



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년07월09일
(11) 등록번호 10-1535188
(24) 등록일자 2015년07월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 491/10 (2006.01) G01N 21/78 (2006.01)
G01N 31/22 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-0052395
(22) 출원일자 2013년05월09일
심사청구일자 2013년05월09일
(65) 공개번호 10-2014-0132972
(43) 공개일자 2014년11월19일
(56) 선행기술조사문헌
J Flupresc 2012. Vol. 22, pp. 799-805*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
신승림
대전광역시 유성구 가정로 63, 109-601 (신성동, 럭키하나아파트)
전근
대전광역시 유성구 어은로 57, 109-705 (어은동, 한빛아파트)
(뒤편에 계속)
(74) 대리인
특허법인 플러스

전체 청구항 수 : 총 10 항

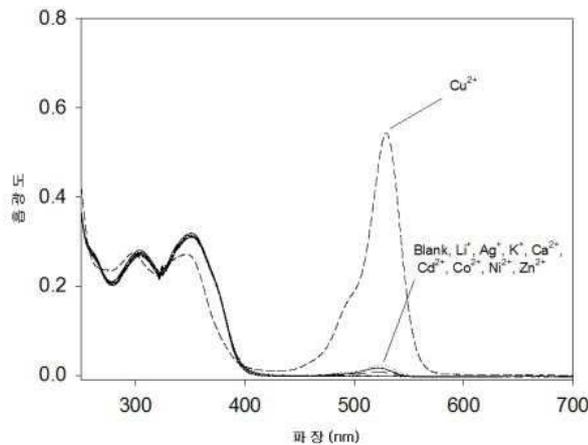
심사관 : 감유림

(54) 발명의 명칭 구리 이온 선택성을 갖는 로다민 유도체, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 구리 이온의 검출 방법

(57) 요약

본 발명은 구리 이온(Cu^{2+}) 선택성을 갖는 로다민 유도체, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 Cu^{2+} 의 검출 방법에 관한 것으로서, 여러 가지 금속 이온이 혼재하는 경우에도 Cu^{2+} 의 존재를 신속하고 정확하게 검출하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도2



(72) 발명자

이상오

전라남도 목포시 산정로 217 (용당동)

안경룡

대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원 기
숙사 창조관 306 (장동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 S2060111

부처명 중소기업청

연구관리전문기관 중소기업기술정보진흥원

연구사업명 산연 공동기술개발 지원사업

연구과제명 산업 보안용 고내열성 Green 유기형광재료 개발

기 여 율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2012.06.25 ~ 2013.06.24

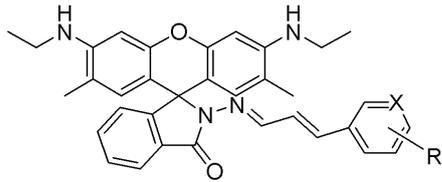
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 2로 표시되는 로다민 유도체 화합물.

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, R은 히드록시기, 니트로기, 할로젠, 수소, C₁-C₁₂의 알킬기, C₁-C₁₂의 알콕시기에서 선택되며, X는 CH 또는 N이다.)

청구항 2

제 1항에 있어서,

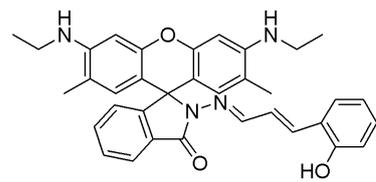
상기 R은 히드록시기이고, X는 CH인 로다민 유도체 화합물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

하기 화학식 1의 로다민 유도체 화합물.

[화학식 1]



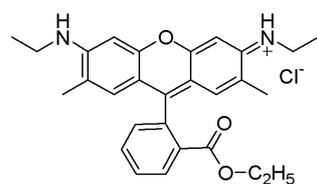
청구항 4

하기 화학식 3으로 표시되는 로다민 6G를 하기 화학식 4로 표시되는 히드라진과 반응시켜 하기 화학식 5로 표시되는 로다민 6G 히드라지드 중간체를 제조하는 단계;

상기 로다민 6G 히드라지드 중간체에 하기 화학식 6으로 표시되는 아릴프로펜알 유도체와 반응시키는 단계;

를 포함하는 하기 화학식 2로 표시되는 로다민 유도체 화합물의 제조방법.

