

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0136913 (43) 공개일자 2012년12월20일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G01N 31/22 (2006.01) C07D 403/06 (2006.01) G01N 21/78 (2006.01) G01N 21/76 (2006.01)		(71) 출원인 고려대학교 산학협력단 서울 성북구 안암동5가 1
(21) 출원번호	10-2011-0056118	(72) 발명자
(22) 출원일자	2011년06월10일	김중승
심사청구일자	2011년06월10일	경기도 성남시 분당구 내정로 186, 롯데아파트 130동 2402호 (수내동, 파크타운)
		김현정
		경기도 화성시 동탄중앙로 213, 시범한빛마을 금 호어울림 아파트 242동 304호 (반송동)
		정중화
		경상남도 진주시 강남로 45, 107동 1002호 (주약 동, 금호석류마을)
		(74) 대리인
		특허법인충현

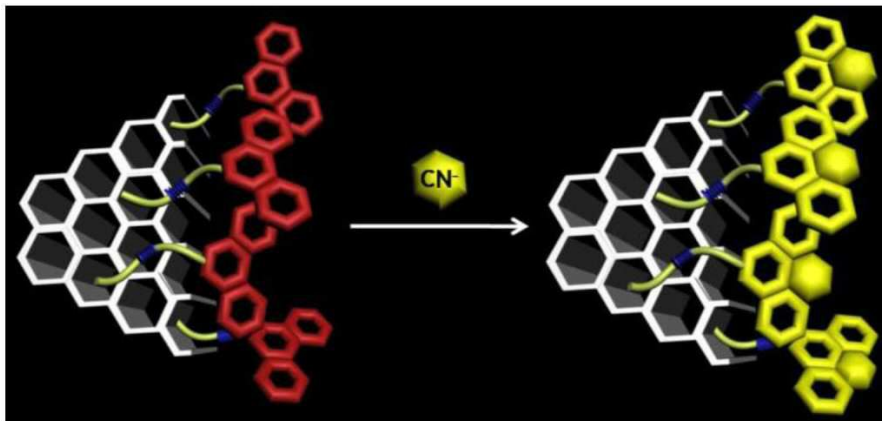
전체 청구항 수 : 총 7 항

(54) 발명의 명칭 중기공성 실리카 나노입자에 고정된 비스인돌 유도체를 포함하는 시안화이온 검출용 화학 센서

(57) 요약

본 발명은 시안화이온 검출용 화학 센서에 관한 것으로서, 중기공성 실리카에 고정된 아조-피리딘계 화합물을 이용한 화학 센서는 UV/vis 스펙트럼 및 색상 변화를 통해 시안화이온을 효과적으로 검출할 수 있어 매우 실용적이다.

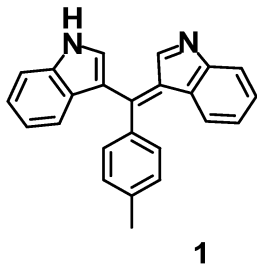
대표도 - 도1



특허청구의 범위

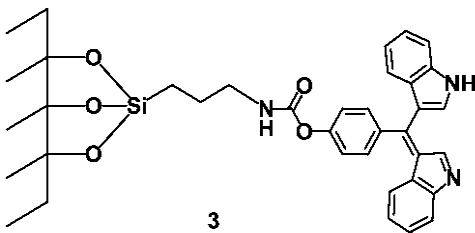
청구항 1

시아나이드온(CN^-)에 대해 선택성을 가지며, 하기 화학식 (1)로 표시되는 비스인돌 유도체:



청구항 2

하기 구조식 (3)으로 표시되는 중기공성 실리카 나노입자에 고정된 비스인돌 유도체를 포함하는 시아나이드온(CN^-) 검출용 화학 센서.



청구항 3

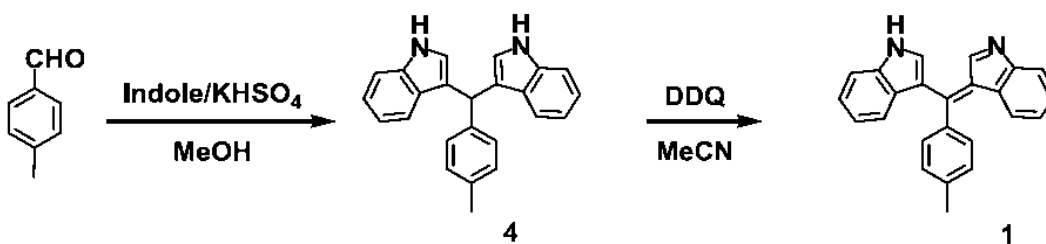
제2항에 있어서,

중기공성 실리카 나노입자에 고정된 비스인돌 유도체를 포함하는 디스크형 펠릿 형태인 것을 특징으로 하는 시아나이드온 검출용 화학 센서.

청구항 4

제1항에 따른 화학식 (1)의 비스인돌 유도체를 하기 < 반응식 1 >에 따라 제조하는 방법:

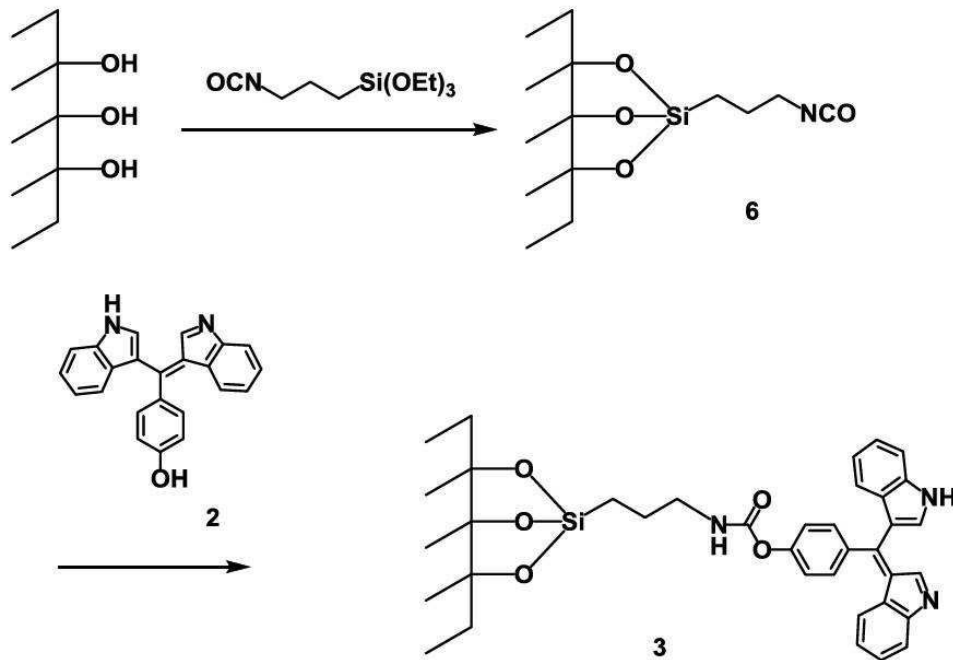
< 반응식 1 >



청구항 5

하기 < 반응식 2 >에 따라 하기 구조식 (3)으로 표시되는 중기공성 실리카 나노입자에 고정된 비스인돌 유도체를 제조하는 방법:

< 반응식 2 >

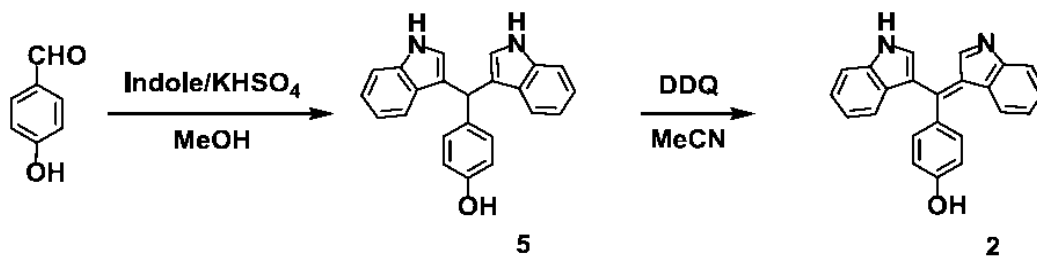


청구항 6

제5항에 있어서,

상기 화학식 (2)의 화합물은 하기 < 반응식 3 >에 따라 제조되는 것을 특징으로 하는 중기공성 실리카 나노입자에 고정된 비스인돌 유도체를 제조하는 방법:

< 반응식 3 >



청구항 7

제2항에 따른 중기공성 실리카 나노입자에 고정된 비스인돌 유도체를 포함하는 화학 센서의 UV/vis 스펙트럼 또는 색상 변화를 이용하여 시안화이온을 검출하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 시안화이온 검출용 화학 센서에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 중기공성 실리카 나노입자에 시안화이온 선택성을 갖는 화합물을 고정시켜 흡광도 또는 색상 변화에 따라 시안화이온을 효과적으로 검출할 수 있는 화학 센서에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 음이온과 양이온 검출은 생물학적, 산업적, 환경적 과정에서의 중요한 역할 때문에 상당한 주목을 받아왔다. 특히 유해성 음이온인 것 때문에 알려진 시안화물은 생물학적, 환경적 중독성을 일으킬 수 있다. 수중 시안화물의

공급원은 금속 채굴과정, 유기화학 산업, 철강 공장 또는 제철소와 폐수처리시설에서 배출되고 있다. 다른 시안화물 공급원의 예로는 자동차 배기가스, 특정 화학 산업체의 배출물, 도시폐기물의 소각 및 시안화물-함유 살충제 사용을 들 수 있다. 인간이 시안화물에 노출되면, 시안화 음이온은 제2철 이온을 함유하는 효소와 기타 다른 단백질과 빠르게 결합하여 이들의 비활성화시키고 고유 기능의 손실을 초래한다. 특히 시안화물은 화학전 작용제, 심지어 테러 재료로도 사용되어 왔다.

[0003] 이와 관련하여, 배위결합 또는 공유결합을 통한 시안화 음이온 검출은 화학자들의 특별한 관심을 받아 왔다. 그러나 지금까지 보고된 대부분의 시안화 음이온 수용체는 대개 수소-결합의 기본요소에만 의존하여, 그 결과 다른 음이온에 비해 일반적으로 선택성은 높지 않았다. 이러한 한계를 극복하기 위해, 반응을 이용한 수용체(케모도시미터)가 최근 개발되었으며; 이들 수용체는 옥사진, 양이온성 보란 유도체 및 아크리디늄 염을 포함한다.

