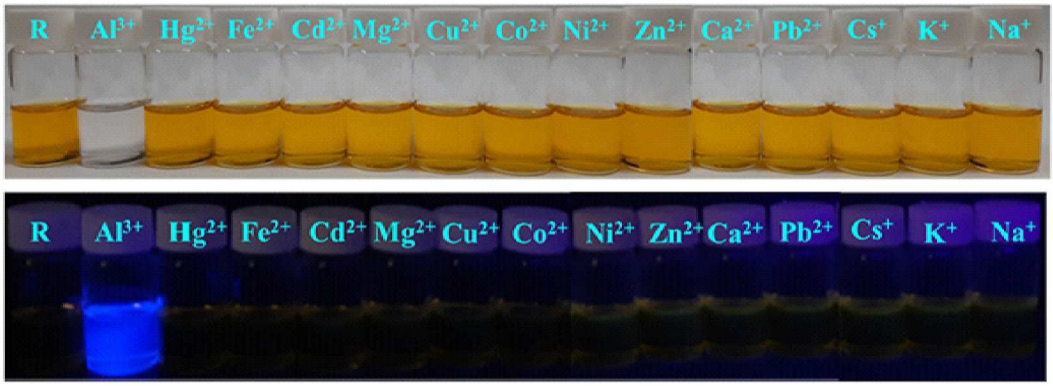
Water sample	Added (μM)	Calculated (μM)	Recovery (%)
Drinking water	0	Not found	-
	0.1	0.101	101
	0.3	0.291	97
Tap water	0	Not found	-
	0.1	0.098	98
	0.3	0.295	98.33

[0125] Recovery(%)는 100% × (측정된 알루미늄 이온의 농도/첨가된 알루미늄 이온의 농도) 값이다.

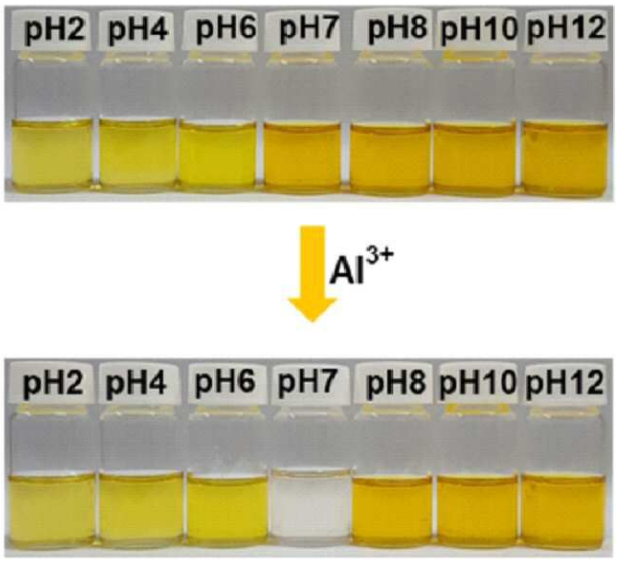
[0127] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대하여 상세하게 설명하였지만 본 발명의 권리범위는 이에 한정되는 것은 아니고 다음의 청구범위에서 정의하고 있는 본 발명의 기본 개념을 이용한 당업자의 여러 변형 및 개량 형태 또한 본 발명의 권리범위에 속하는 것이다.