[화학식 3]



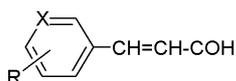
[화학식 4]



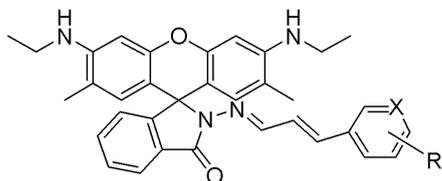
[화학식 5]



[화학식 6]



[화학식 2]



(상기 화학식 2 및 화학식 6에서, R은 히드록시기, 니트로기, 할로젠, 수소, C₁-C₁₂의 알킬기, C₁-C₁₂의 알콕시기에서 선택되며, X는 CH 또는 N이다.)

청구항 5

제 4항에 있어서,

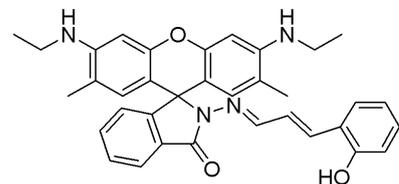
상기 R은 히드록시기이고, X는 CH인 로다민 유도체 화합물의 제조방법.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 로다민 유도체 화합물은 하기 화학식 1의 화합물인 로다민 유도체 화합물의 제조방법.

[화학식 1]



청구항 7

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항의 로다민 유도체 화합물을 함유하는 Cu²⁺ 검출용 형광화학센서.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 로다민 유도체 화합물이 Cu²⁺ 과 반응하여 UV-VIS 및 형광변화를 가지는 것을 특징으로 하는 Cu²⁺ 검출용 형

광화학센서.

청구항 9

제 7항에 있어서,

상기 형광화학센서는 아세토나이트릴, 알코올, 물 또는 이들의 혼합 용매에서 수행되는 것인 Cu^{2+} 검출용 형광화학센서.

청구항 10

제 7항에 있어서,

상기 형광화학센서는 아세토나이트릴 용매에서 수행되는 것인 Cu^{2+} 검출용 형광화학센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구리 이온(Cu^{2+}) 선택성을 갖는 로다민 유도체, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 Cu^{2+} 의 검출 방법에 관한 것으로서, 여러 가지 금속 이온이 혼재하는 경우에도 Cu^{2+} 의 존재를 신속하고 정확하게 검출하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속 이온 중 화학적, 생물학적, 환경적인 과정에 중요한 역할을 하는 구리는 인체 내에서 뼈, 헤모글로빈 및 적혈구 형성, 결합 조직에 필요한 기질 생성 그리고 신경전달 물질의 합성 등에 필요한 중요한 물질로서, 구리의 결핍은 골다공증, 호흡기능불량, 빈혈 등의 다양한 질병을 유발하며, 과량이 존재할 경우 파킨슨병, 윌슨병, 알츠하이머, 만성 피로증 등에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

[0003] 따라서 화학, 생물학, 의학 및 환경 분야에 적용이 가능한 Cu^{2+} 의 검출 방법이 많은 주목을 받고 있으며, Cu^{2+} 의 선택적 검출을 위한 화합물 및 광화학적 화학센서의 발명에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다.

[0004] 중금속의 분석에는 유도결합 플라즈마 질량분석(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS), 원자흡광 광도계(atomic absorption spectrophotometry, AAS), 이온선택 전극(ion selective electrode, ISE) 및 염광 광도법(flame photometry)과 같은 분석방법들이 사용되고 있다. 그러나 상기 분석법은 여러 가지 중금속 이온들을 동시에 검출할 수 있는 장점은 있으나 장비의 가격이 비싸고, 전처리 과정이 복잡하며, 많은 양의 분석시료를 필요로 하는 단점이 있다.

[0005] 이러한 단점들을 보완하기 위해 검출 방법이 간단하고 뛰어난 감도로 신속하게 검출 할 수 있는 형광체를 이용한 검출 방법이 많은 주목을 받고 있다. 이는 용액 상에서 검출이 가능하고, 특정 금속에만 반응함으로써 신뢰도를 높일 수 있고, $10^{-9}M$ 정도 미량의 금속 이온도 검출이 가능하며, 금속 이온이 형광체와 착물을 형성함으로써 나타나는 UV-VIS 및 형광의 변화를 통하여 금속 이온의 분석을 신속하고 정확하게 수행할 수 있는 장점이 있다.