[0004] 한편 실리카계 나노입자는 생체 적합성과 안정성 때문에 생물-분리, 약물 표적화, 세포 분리, 효소 고정과 단백질 정제와 같은 생의학적 연구 및 환경 연구용으로 큰 관심을 받고 있다. 수용체-고정된 나노입자는 고체 화학 센서로서 몇몇 중요한 장점이 있다는 것은 분명하다. 먼저, 무기 담체 상에 고정된 수용체는 오염 용액으로부터 유기 게스트 분자(금속 이온 또는 음이온)를 유리시킬 수 있다. 두 번째로, 발색단과 같은 케모도시미터와 결합된 관능화된 나노물질은 구형의 구조체에 비해 표면적이 크고 기공이 잘 형성되어 있기 때문에 흡수 변화에 대한 선택성과 감도가 극히 높다. 중기공성 실리카는 기공율이 균질하고 표면적이 커서 무기 담지체로서 유망하다.

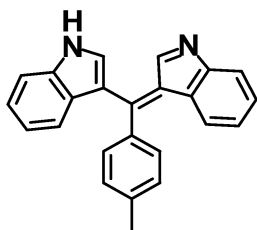
발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 UV/vis 스펙트럼 변화 및 색상 변화를 통해 검출이 가능하며, 선택성이 우수하고, 합성이 용이한 시안화이온 검출용 화학 센서를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

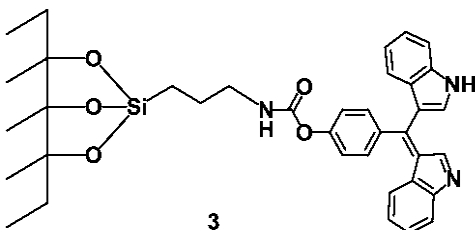
[0006] 본 발명은 시안화이온(CN^-)에 대해 선택성을 가지며, 하기 화학식 (1)로 표시되는 비스인돌 유도체를 제공한다.



1

[0007]

[0008] 또한 본 발명은 하기 구조식 (3)으로 표시되는 중기공성 실리카 나노입자에 고정된 비스인돌 유도체를 포함하는 시안화이온(CN^-) 검출용 화학 센서를 제공한다.



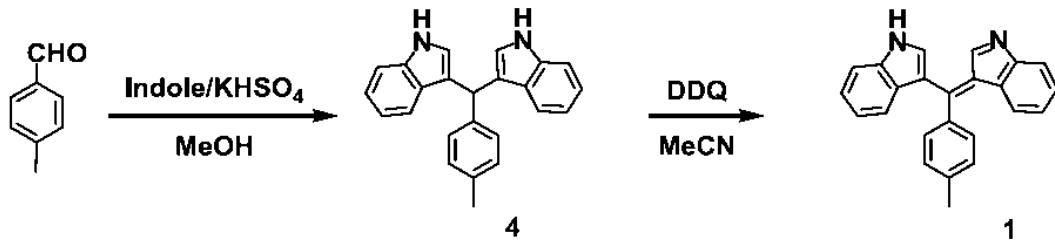
3

[0009]

[0010] 상기 중기공성 실리카 나노입자에 고정된 비스인돌 유도체를 포함하는 디스크형 펠릿 형태일 수 있으며, 이에 따라 휴대 가능한 시안화이온 검출용 화학 센서를 제작할 수 있다.

[0011] 또한 본 발명은 화학식 (1)의 비스인돌 유도체를 하기 < 반응식 1 >에 따라 제조하는 방법을 제공한다.

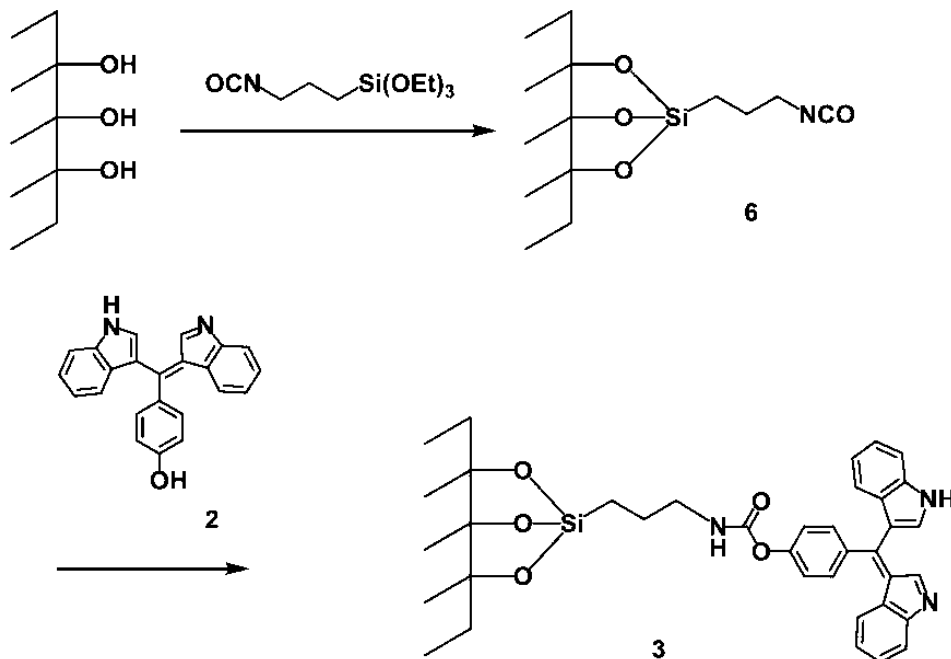
[0012] < 반응식 1 >



[0013]

[0014] 또한 본 발명은 하기 < 반응식 2 >에 따라 하기 구조식 (3)으로 표시되는 중기공성 실리카 나노입자에 고정된 비스인돌 유도체를 제조하는 방법을 제공한다:

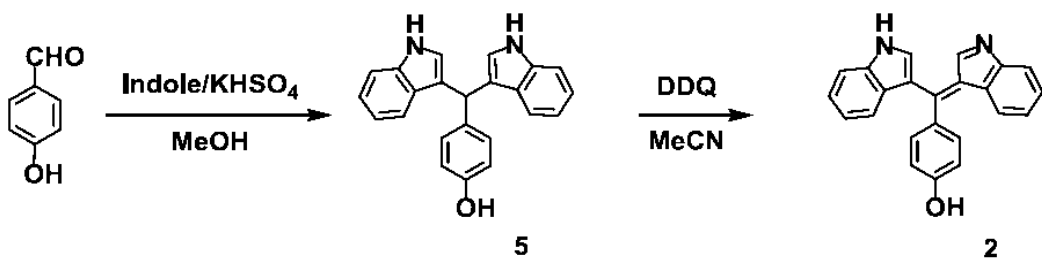
[0015] < 반응식 2 >



[0016]

[0017] 이때, 상기 화학식 (2)의 화합물은 하기 < 반응식 3 >에 따라 제조될 수 있다.

[0018] < 반응식 3 >



[0019]

[0020] 또한 본 발명은 상기 중기공성 실리카 나노입자에 고정된 비스인돌 유도체를 포함하는 화학 센서의 UV/vis 스펙트럼 또는 색상 변화를 이용하여 시안화이온을 검출하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에서는 시안화이온 선택성을 갖는 비스인돌 화합물을 합성하고, 이를 중기공성 실리카에 고정시켜

UV/vis 스펙트럼 및 색상 변화를 통해 시안화이온 검출이 가능한 화학 센서를 개발하였다. 본 발명에 따른 화학 센서는 선택성이 매우 우수할 뿐만 아니라 합성이 용이하다는 점에서 활용도가 높다.

도면의 간단한 설명

[0022]

도 1에 따른 증기공성 실리카에 고정된 비스인돌 유도체가 시안화이온과 결합할 때 일어나는 변화를 보여주는 모식도이다.

도 2는 본 발명에 따른 화학식 1 내지 3의 화합물 합성 경로를 보여주는 도면이다.

도 3(a)는 H_2O/CH_3CN (7:1, v/v) 중에서 여러 음이온(30 당량)을 첨가할 경우 화합물 1(20.0 μM)의 UV/vis 스펙트럼이며, (b)는 여러 음이온(30 당량)을 첨가할 경우 화합물 1의 흡광도 변화(A_0-A)이다. A_0 : 1이 없는 경우의 흡광도, A : 1-음이온 착물의 흡광도

도 4는 화합물 1과 3에 대한 CN^- 의 반응 메커니즘을 보여주는 모식도이다.

도 5는 H_2O/CH_3CN (7:1, v/v) 중의 흡광 스펙트럼으로서, 화합물 1은 검정색, 화합물 1+3.0 당량의 CN^- 는 녹색이고, 1+10.0 당량의 Cu^{2+} +3.0 당량의 CN^- 는 적색으로 표시되어 있다.

도 6은 고체 생성물 3의 TEM 이미지이다.

도 7은 H_2O/CH_3CN (7:1, v/v) 중의 여러 음이온(30 당량) 첨가시 화합물 3(20.0 μM)의 (A) UV/vis 스펙트럼과 (B) 사진을 보여준다.

도 8은 H_2O/CH_3CN (7:1, v/v) 중의 (a) CN^- 부재시(at 515 nm), (b) CN^- 존재시(at 480 nm)의 pH 값 대 화합물 3의 흡광도 그래프이다.

도 9는 CN^- 용액(0.01 M)에 담그기 (a)전과 (b)후의 화합물 3(10 mg)의 사진이다.

도 10은 CH_3CN 중에서 여러 음이온(30 당량) 첨가시 화합물 1(20.0 μM)의 UV/vis 스펙트럼이다.

도 11은 H_2O/CH_3CN (7:1, v/v) 중의 CN^- 에 대한 화합물 1(20.0 μM)의 적정 곡선이다. TBA+ CN^- (0, 0.1, 0.3, 0.5, 0.7, 1, 1.5, 2, 3, 10, 50 및 100 eq) 첨가시 H_2O/CH_3CN (7:1, v/v) 용액 중의 화합물 1(20.0 μM)의 흡광 스펙트럼이 삽입되어 있다.

도 12는 1+ CN^- 의 FAB-Mass 스펙트럼이다.

도 13은 CN^- 첨가시 화합물 1의 NMR 스펙트럼 변화를 보여주는 그래프이다. (a)는 화합물 1만의 ^1H NMR 스펙트럼, (b)는 화합물 1과 3.0 당량의 CN^- 의 ^1H NMR 스펙트럼, (c)는 화합물 1과 3.0 당량의 CN^- 의 ^{13}C NMR 스펙트럼,

도 14는 화합물 6의 IR 스펙트럼이다.