도면

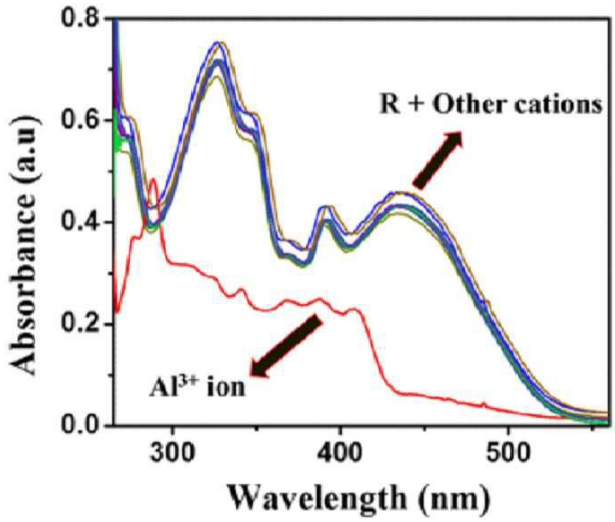
도면1


R
Al3+
Hg2+
Fe2+
Cd2+
Mg2+
Cu2+
Co2+
Ni2+
Zn2+
Ca2+
Pb2+
Cs+
K+
Na+

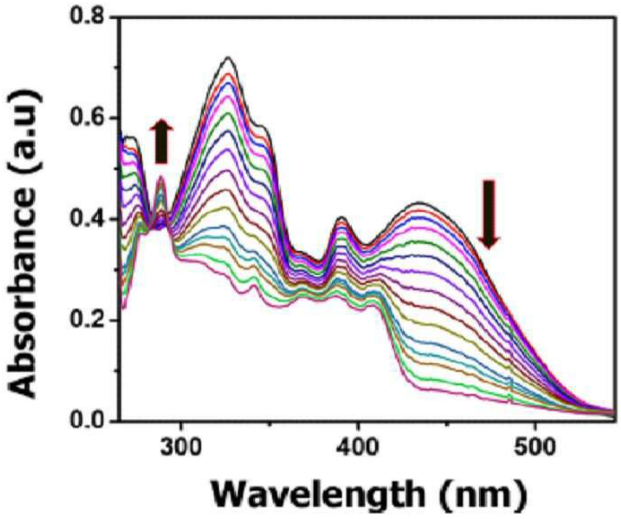
도면2


pH2
pH4
pH6
pH7
pH8
pH10
pH12
Al3+

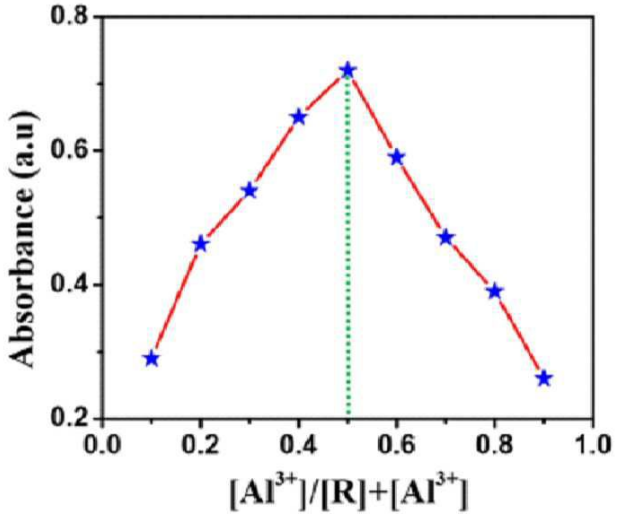
도면3


0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Absorbance (a.u)
R + Other cations
Al3+ ion
300
400
500
Wavelength (nm)

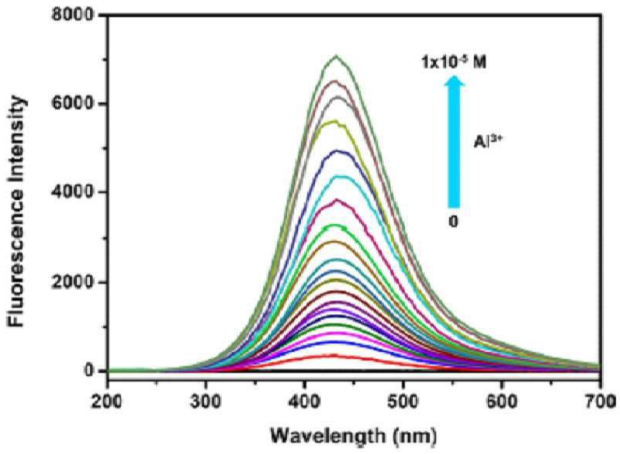
도면4


0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Absorbance (a.u)
300
400
500
Wavelength (nm)