[0006] 형광체로 사용 가능한 화합물에는 로다민(rhodamine), 플루오레세인(fluorescein), 안트라센(anthracene), 쿠마린(coumarin), 보론디피로메틴(borondipyrromethene), 시아닌(cyanine), 파이렌(pyrene), 나프탈렌디이미드(naphthalenediimide), 칼세인(calcein), 페로센(ferrocene), 칼릭시아렌(calixarene), 트리페닐아민(triphenylamine), 퀴놀린(quinoline), 티아졸(thiazole), 펜 그린(phen green), 벤즈옥사졸(benzoxazole), 벤조티아졸(benzothiazole) 등의 유도체들이 알려져 있다.

[0007] Cu^{2+} 의 검출이 가능한 화합물로 로다민, 플루오레세인, 안트라센, 트리페닐아민, 벤즈옥사졸 및 벤조티아졸 등의 화합물이 알려져 있으나, Cu^{2+} 의 존재 하에서 UV-VIS 및 형광의 변화가 신속하고 뚜렷하며, 다른 금속 이온이 혼재한 경우에도 Cu^{2+} 의 분석을 효과적으로 검출할 수 있는 화합물의 개발에 대한 필요성이 계속 요구되어지고 있

다.

[0008] 따라서 본 발명에서는 Cu^{2+} 의 검출에 적합한 로다민 유도체를 합성하고, UV-VIS 분광광도계 및 형광 측정기기로 이 화합물의 금속 이온 특성을 시험하여 Cu^{2+} 에 대하여 우수한 감도로 신속하게 반응하며, 높은 선택성을 확인함으로써 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 공보 2009-0088588
 (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 공보 2009-0129105
 (특허문헌 0003) 대한민국 공개특허 공보 2010-0025891
 (특허문헌 0004) 대한민국 공개특허 공보 2010-0028274

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) (논문문헌 1) Chen, X. ; Pradhan, T. ; Wang, F. ; Kim, J. S. ; Yoon, J. Chem. Rev., 2012, 112, 1910

발명의 내용

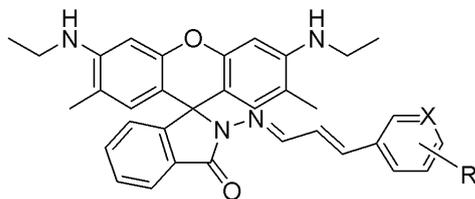
해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 Cu^{2+} 에 선택성을 갖는 로다민 유도체를 제공하는데 그 목적이 있다.
 [0012] 본 발명은 로다민 유도체의 제조 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.
 [0013] 본 발명은 로다민 유도체를 이용하여 Cu^{2+} 을 검출하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 Cu^{2+} 선택성을 갖는 하기 화학식 2로 표시되는 로다민계 화합물에 관한 것이다.

[0015] [화학식 2]



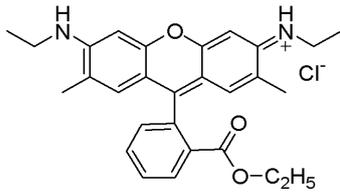
[0016]
 [0017] (상기 화학식 2에서, R은 히드록시기, 니트로기, 할로젠, 수소, C_1-C_{12} 의 알킬기, C_1-C_{12} 의 알콕시기에서 선택되며, X는 CH 또는 N이다.)

[0018] 또한, 본 발명은 하기 화학식 3으로 표시되는 로다민 6G를 하기 화학식 4로 표시되는 히드라진과 반응시켜 하기 화학식 5로 표시되는 로다민 6G 히드라지드 중간체를 제조하는 단계;

[0019] 상기 로다민 6G 히드라지드 중간체에 하기 화학식 6으로 표시되는 아릴프로펜알 유도체와 반응시키는 단계;

[0020] 를 포함하는 상기 화학식 2로 표시되는 로다민 유도체 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

[0021] [화학식 3]

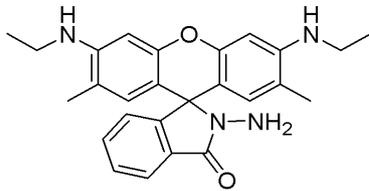


[0022]

[0023] [화학식 4]

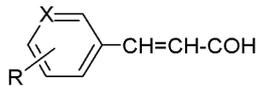
[0024] $\text{NH}_2\text{-NH}_2$

[0025] [화학식 5]



[0026]

[0027] [화학식 6]



[0028]

[0029] (상기 화학식 6에서, R은 히드록시기, 니트로기, 할로젠, 수소, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 의 알킬기, $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ 의 알콕시기에서 선택되며, X는 CH 또는 N이다.)