도 15는 (a) 메조포러스 실리카와 (b) 화합물 3의 FT-IR 스펙트럼이다.

도 16은 화합물 3의 TOF-SIMS 스펙트럼이다.

도 17은 H_2O/CH_3CN (7:1, v/v) 중의 (a) CN^- 존재 및 (b) CN^- (30 당량) 부존재 및 (c) Cu^{2+} (30 당량) 존재하의 (A) 화합물 3(20 μM)의 UV/vis 스펙트럼과 (B) 사진이다.

도 18은 화합물 4의 ^1H NMR ($CDCl_3$, 400 MHz) 스펙트럼이다.

도 19는 화합물 4의 ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 100 MHz) 스펙트럼이다.

도 20은 화합물 1의 ^1H NMR (CDCl_3 , 400 MHz) 스펙트럼이다.

도 21은 화합물 1의 ^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0023] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0024] 시안화이온의 존재를 판별하기 위한 일련의 신규 비스인돌릴 화합물 1-3을 제조하였고, 이들 화합물의 음이온에 대한 색정량법에 따라 색상변화를 연구하였다.(도 2) 테스트 결과, 여러 음이온 중에서 시안화이온은 주로 화학식 1의 화합물에 반응하여 수성 매질 중 UV/vis 스펙트럼에서 독특한 청색이동과 함께 비가역적 색상변화를 나타내었다.
- [0025] 본 발명에 따른 비스인돌 화합물은 비스인돌릴기의 메조 위치에 시안화이온이 친핵성 첨가 반응을 일으켜 2중 결합 공액계를 깨뜨림으로써 이 화합물에서 분광학적 변화를 유도하는 것으로 보인다. 고체상 적용을 위한 측면에서, 졸-겔 그래프팅 반응에 의해 제조한 복합체 3을 사용하는 중기공성 실리카 나노입자도 시안화이온에 반응하여 진한 주황색에서 황색으로 색상이 변화하였다.
- [0026] 본 발명에서는 시안화물 검출 목적의 새로운 마이클 반응(Michael type reaction)을 토대로 색원성(chromogenic) 비스인돌릴 유도체(화학식 1)과 이 유도체가 고정된 중기공성 실리카(화학식 3)를 제공한다.
- [0027] 통상 비스인돌릴기의 메조 위치에 있는 H 원자는 불안정하고 산화되기 쉬어 그 결과 해당 공액 생성물이 얻어지는 것으로 알려져 있다. 이에 따라 본 발명자들은 비스인돌릴기의 메조 위치가 CN^- 와 즉각 반응하여 뚜렷한 색상변화를 일으킬 수 있을 것이라고 가정하였다. 도시미터(dosimeter) 1과 그의 중기공성 실리카-고정된 3은 선택적으로 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}(7:1, \text{v/v})$ 내 CN^- 에 대해 현저한 UV-vis 흡수파장 변화를 나타낸다.
- [0028] 도 2는 화합물 1-3의 합성경로를 나타낸다. CH_3OH 중에서 인돌과 *p*-톨루알데히드의 커플링 반응에 의해 톨루엔의 파라-위치에 비스인돌릴기를 도입하였다.(화학식 4) 이후, CH_3CN 중에서 화학식 4의 화합물을 DDQ로 처리하여 화합물 1을 합성하였다. 또한 도 2에 나타난 경로에 따라 크로모제닉(chromogenic) 화합물 2를 합성하였다.
- [0029] 화합물 2의 유용성 확대를 고려하여 화합물 2를 이소시아네이트기를 갖고 있는 중기공성 실리카(6)와 졸-겔 반응시켜 화합물 3을 제조하였다. 톨루엔 중에서 24시간 동안 환류 조건에서 수용체 2를 고정시켜 화합물 3을 얻었다. 이 과정에서, 화학식 2의 히드록시기는 가수분해되어 중기공성 실리카의 표면에 부착되어 있는 이소시아네이트기에 공유결합을 통해 고정된다. 상온으로 냉각한 후, 얻어진 적색의 고체 생성물을 여과한 후 THF로 세척하고 밤새 건조하였다. 고체 생성물인 화합물 3의 특성을 투과전자현미경(TEM), FT-IR, BET 등온선과 TOF-SIMS에 의해 분석하였다.
- [0030] 이하, 바람직한 실시예를 들어 본 발명을 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위해 예시적으로 제시되는 것으로서, 본 발명의 범위가 이에 의해 제한되는 것은 아니다.
- [0031] **합성예**
- [0032] 모든 UV-vis 흡수 스펙트럼은 S-3100 분광광도계를 이용하여 기록하였다. NMR과 질량 스펙트럼은 각각 Varian 기기(300 MHz, 400 MHz)와 JMS-700 MStation 질량 분광기를 이용하여 기록하였다. 인돌, DDQ, *p*-톨루알데히드, 4-히드록시알데히드 및 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3CO_2^- , HSO_4^- , H_2PO_4^- , NO_3^- 와 CN^- 의 TBA^+ 염과 같은 모든 음이온 화합물은 Aldrich로부터 구입하였고 입수한 그대로 사용하였다. 모든 용매는 분석급 시약이었고 덕산약품공업(주)로부터 구입하였다. 스펙트럼 검출용 CH_3CN 은 형광 불순물이 없는 HPLC급 시약이었다. 비행시간 2차 이온 질량 분광법(TOF-SIMS)은 양이온과 음이온 질량 검출을 위해 Cs와 Ga 이온 건을 구비한 모델 PHI 7200을 이용하여 분석하였다. 투과전자현미경(TEM) 사진은 150 keV에서 작동하는 JEOL JEM-2100 F 기기를 이용하여 촬영하였다. IR

스펙트럼은 Shimadzu FT-IR 8400S 기기에서 KBr 펠렛을 이용하여 400-4000 cm^{-1} 범위로 얻었고, MS 스펙트럼은 JEOL JMS-700 질량 분광기를 이용하여 얻었다.

[0033] **합성예 1: 화학식 1의 화합물의 합성**

[0034] 화합물 4(100 mg, 0.3 mmol)를 CH_3CN (10 mL)에 용해시켰다. 이 용액에 CH_3CN 의 DDQ(0.013 g, 0.06 mmol) 용액을 적가하였다. 교반하면서 5시간 동안 반응시켜 암적색 침전물을 얻었고, 이 침전물을 여과한 후 CH_3CN 으로 세척하였다. 에틸에테르로 재결정하여 화학식 1의 화합물(30 mg)을 30% 수율로 얻었다.

[0035] IR(KBr 펠렛, cm^{-1}): 2543, 2301; ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.84(br s, 2H), 7.57(d, 2H, $J=7.6$ Hz), 7.43(d, 92H, $J=8.2$ Hz), 7.27(m, 4H), 6.99(m, 4H), 2.48(s, 3H). ^{13}C NMR(CDCl_3 , 100 MHz) δ 141.3, 136.7, 132.0, 129.5, 128.6, 125.3, 123.0, 121.8, 116.2, 21.8 ppm. FAB MS $m/z(\text{M}^+)$: 계산치 334.4. 실측치 334.2.

[0036] **합성예 2: 화학식 3의 화합물의 합성**

[0037] *p*-톨루알데히드(100 mg, 0.83 mmol)와 인돌(205mg, 1.74 mmol)의 메탄올 용액에 KHSO_4 (113 mg, 1 mmol)를 첨가하고, 이 혼합물을 2시간 동안 상온에서 교반하였다. 용매를 증발시킨 후, 잔류물을 디클로로메탄층과 물층으로 분리하였다. 얻어진 유기층을 분리하고 수세한 후 증발시켰다. 얻어진 조생성물을 칼럼 크로마토그래피로 정제(헥산: 에틸아세테이트 = 7:1, v/v)하여 54%의 수율로 화학식 3의 화합물(0.15 g)을 수득하였다.

[0038] IR(KBr 펠렛, cm^{-1}): 1652, 1632; ^1H NMR(CDCl_3 , 300 MHz) δ 7.87(br s, 2H), 7.37(d, 2H, $J=7.5$ Hz), 7.32(d, 2H, $J=8.4$ Hz), 7.21(d, 2H, $J=7.8$ Hz), 7.13(t, 2H, $J=8.2$ Hz), 7.06(d, 2H, $J=7.8$ Hz), 6.96(t, 2H, $J=8.0$ Hz), 6.64(m, 2H), 5.84(s, 1H), 2.31(s, 3H). ^{13}C NMR(CDCl_3 , 100 MHz) δ 141.2, 136.8, 135.7, 129.1, 128.8, 127.3, 123.8, 122.1, 120.2, 120.1, 119.4, 111.3, 40.0, 31.8, 22.9, 21.3, 14.4 ppm. FAB MS $m/z(\text{M}^+)$: 계산치 336.4. 실측치 337.1.

[0039] **합성예 3: 중기공성 실리카의 제조**

[0040] 중기공성 실리카를 합성하기 위해, 먼저 P-123[(폴리(에틸렌옥사이드)-폴리(프로필렌옥사이드)-폴리(에틸렌옥사이드) 삼원블록 공중합체)]의 염산 용액을 제조하였다. 다음, 테트라에틸 오르토실리케이트(TEOS)를 첨가하고 얻어진 혼합물을 20시간 동안 40℃에서 교반하였다. TEOS : HCl : H_2O : P-123의 몰 조성은 1 : 5.9 : 193 : 0.017이었다. 얻어진 고체를 65℃에서 1시간 동안 노화시킨 다음, 여과하여 세척한 후, 90℃에서 건조하였다. 주형을 분리하여 중기공을 얻기 위해, 합성한 그대로의 SBA-15 1.0 g를 60중량% H_2SO_4 용액 100 mL와 혼합하고 하루 동안 95℃에서 환류시켰다. 얻어진 생성물을 수세하여 회수한 후, 90℃에서 건조하였다. 중기공을 형성하기 위해, 산 처리한 시료를 공기 중에서 200℃로 가열하였다. 얻어진 건조된 섬유상의 응집체와 입자로부터 양이온성 계면활성제를 제거하기 위해, 시료를 공기 중 20℃의 박스 로에서 5시간 동안 1 °C/min로 승온시키면서 소성시켰다.

[0041] **합성예 4: 고체 나노물질(화학식 6)의 제조**

[0042] 트리에톡시실릴 프로필 이소시아네이트(100 mg)를 톨루엔(10 mL) 중에서 용해시켰다. 중기공성 실리카 나노입자(100 mg)를 담지재료로서 첨가하였다. 얻어진 실리카 현탁액을 환류조건하 톨루엔 중에서 24시간 동안 교반하였다. 다음, 수거한 고체를 톨루엔(50 mL)으로 여러 번 세척하여 화학식 6의 화합물 잉여분을 씻어낸 후, 진공 건조하였다.