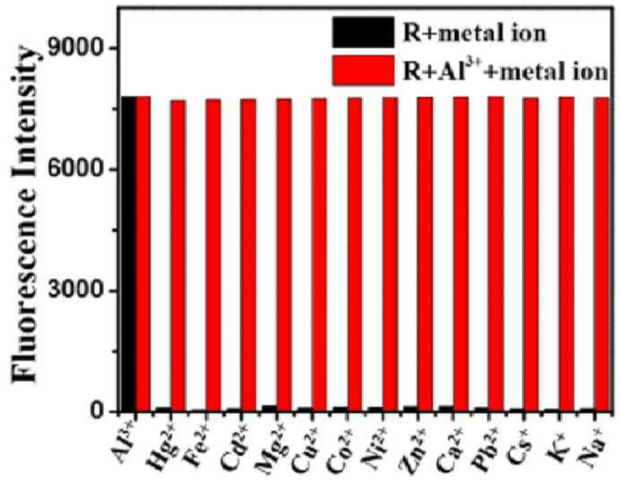
도면5


0.8
0.6
0.4
0.2
Absorbance (a.u)
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
[Al3+]/[R]+[Al3+]

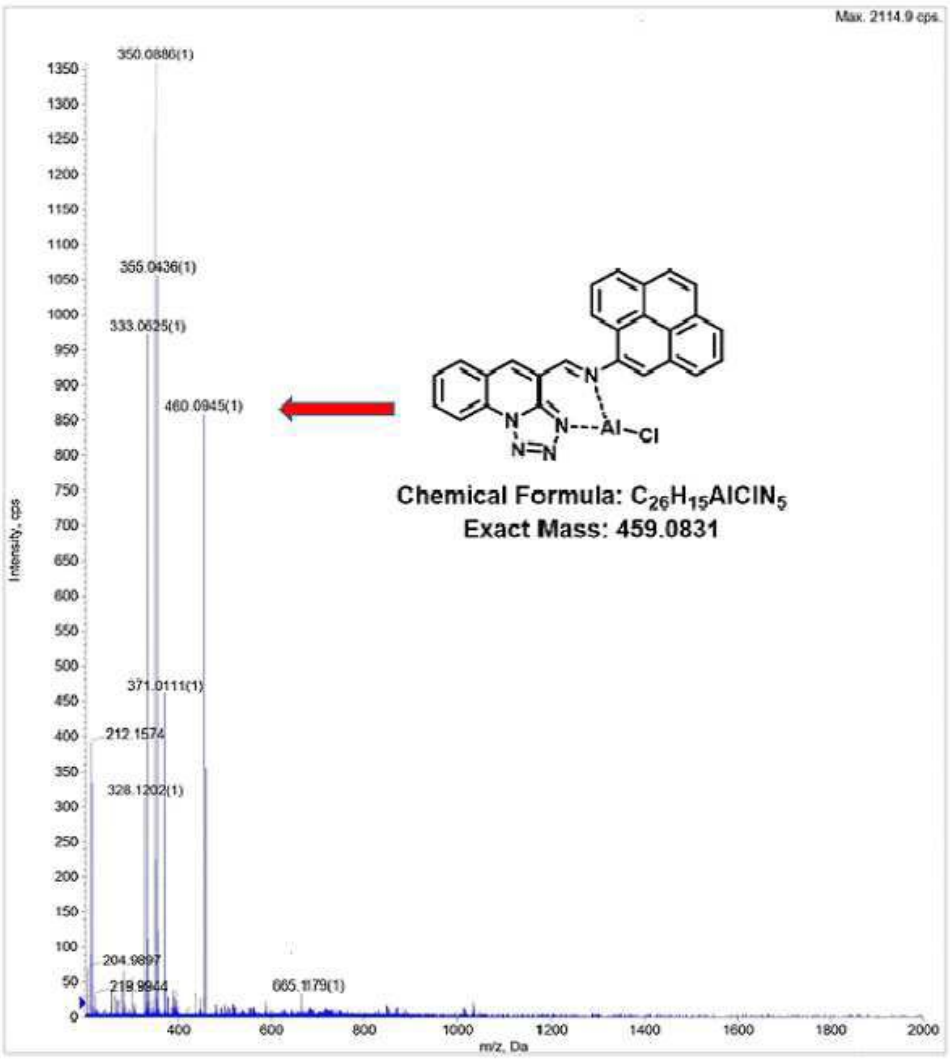
도면6


Fluorescence Intensity
Wavelength (nm)
1x10⁻⁵ M
Al³⁺
0

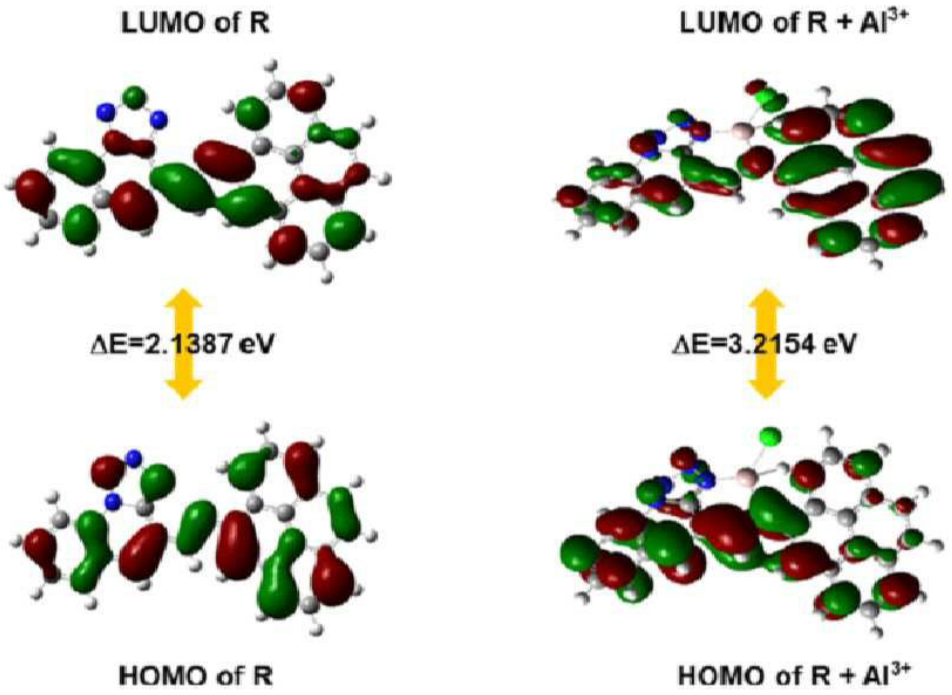
도면7


Fluorescence Intensity
R+metal ion
R+Al3+ +metal ion
Al3+
Hg2+
Fe2+
Cd2+
Mg2+
Cu2+
Co2+