[0030] 본 발명은 상기 화학식 2의 화합물을 사용하여 용액 내에 존재하는 Cu^{2+} 를 검출하는 Cu^{2+} 검출용 형광화학센서도 본 발명의 범위에 포함된다.

[0031] 본 발명의 Cu^{2+} 의 검출은 상기 화학식 2의 로다민 유도체와 Cu^{2+} 이 착물을 형성할 때 나타나는 UV-VIS 및 형광변화에 의해 검출이 가능한 것에 그 특징이 있다.

[0032] 본 발명의 Cu^{2+} 의 검출은 아세트나이트릴, 알코올, 물 또는 이들의 혼합용매 하에서 실시될 수 있으며 아세트나이트릴 용매 하에서 실시되는 것이 바람직하다.

발명의 효과

[0033] 본 발명에 따른 로다민 유도체는 Cu^{2+} 과 착물을 형성했을 때 UV-VIS 및 형광의 변화를 보였으며, 여러 가지 금속 이온이 혼재하는 경우에도 Cu^{2+} 의 존재를 신속하고 정확하게 검출하는 형광화학센서로 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0034] 도 1은 본 발명의 화합물 1의 UV-VIS 및 형광 스펙트럼을 나타내었다.

도 2는 본 발명의 화합물 1에 여러 금속 이온을 첨가하였을 때의 UV-VIS 스펙트럼을 나타내었다.

도 3은 본 발명의 화합물 1에 여러 금속 이온을 첨가하였을 때의 형광 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 화합물 1에 Cu^{2+} (0 ~ 3 당량)첨가에 따른 UV-VIS 흡광도변화 및 적정비를 나타낸 그래프이고,

도 5는 본 발명의 화합물 1에 Cu^{2+} (0 ~ 3 당량)첨가에 따른 형광변화 및 적정비를 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 화합물 1의 Cu²⁺에 대한 Job's plot을 나타낸 그래프이다.

도 7 및 8는 Cu²⁺과 다른 금속 이온이 혼재할 경우 본 발명의 화합물 1의 Cu²⁺ 선택성을 나타낸 그래프이다.

도 9는 CD₃CN 용매 하에서 화합물 1에 Cu²⁺ 첨가 전/후(0 ~ 1.0 당량) 화합물 1의 ¹H NMR 스펙트럼 변화를 나타내었다.

도 10, 11, 12 및 13은 본 발명의 화합물 1에 Cu²⁺ 첨가 시 사용 용매의 영향을 나타낸 UV-VIS 및 형광 스펙트럼이다.

도 14 및 15는 본 발명의 화합물 1에 여러 금속 이온을 첨가하였을 때 아세트나이트릴 용매 하에서의 UV-VIS 및 형광변화를 나타내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 이하는 보다 구체적으로 일 양태를 들어 본 발명을 설명한다.

[0036] 본 발명의 일 양태는 Cu²⁺ 선택성을 갖는 하기 화학식 2로 표시되는 로다민계 화합물에 관한 것이다.

[0037] [화학식 2]



[0038]

[0039] (상기 화학식 2에서, R은 히드록시기, 니트로기, 할로젠, 수소, C₁-C₁₂의 알킬기, C₁-C₁₂의 알콕시기에서 선택되며, X는 CH 또는 N이다.)

[0040] 본 발명에 따른 상기 화학식 2로 표시되는 로다민계 화합물을 정의하기 위해 사용된 치환기에 대해 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

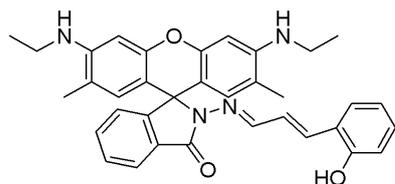
[0041] ‘알킬기’는 1개에서 12개까지의 탄소원자를 가지는 직쇄상 또는 분쇄상의 지방족 포화 탄화수소기를 의미하며, 구체적으로는 메틸, 에틸, *n*-프로필, *i*-프로필, *n*-부틸, *i*-부틸, *t*-부틸, *n*-펜틸, *i*-펜틸, *n*-헥실, *i*-헥실 등이 포함될 수 있다.