[0043] **합성예 5: 화학 센서(화학식 3)의 제조**

[0044] 화학식 2의 화합물(100 mg)을 톨루엔(10 mL)에 용해시켰다. 고체 물질(화학식 2)(100 mg)을 고체로서 첨가하였다. 얻어진 실리카 현탁액을 환류조건하 톨루엔 중에서 24시간 동안 교반하였다. 다음, 수거한 고체를 톨루엔(50 mL)으로 여러 번 세척하여 화학식 3의 화합물 잉여분을 씻어낸 후, 진공 건조하였다.

[0045] **실험예: 시안화이온 선택성 테스트**

[0046] 도 10은 다양한 음이온의 존재하에 화합물 1의 CH_3CN 용액(2.0×10^{-5} M)의 스펙트럼 변화를 보여주고 있다. 30 당량의 F^- , CN^- , AcO^- 및 H_2PO_4^- 의 존재하 422 nm에서 나타난 흡수띠는 감소한 반면, 새로운 적색-이동된 흡수띠가 황색에서 적색으로의 색상변화와 함께 518 nm에서 동시에 나타났다. 이 효과는 시험한 음이온과 비스인돌의 수소원자 사이의 H-결합 때문인 것으로 추측된다.

[0047] 본 발명자들은 특정 음이온에 대한 화합물 1의 선택성은 용매계에 의해 변한다는 것을 발견하였다. 상당량의 물, 예를 들면 $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}(7:1, \text{v/v})$ 첨가시 492 nm에서 화합물 1의 흡수띠는 감소하였지만, 도 3a에서 볼 수 있는 바와 같이 CN^- 의 첨가시 새로운 띠가 450 nm에서 동시에 나타났다. 다른 음이온들(테트라부틸암모늄염으로서 제공되는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , H_2PO_4^- 과 HSO_4^-)은 동일한 조건에서 화합물 1의 유의적인 흡수변화를 일으키지 않았다. CN^- 반응에 대한 화합물 1의 선택성 변화는 수성 환경에서 해당 음이온들의 수화 에너지에 의해 설명될 수 있다. $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}(7:1, \text{v/v})$ 용액에서, F^- ($\Delta H_{\text{hyd}} = -505 \text{ kJ/mol}$), CH_3COO^- ($\Delta H_{\text{hyd}} = -375 \text{ kJ/mol}$) 및 H_2PO_4^- ($\Delta H_{\text{hyd}} = -260 \text{ kJ/mol}$)의 매우 높은 용매화 에너지는 수용체 1에 대한 매우 약한/무시할만한 반응을 설명할 수 있다. 한편, 이보다 훨씬 낮은 CN^- ($\Delta H_{\text{hyd}} = -67 \text{ kJ/mol}$)의 수화 에너지는 높은 선택성의 생성물(1-CN) 형성에 일차적으로 기여하였다.

[0048] 도 11은 CN^- 의 점진적 첨가에 따른 화합물 1의 흡수 스펙트럼 변화를 보여주고 있다. 동시에 이 용액은 진한 주황색에서 황색으로의 뚜렷한 색상변화를 나타내었다. 414와 457 nm에서의 등흡광점은 화합물 1과 CN^- 이 반응하여 단일 성분이 형성됨을 시사하는 것이다. 이 1:1 반응을 FAB-MS(도 S3)에 의해 확인한 결과; 화합물 1과 CN^- 의 용액에서 $[1 + \text{CN}]^-$ 이온에 해당하는 피크가 m/z 361.4에서 나타났다. 이 반응기작을 반응식 2에 나타내었다.

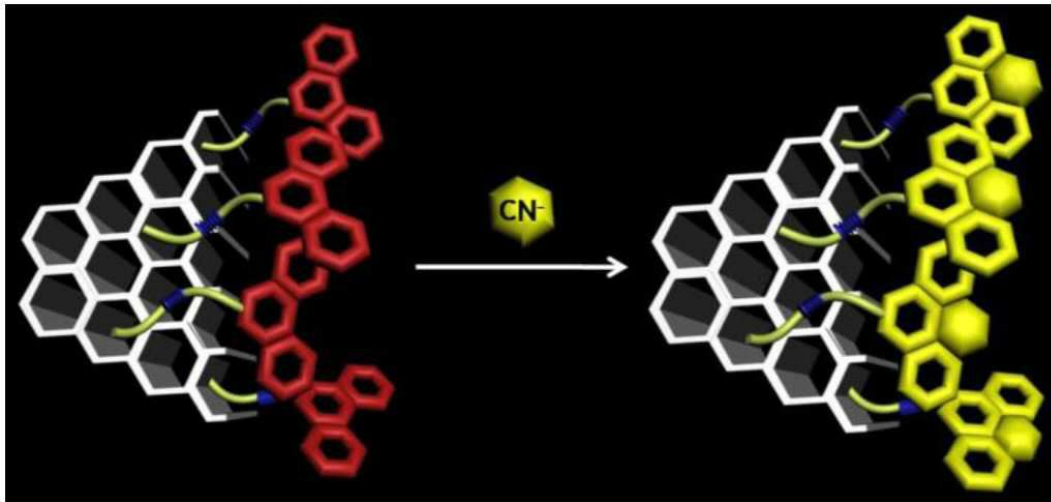
[0049] 본 발명자들은 시안화 음이온의 존재하에 화합물 1의 ^1H NMR과 ^{13}C NMR 스펙트럼을 조사하여 반응물 1의 스펙트럼과 비교하였다(도 13). 3 당량의 시안화 음이온을 화합물 1의 용액에 첨가하였을 때, 화합물 1의 케모도시미터 생성물의 새롭게 뚜렷한 탄소 피크가 44.6 ppm에서 분명하게 관찰되었다(도 13c). 본 발명자들은 마이클 형태의 반응과 유사하게 비스인돌릴계에 공액된 C=C 결합은 CN^- 와 같은 좋은 친핵체에 불안정하여 C-C 단일결합을 형성한다는 것을 새로이 발견하였다. 본 발명자들이 알고 있는 바로는, 본 발명자들이 보고하는 비스인돌릴기는 이러한 마이클 반응-기반 음이온 검출용으로 종래에는 결코 이용되지 않았다. 시안화 음이온의 첨가시 시안화물이 비스인돌 화합물의 메조-위치와 반응한다는 것이 ^1H NMR, ^{13}C NMR과 FAB-MS 분석 결과에 명백히 나타나 있다(도 12와 도 13).

[0050] 시안화물에 대한 각종 검출 시스템 중에서, 시안화물이 구리 음이온과 반응하여 안정한 $[\text{Cu}(\text{CN})_x]^{n-}$ 종을 형성하기 때문에 시안화 음이온에 의한 구리 이온의 앙상블-기반 탈금속화가 활용되어 왔다. 본 발명자들의 케모도시미터에서 CN^- 검출에 대한 Cu^{2+} 간접 가능성을 알아보기 위해, 본 발명자들은 화합물 1-CN $^-$ 의 용액에 Cu^{2+} 를 첨가하여 이들의 흡수 및 방출 스펙트럼 변화를 시험하였다. 그 결과, 화합물 1의 청색-이동된 흡수띠가 CN^- 의 첨가에 의해 일어났고 Cu^{2+} 이온의 첨가시에는 흡광 변화가 전혀 나타나지 않은 것으로 보아 다른 화학센서와 달리 화합물 1은 CN^- 와 비가역적으로 화학반응한다는 것을 알 수 있었다(도 4).