Ni2+
Zn2+
Ca2+
Pb2+
Cs+
K+
Na+

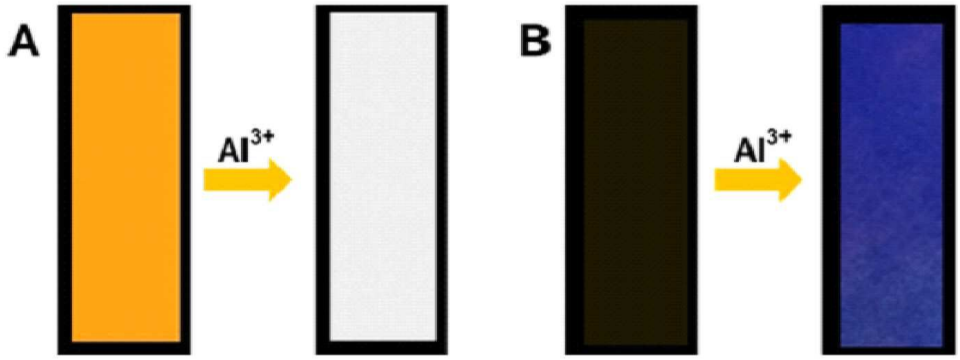
도면8


Max. 2114.9 cps.
350.0880(1)
355.0436(1)
333.0625(1)
460.0945(1)
371.0111(1)
212.1574
328.1202(1)
204.9897
218.9944
665.1179(1)
Intensity, cps
m/z, Da
Chemical Formula: C26H15AlClN5
Exact Mass: 459.0831

도면9


LUMO of R
LUMO of R + Al3+
ΔE=2.1387 eV
ΔE=3.2154 eV
HOMO of R
HOMO of R + Al3+

도면10


A
Al3+
B
Al3+