[0042] ‘알콕시기’는 1개에서 12개까지의 탄소원자를 가지는 직쇄상 또는 분쇄상의 지방족 포화 탄화수소기를 의미하며, 구체적으로는 메톡시, 에톡시, *n*-프로필옥시, *i*-프로필옥시, *n*-부톡시, *i*-부톡시, *t*-부톡시 등이 포함될 수 있다.

[0043] 보다 구체적으로 본 발명의 일 양태에서, 상기 R은 히드록시기이고, X는 CH인 것일 수 있다.

[0044] 보다 구체적으로 본 발명의 일 양태에서, 상기 로다민 유도체는 하기 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.

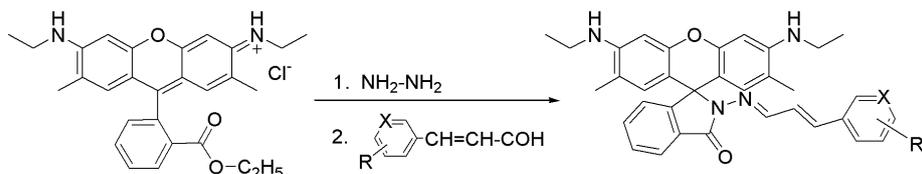
[0045] [화학식 1]



[0046]

[0047] 본 발명의 일 양태에서, 상기 화학식 2로 표시되는 로다민 유도체 화합물은 하기 반응식 1에 나타낸바와 같이 제조될 수 있다.

[0048] [반응식 1]



[0049]

[0050] (상기 반응식 1에서 R은 히드록시기, 니트로기, 할로젠, 수소, C₁-C₁₂의 알킬기, C₁-C₁₂의 알콕시기에서 선택되며, X는 CH 또는 N이다.)

[0051] 본 발명에 따른 상기 화학식 2로 표시되는 로다민계 화합물의 제조방법을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

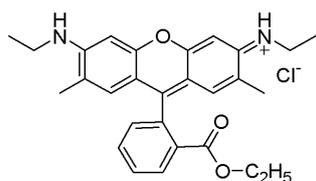
[0052] 본 발명의 일 양태에서 상기 화학식 2로 표시되는 로다민 유도체 화합물의 제조방법은

[0053] 하기 화학식 3으로 표시되는 로다민 6G를 하기 화학식 4로 표시되는 히드라진과 반응시켜 하기 화학식 5로 표시되는 로다민 6G 히드라이드 중간체를 제조하는 단계;

[0054] 상기 로다민 6G 히드라이드 중간체에 하기 화학식 6으로 표시되는 아릴프로펜알 유도체와 반응시키는 단계;

[0055] 를 포함하는 것일 수 있다.

[0056] [화학식 3]

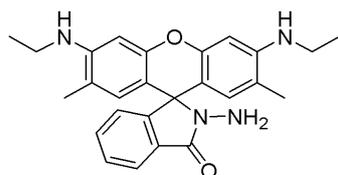


[0057]

[0058] [화학식 4]

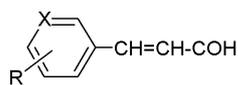
[0059] NH₂-NH₂

[0060] [화학식 5]



[0061]

[0062] [화학식 6]



[0063]

[0064] (상기 화학식 6에서, R은 히드록시기, 니트로기, 할로젠, 수소, C₁-C₁₂의 알킬기, C₁-C₁₂의 알콕시기에서 선택되며, X는 CH 또는 N이다.)

[0065] 보다 구체적으로 설명하면, 상기 화학식 3으로 표시되는 로다민 6G를 무수 에탄올에 분산시키고 화학식 4로 표시되는 히드라진을 20℃ 내지 25℃에서 천천히 가해준 다음 반응물을 환류 교반 후, 반응용액을 실온으로 냉각하고 고체 생성물을 여과하여 상기 화학식 5로 표시되는 로다민 6G 히드라이드를 분리하고 건조한다. 그런 다음 로다민 6G 히드라이드를 클로로포름에 용해시키고 상기 화학식 6으로 표시되는 아릴프로펜알 유도체를 가해주고 환류 교반한 후 반응용액을 실온으로 냉각하고 고체 생성물을 분리하여 목적하는 로다민계 화합물을 제조할 수

있다.