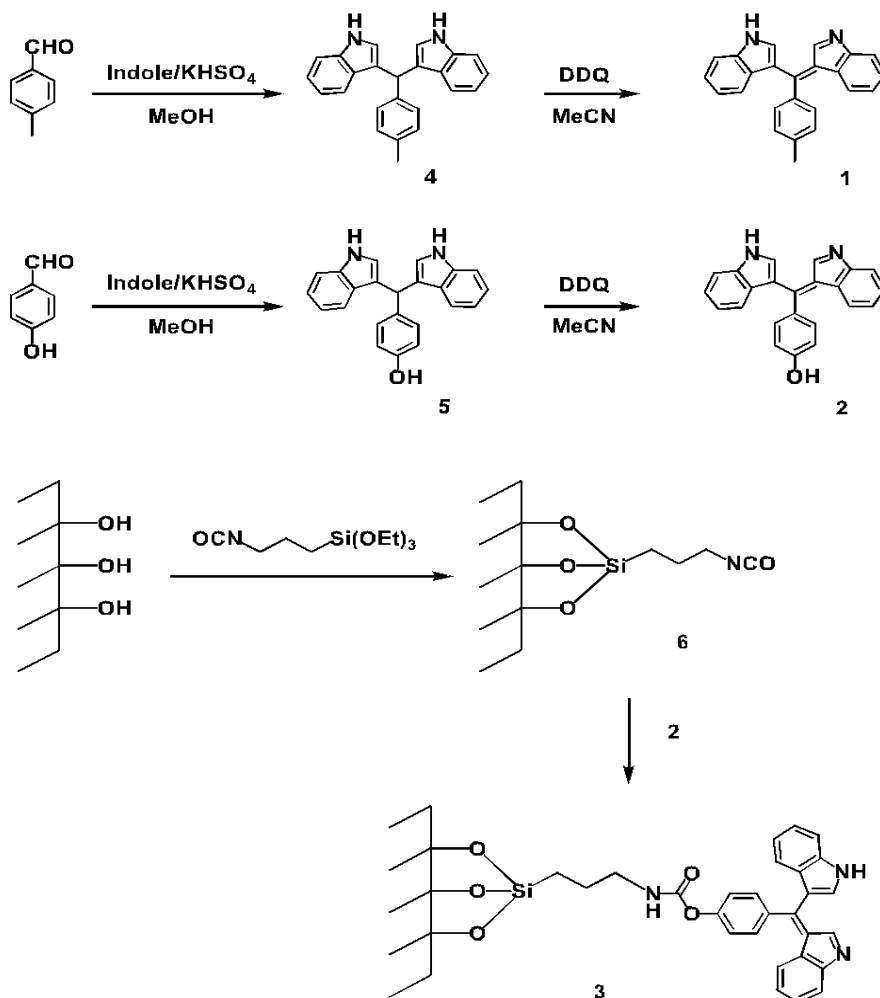
- [0051] 화합물 3의 TEM 사진을 통해 중기공의 크기 분포가 좁다(약 4-5 nm)는 것을 알 수 있었다(도 6). 새로운 결합형성에 대한 다른 증거를 찾기 위해, 본 발명자들은 3의 FT-IR과 TOF-SIMS를 얻었다. 3의 FT-IR 스펙트럼으로부터 볼 수 있는 바와 같이, 중기공성 실리카 나노입자 자신에 기인한 띠들 외에도 중기공성 실리카 나노입자 위에 있는 화합물 2에 따라 수용체 2에서 비롯된 강한 띠들이 3420, 2900, 2670, 2100, 1700, 1651, 1510, 1480, 1010, 998, 751과 502 cm^{-1} 에서 새로 나타났다(도 15). 화합물 3의 TOF-SIMS 스펙트럼에 화합물 2의 특징적인 단편($m/z = 337$)이 나타나 있어 본 발명자들에게 화합물 2가 중기공성 실리카 나노입자의 표면에 고정되었다는 확실한 증거자료를 제공한다(도 16).
- [0052] 고체 화합물 3은 모 화합물 2에 비해 몇 개의 장점이 있다. 화합물 2는 수불용성인 반면, 고체 화합물 3은 수성 매질 내에서 사용될 수 있다. 고체 화합물 3의 검출능은 30 당량(고체 화합물 3에 고정된 수용체 2 대비)의 해당 게스트를 분석된 고체의 수현탁액에 첨가하는 것을 포함하는 분석을 통해 수중에서 연구되었다. 화합물 3의 현탁액 색상은 특정 분석물질이 없는 상태에서는 적색이었다. 그러나 CN^- 의 존재에서 화합물 3의 현탁액은 적색에서 황색으로의 현저한 색상변화를 보였다(도 7). 본 발명자들은 이들 비색 변화에서 고체 화합물 3이 다른 음이온에 비해 CN^- 에 대한 선택성이 높아 용액계에서 얻은 화합물 1의 분광학적 반응과 유사하다는 것에 주목하였다. 이들 결과를 통해 고체 화합물 3은 CN^- 이온을 검출하기 위한 새로운 유기-무기 복합 센서로서 환경 분야에 대한 적용성이 크다는 것을 알 수 있다.
- [0053] 또한 본 발명자들은 고체 화학센서 3에서 CN^- 검출에 대한 Cu^{2+} 의 간섭효과를 관찰하였다. 본 발명자들은 화합물 3- CN^- 의 현탁액에 Cu^{2+} 를 첨가하고 이들의 흡수 스펙트럼 변화를 관찰하였다. 그 결과, CN^- 에 의해 청색-이동된 고체 화합물 3의 흡수띠는 Cu^{2+} 이온의 첨가시 흡수 변화를 전혀 보이지 않았는데, 이는 화합물 1에서 관찰된 바와 동일하게 고체 케모도시미터 3은 CN^- 의 첨가시 비가역적 화학반응에 따르는 것을 의미한다(도 17).
- [0054] 비색 센서로서 생물학 및 환경학 분야에서 이용하기 위해, 검출은 넓은 pH 범위에 걸쳐 효과적으로 이뤄져야 한다. CN^- 가 없는 상태에서 고체 화합물 3에 대한 pH 효과를 조사하였다(도 17a). $\text{pH} < 5$ 에서, 흡수세기는 크게 감소하였는데, 이는 추측하건데 비스인돌릴기의 질소원자가 양성자화되었기 때문이다. 그러나 $\text{pH} 6-9$ 에서도 유의적인 흡수 변화가 거의 또는 전혀 관찰되지 않았다. 이 결과는 고체 화합물 3이 $\text{pH} > 5$ 가 나타나는 생리학적 환경에서 사용될 수 있음을 분명하게 증명하는 것이다. 게다가 CN^- 이온의 첨가시 동일한 흡수 세기로 $\text{pH} 6-9$ 의 전 범위에 걸쳐 청색-이동이 일어난 것으로 보아(도 17b), 고체 화합물 3은 $\text{pH} > 5$ 에서 CN^- 에 대한 화학센서로서 유용할 수 있음을 알 수 있다.
- [0055] 이상의 성능을 휴대용 화학 센서 키트로 확대 적용하기 위해, 고체 화합물 3으로부터 디스크-형 펠렛을 제조하였다(도 9). 고체 3으로부터 제조한 디스크-형 펠렛의 색상은 CN^- (0.01 M) 수용액에 침지시 주황색에서 황색으로 변화하였다. 한편, F^- , Cl^- , Br^- , I^- , AcO^- , H_2PO_4^- 및 HSO_4^- 용액(0.01 M)의 경우와 같은 병행 실험에서는 어떠한 유의적인 흡수변화도 관찰되지 않았다. 또한 CN^- 를 포함하는 3의 디스크-형 펠렛의 고체 흡수 스펙트럼은 수용액 중 분산된 화합물 3으로부터 얻은 스펙트럼과 동일하였다. 고체 화합물 3으로부터 제조한 디스크-형 펠렛은 생물학 분야와 환경 분야에서 CN^- 의 검출을 위한 휴대용 화학센서로서 적용할 수 있다는 것은 주목할 만하다.
- [0056] 화합물 1 및 공액된 비스인돌 골격을 함유하는 화합물 1의 중기공성 실리카-고정된 3은 시안화이온 검출용으로 제조하기 쉽고, 단순하며 효율적인 색원성-검출 분자 모델을 제공하였다. 각종 시험 음이온 중에서, 시안화이온만이 화합물 1과 반응하여 수성 매질 중 UV/vis 스펙트럼에서 뚜렷한 청색 이동과 함께 비가역적인 색상변화를 나타내었다. 비스인돌릴기의 메조 위치에 시안화이온을 친핵성 첨가하였더니 화합물 1의 분광학적 변화가 유도되었다. 졸-겔 그래프팅 반응에 의해 제조한 고체 담지된 중기공성 실리카 나노입자 3 또한 시안화이온과 반응하여 진한 주황색에서 황색으로의 색상이 변화하였다. 따라서 본 발명자들은 이 재료가 수성 매질 중 CN^- 에 대한 화학센서로서 유용하다는 것을 보여준다.

도면

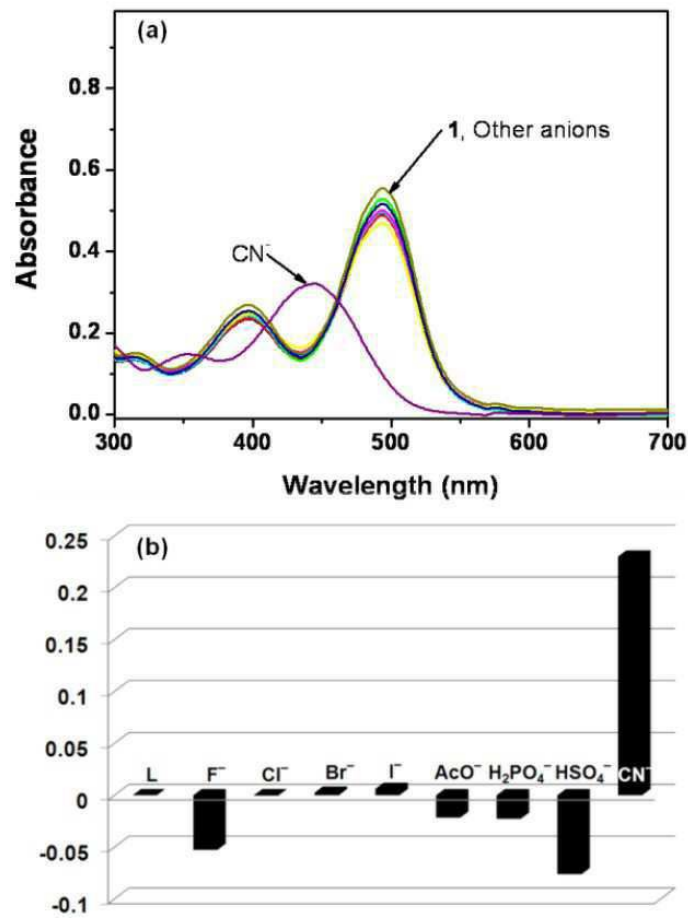
도면1



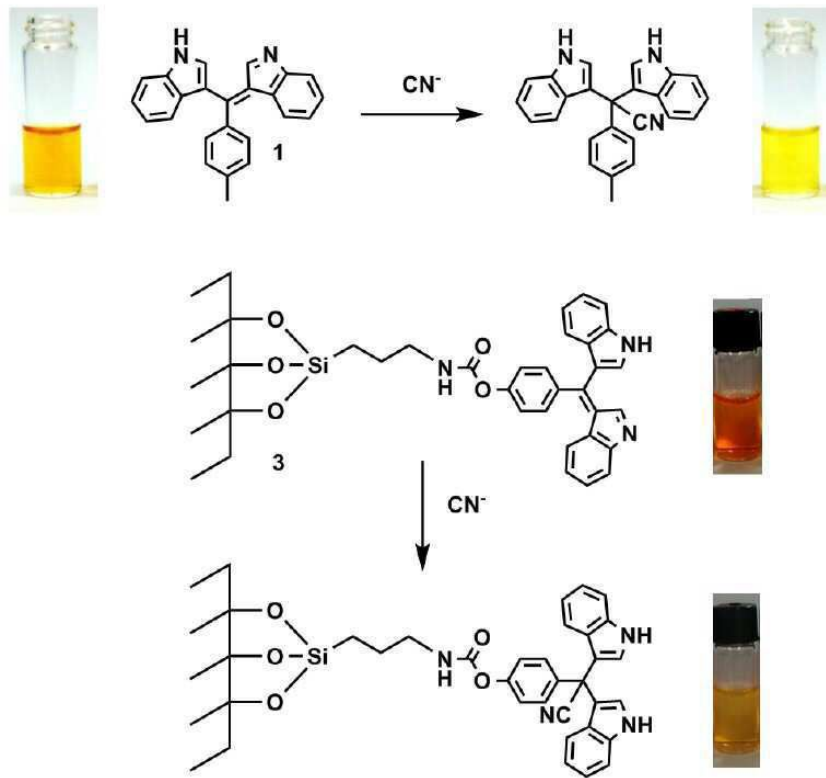
도면2



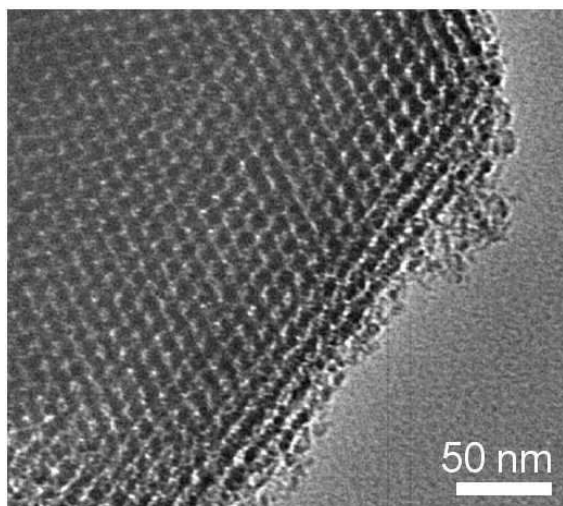
도면3



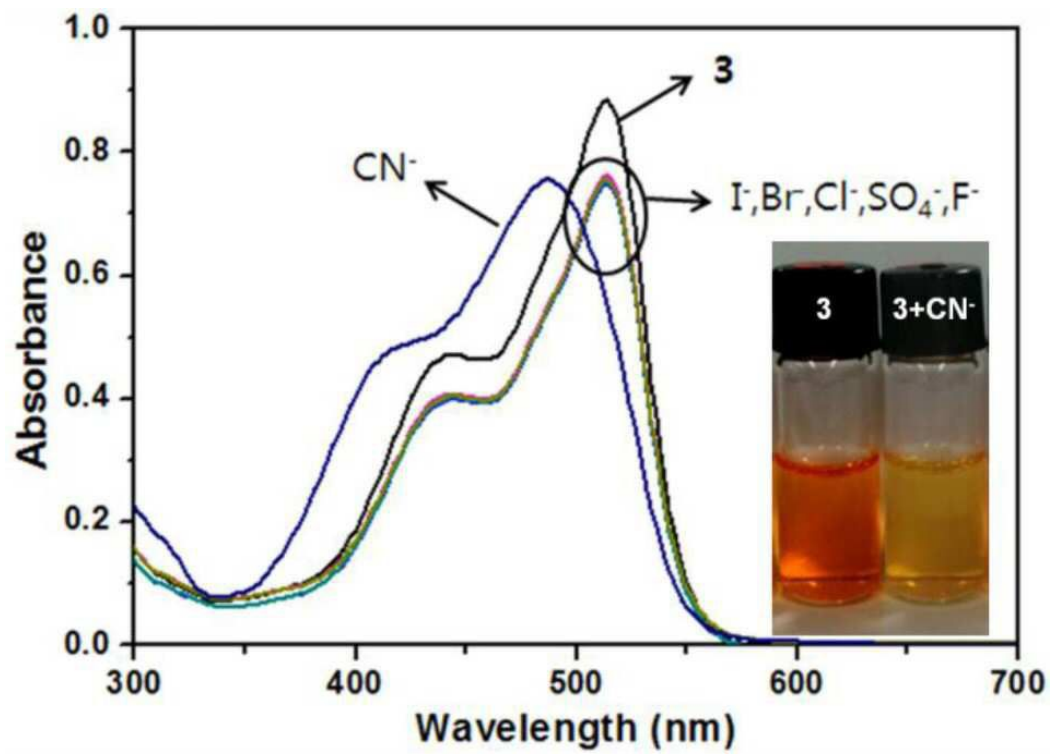
도면4



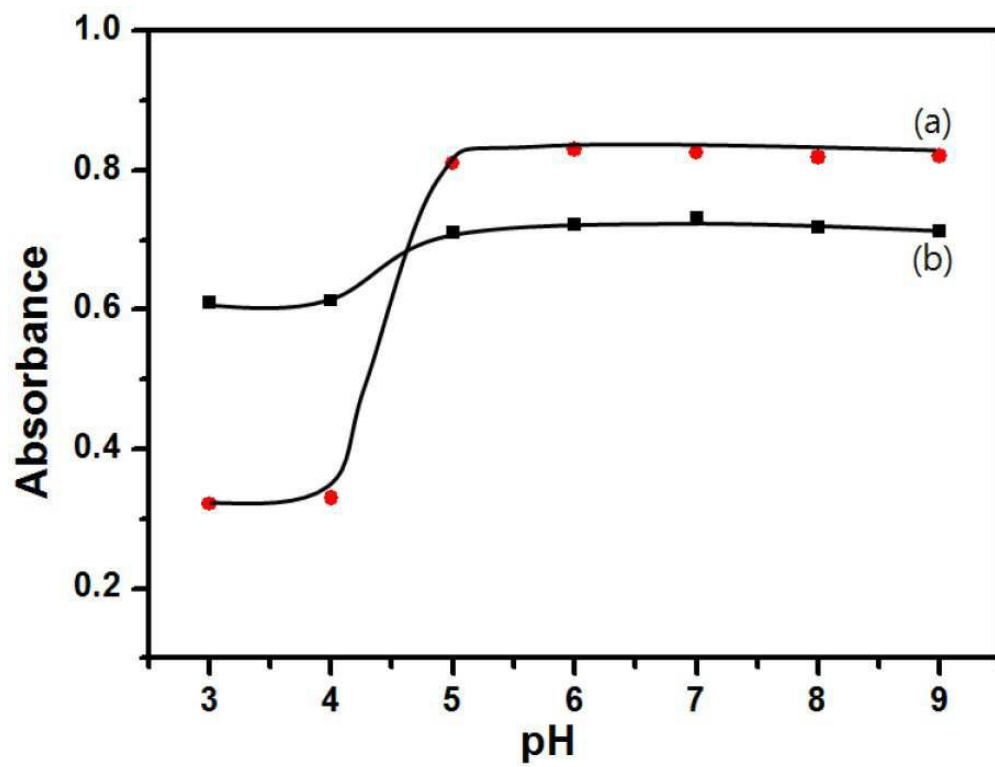
도면6



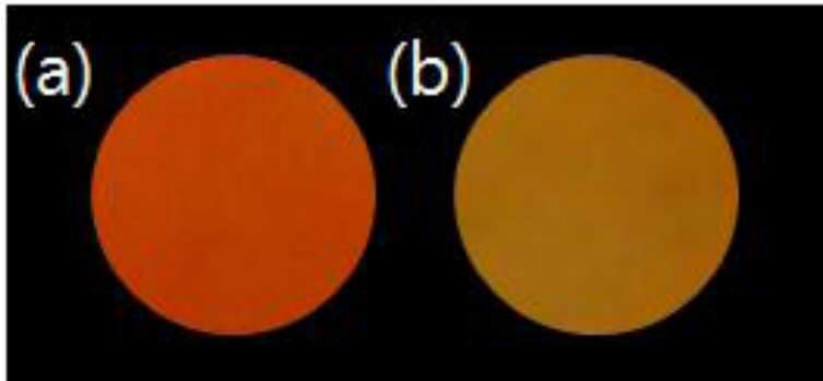
도면7



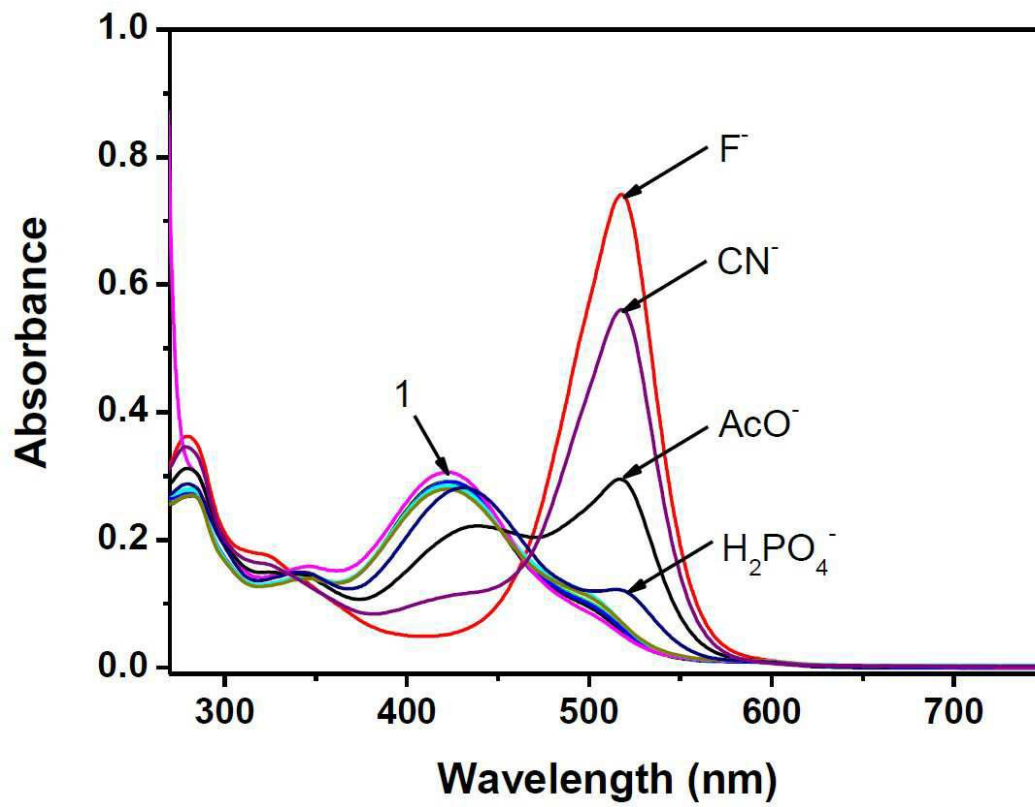