[0066] 이하, Cu^{2+} 를 검출하기 위한 방법을 보다 구체적으로 설명하면 다음과 같다.

[0067] 이상에서 설명한바와 같은 방법으로 제조된 상기 화학식 2로 표시되는 로다민계 화합물을 용매에 용해시킨다. 용매로는 당 업계에 알려진 통상적인 용매를 사용할 수 있으며, 사용 가능한 용매의 예로는 아세트나이트릴, 알코올, 물 또는 이들의 혼합 용매일 수 있다. 바람직하게는 아세트나이트릴 용매 일 수 있다.

[0068] 상기 화학식 2로 표시되는 로다민계 화합물의 농도는 제한할 필요는 없으나 10^{-9} M 정도의 낮은 농도에서도 형광 기기를 사용하여 분석이 가능하므로 상기 화학식 2로 표시되는 화합물은 적용 용도에 따라 농도를 다양하게 변화시킬 수 있다.

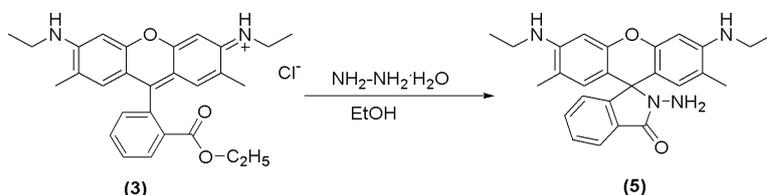
[0069] 이상에서 설명한바와 같은 방법으로 적절한 용매에 용해된 화학식 2로 표시되는 로다민계 화합물은 Cu^{2+} 이 포함된 용액 내에서 Cu^{2+} 과 착물을 형성했을 때 UV-VIS 및 형광변화를 보였으며, 특히 Cu^{2+} 에 대해 UV-VIS 흡수 파장 및 형광 방출 파장이 현저하게 변화하여 육안으로도 검출이 가능하였을 뿐만 아니라, 여러 가지 금속 이온이 혼재하는 경우에도 Cu^{2+} 의 존재를 신속하고 정확하게 검출 할 수 있었다.

[0070] 이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 실시예를 들어 상세하게 설명하겠는바, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.

[0071] [실시예 1]

[0072] **3', 6'-비스(에틸아미노)-2', 7'-디메틸-2-[[3-[2-(히드록시)페닐]-2-프로펜-1-일리딘]아미노]스피로[1H-이소인돌-1', 9'-[9H]크산텐]- 3(2H)-온의 제조**

[0073] 반응 1. 로다민 6G 히드라지드 합성



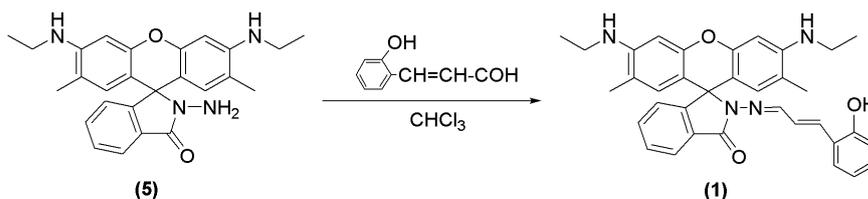
[0074]

[0075] 로다민 6G(3) 2.4 g(5.0 mmol)을 무수 에탄올 60 ml에 분산 시키고 히드라진 모노하이드레이트 6.4 ml(132 mmol)을 가해준 다음 24시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 상온으로 냉각하여 생성된 고체를 여과한 다음, 얻어진 고체 생성물을 에탄올로 여러번 씻어준 후 건조하여 흰색의 로다민 6G 히드라지드(5) 1.84 g(85.8%)을 얻었다.