도면8



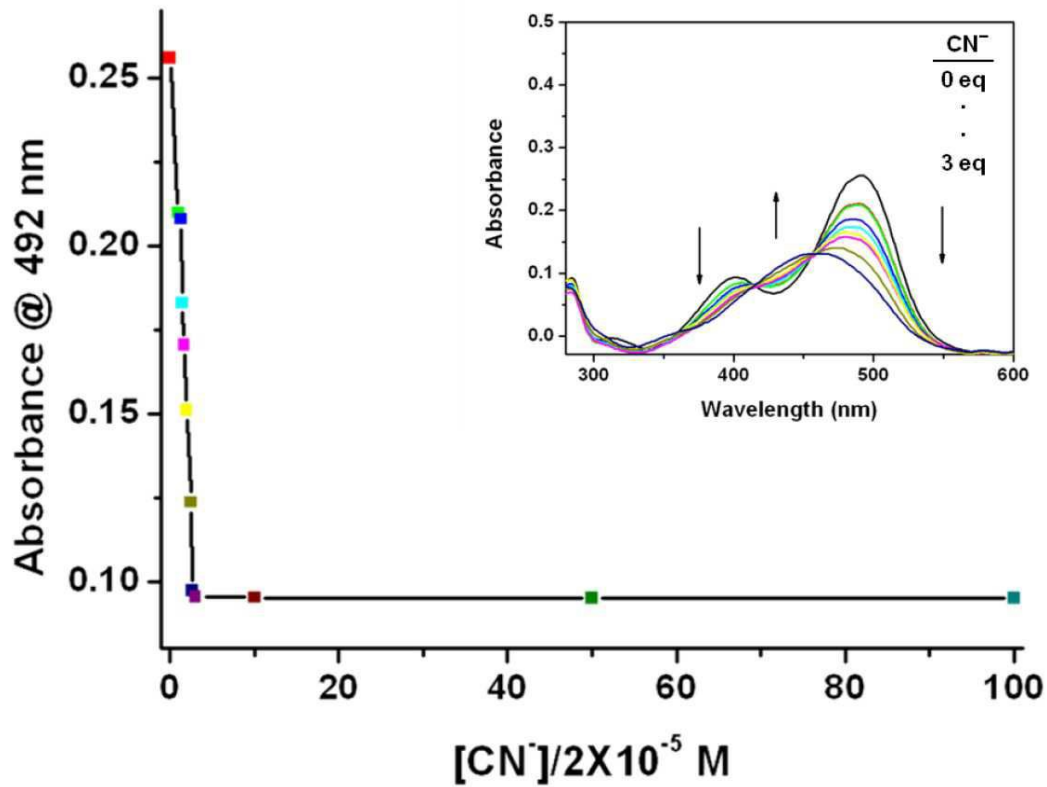
도면9



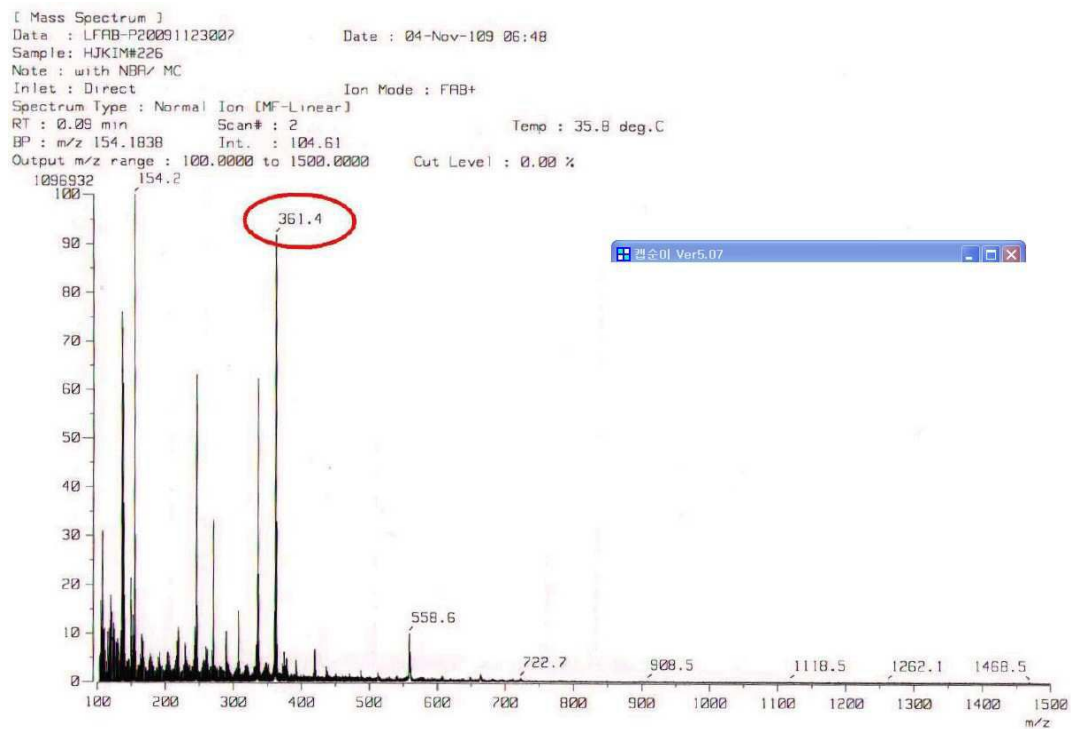
도면10



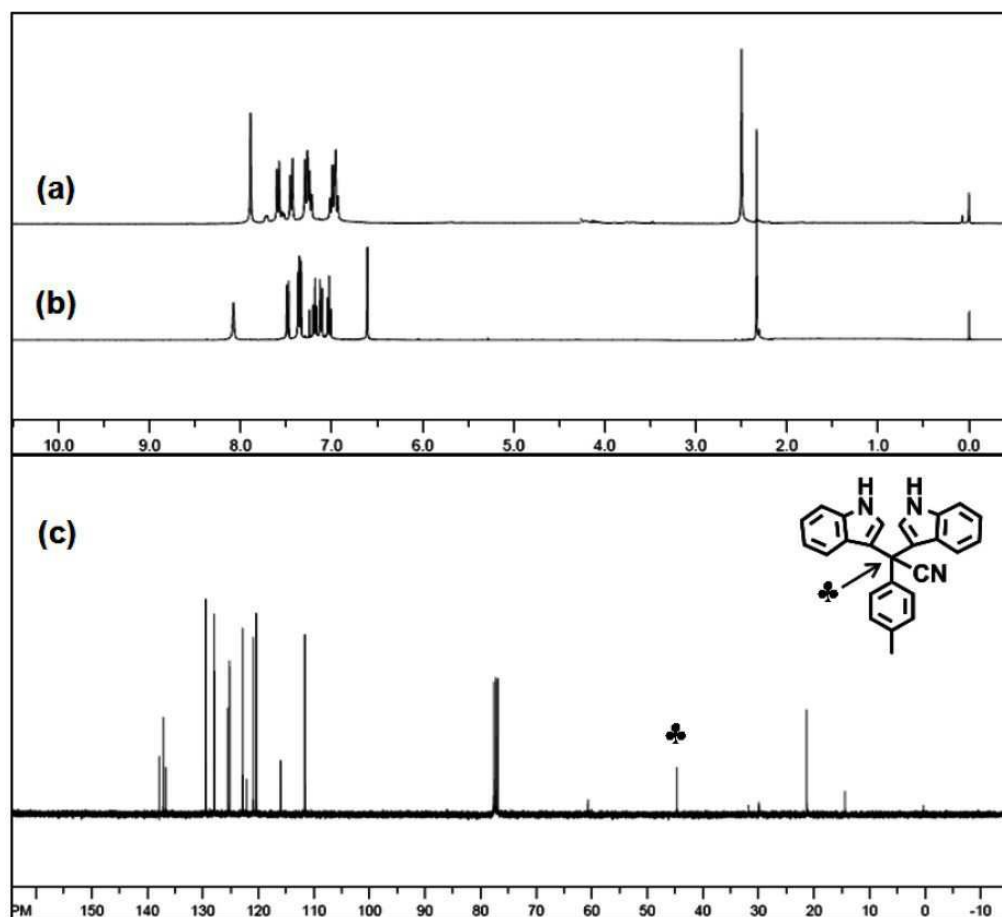
도면11



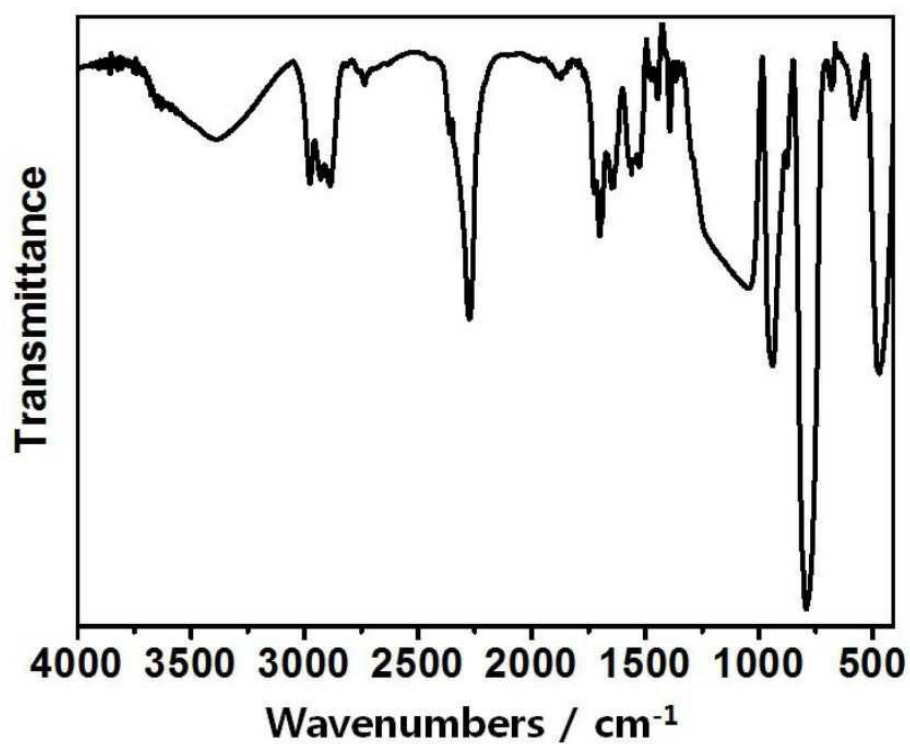
도면12



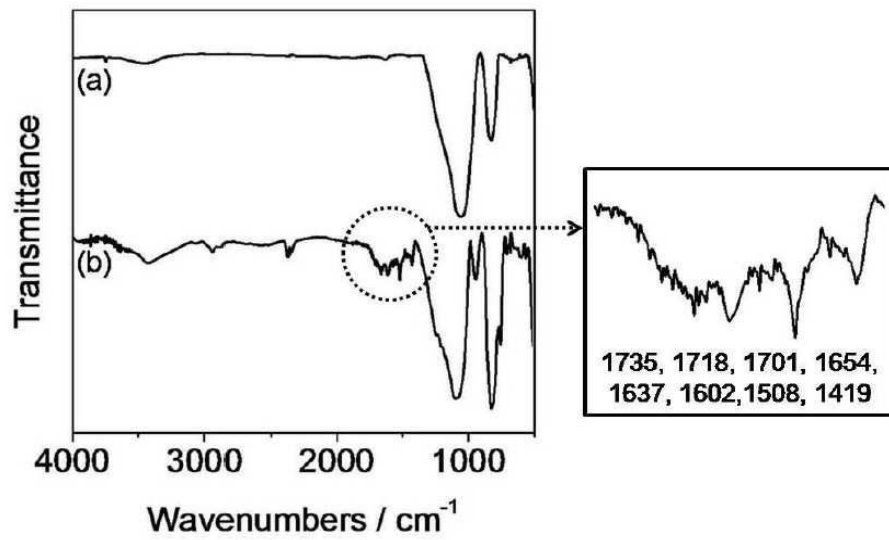
도면13



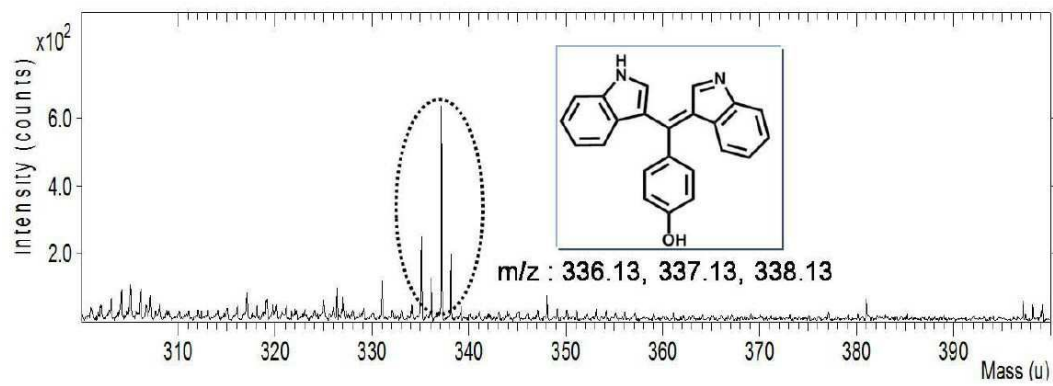
도면14



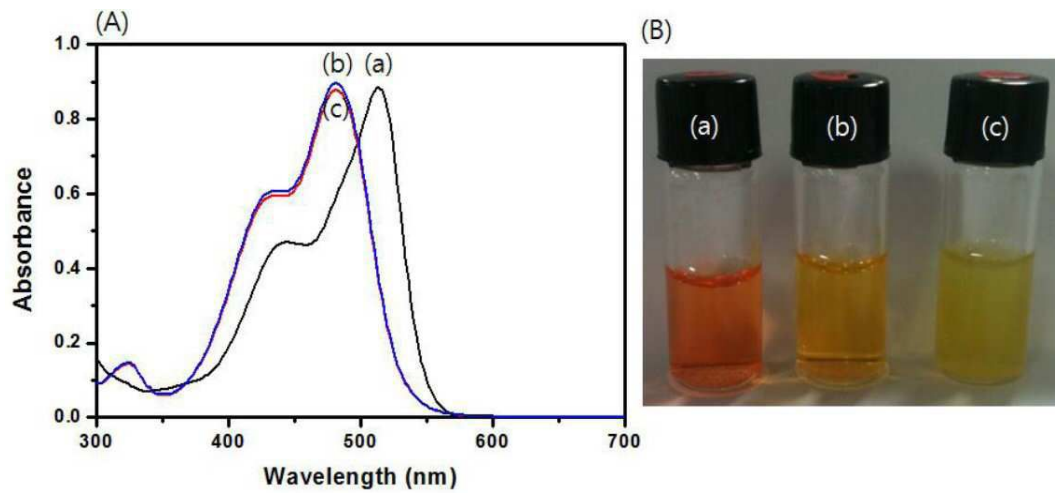
도면15



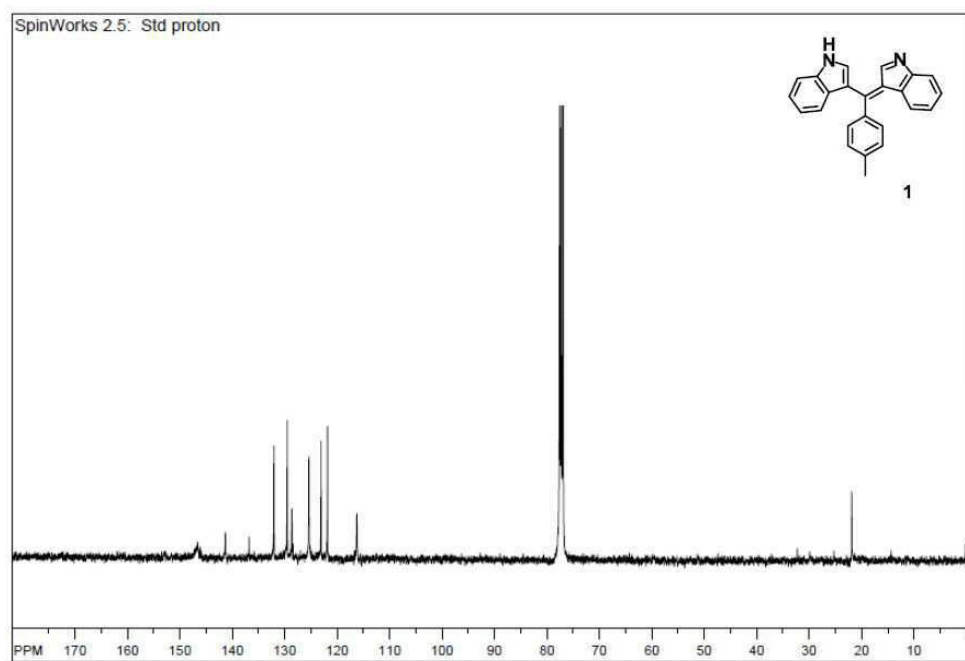
도면16



도면17

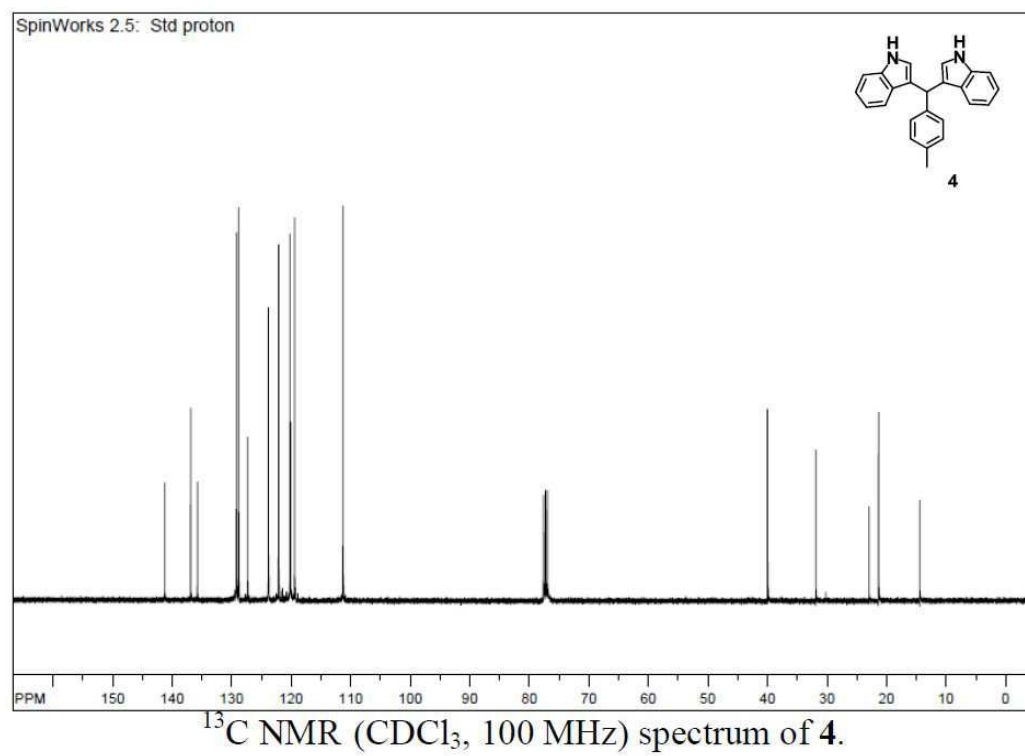


도면18



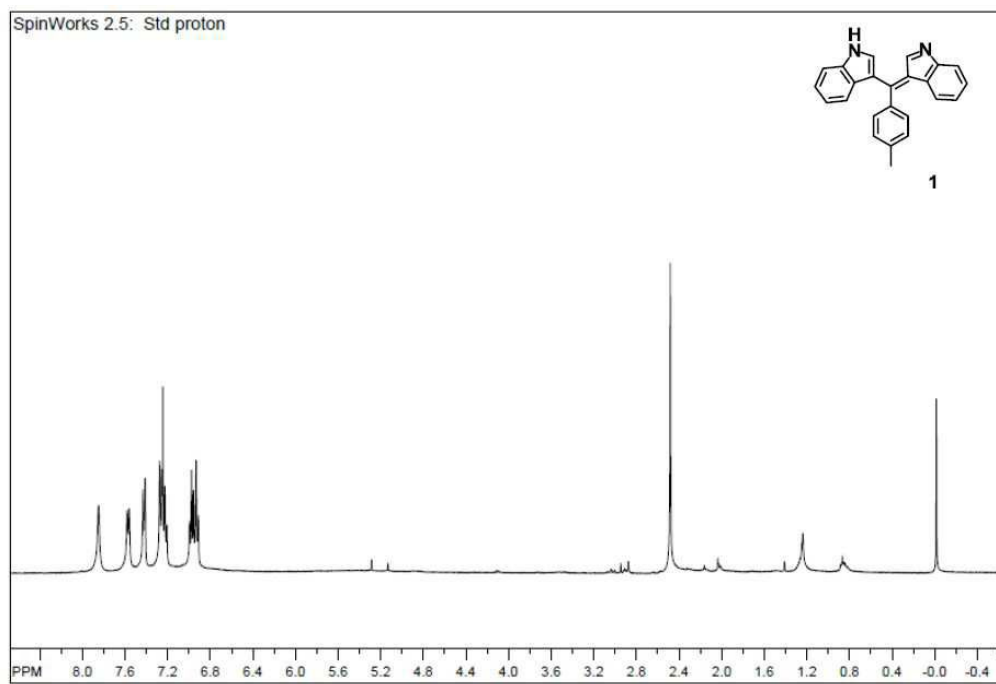
^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) spectrum of **1**.

도면19



^{13}C NMR (CDCl_3 , 100 MHz) spectrum of **4**.

도면20



도면21