[0076] 1H NMR (δ ppm; $DMSO-d_6$) : 1.181.21(6H, t), 1.85(6H, s), 3.03-3.13(4H, q), 4.19(2H, s), 4.96-4.98(2H, t), 6.08(2H, s), 6.90(2H, s), 6.90-6.93 (1H, m), 7.43-7.47(2H, m), 7.73-7.76(1H, m)

[0077] MS(m/e) : 428

[0078] 반응 2. 1, 3', 6'-비스(에틸아미노)-2', 7'-디메틸-2-[[3-[2-(히드록시)페닐]-2-프로펜-1-일리딘]아미노]스피로[1H-이소인돌-1', 9'-[9H]크산텐]- 3(2H)-온 합성



[0079]

[0080]

로다민6G 히드라지드(5) 0.2 g(0.47 mmol)을 클로로포름 10 ml에 용해시키고, 2-히드록시나프탈데히드 0.08 g(0.54 mmol)을 첨가한 다음 반응물을 8시간 동안 환류 반응하였다. 반응물을 상온으로 냉각하여 생성된 고체를 여과한 다음, 얻어진 고체 생성물을 20 ml 아세톤에 분산시키고 실온에서 30 분 교반 후 여과하고 건조하여 흰색의 3', 6'-비스(에틸아미노)-2', 7'-디메틸-2-[[3-[2-(히드록시)페닐]-2-프로펜-1-일리딘]아미노]스피로[1H-이소인돌-1', 9'-[9H]크산텐]-3(2H)-온(화합물 1) 0.1 g (38.3 %)을 얻었다.

[0081]

$^1\text{H NMR}$ (δ ppm; DMSO- d_6) : 1.181.20(6H, t), 1.84(6H, s), 3.09-3.15(4H, m), 5.03(2H, s), 4.96-4.98(2H, t), 6.15(2H, s), 6.30(2H, s), 6.70-6.75 (2H, m), 6.80-6.82(1H, d), 6.88-6.91(1H, d), 6.93- 6.95(1H, d), 7.06-7.09(1H, t), 7.43-7.45(1H, dd), 7.48-7.54(2H, m), 7.83-7.85(1H, d), 8.48-8.50(1H, d), 10.01(1H, s)

[0082]

MS(m/e) : 558

[0083]

상기 실시예 1에서 제조된 화합물 1을 이용하여 UV-VIS 및 형광분석을 실시하였다.

[0084]

UV-VIS 스펙트럼은 UV-VIS-NIR 분광광도계(시마즈 社, UV-3101 PC)를, 형광 스펙트럼은 형광측정기기(Perkin Elmer 社, Luminescence Spectrometer LS 50)를 이용하여 측정하였다.

[0085]

도 1에서와 같이 화합물 1의 UV-VIS 스펙트럼은 304 nm 및 352 nm에서 흡수 밴드를 보여주었으며 흡광 계수는 각각 $\lambda_{304\text{nm}}$; 2.81×10^4 , $\lambda_{352\text{nm}}$; $3.18 \times 10^4 \text{ Lmol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ 이었고, 형광스펙트럼은 694 nm에서 아주 약한 형광발광을 나타내었다. 따라서 모든 형광 실험은 여기파장 352 nm에서 측정하였다.

[0086]

아세토나이트릴(CH_3CN)을 용매로 사용하여 Ag^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 의 질산염의 스타용액 ($1 \times 10^{-3} \text{ M}$)과 화학식 1의 로다민 유도체 화합물의 스타용액($1 \times 10^{-4} \text{ M}$)을 준비하였다.

[0087]

실험예 1. 화학식 1의 로다민 유도체와 금속 이온과의 결합에 의한 UV-VIS 측정

[0088]

화합물 1과 금속 이온의 결합 특성을 관찰하기 위하여 아세토나이트릴에 용해된 Ag^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 를 포함하는 양이온의 질산염 용액을 화합물 1에 첨가하여 UV-VIS 스펙트럼을 측정하였다.

[0089]

도 2는 다양한 금속 이온의 첨가에 의한 UV-VIS 측정 결과를 나타낸 그래프로, 아세토나이트릴에 화합물 1 ($1 \times 10^{-5} \text{ M}$)과 Ag^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 를 포함하는 양이온의 질산염 용액($1 \times 10^{-5} \text{ M}$)을 각각을 가해주고 잘 혼합한 다음, 2분 후에 UV-VIS 스펙트럼을 측정하였다.

[0090]

각각의 금속 이온이 첨가되어진 화합물 1의 UV-VIS 스펙트럼은 Cu^{2+} 를 제외한 여러 금속 이온의 첨가에 따른 주목할 만한 UV-VIS 스펙트럼의 변화는 나타나지 않았으며, Cu^{2+} 의 경우 무색의 용액이 옥안으로 식별이 가능한 분홍색으로 변화였고 529 nm에서 강한 흡수밴드가 나타났다. 이는 화학식 1의 로다민 화합물이 Cu^{2+} 와 착물을 형성함으로써 로다민의 스피로락탐 고리의 개방에 의한 것으로, 도 9의 $^1\text{H NMR}$ 분석에 의해서도 확인 할 수 있었다.

[0091]

[0092]

실험예 2. 화학식 1의 로다민 유도체와 금속 이온과의 결합에 의한 형광변화 측정

- [0093] 화합물 1과 금속 이온의 결합 특성을 관찰하기 위하여 아세트나이트릴에 용해된 Ag^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 를 포함하는 양이온의 질산염 용액을 화합물 1에 첨가하여 형광변화를 측정하였다.
- [0094] 도 3은 본 발명의 화합물 1에 다양한 금속 이온을 첨가하였을 때 나타나는 형광 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 아세트나이트릴에 화합물 1 (1×10^{-5} M)과 Ag^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 를 포함하는 양이온의 질산염 용액(1×10^{-5} M) 각각을 가해주고 잘 혼합한 다음, 2분 후에 여기파장 352 nm에서 각 용액의 형광 스펙트럼을 측정하였다.
- [0095] 도 3에 따르면 본 발명의 화합물 1은 Cu^{2+} 를 제외한 여러 금속 이온의 첨가에 따른 주목할 만한 형광 스펙트럼의 변화는 나타나지 않았으며, Cu^{2+} 의 경우 560 nm에서 형광강도가 크게 증가하는 형광변화를 보여주었다. 그러므로 본원 발명의 화합물 1이 Cu^{2+} 에 대하여 선택성이 특히 우수함을 알 수 있었다.
- [0096]
- [0097] 실험예 3. 화학식 1의 로다민 유도체와 Cu^{2+} 의 농도변화에 의한 UV-VIS 및 형광변화 측정
- [0098] 도 4는 화합물 1(1×10^{-5} M)을 아세트나이트릴 용매 하에서 $Cu(NO_3)_2$ 를 0 내지 3 당량으로 농도를 증가 시키면서 각 용액의 UV-VIS 흡광도 변화 및 적정비를 나타낸 그래프이다.
- [0099] 도 4에 따르면 $Cu(NO_3)_2$ 가 0에서 2 당량으로 농도가 증가할 때까지는 529 nm에서 흡광도가 계속해서 증가하였으나, 2.0 당량 이상 첨가한 후 부터는 흡광도의 변화가 거의 없었다.
- [0100] 따라서 Cu^{2+} 의 0 ~ 2 당량의 농도 범위에서는 흡광도에 의한 정량 분석도 가능함을 확인 할 수 있었다.
- [0101] 도 5는 화합물 1(1×10^{-5} M)을 아세트나이트릴 용매 하에서 $Cu(NO_3)_2$ 를 0 내지 3 당량으로 농도를 증가 시키면서 여기파장 352 nm에서 각 용액의 형광 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프이다.
- [0102] 도 5에 따르면 $Cu(NO_3)_2$ 가 0에서 2 당량으로 농도가 증가할 때까지는 560 nm에서 형광강도가 계속해서 증가하였으나, 2 당량 이상 첨가한 후 부터는 형광강도의 변화가 거의 없었다.
- [0103] 따라서 Cu^{2+} 의 일정 농도 범위에서는 형광강도 변화에 의한 정량 분석도 가능함을 확인 할 수 있었다.
- [0104] 실험예 4. 착물 화학양론(complex stoichiometry) 결정을 위한 Job' s Method 분석
- [0105] 도 6은 Job' s Method 분석에 의해 본 발명의 화합물 1과 Cu^{2+} 의 착물 화학양론을 산출한 그래프이다.
- [0106] 아세트나이트릴을 용매로 사용하여 화합물 1과 $Cu(NO_3)_2$ 를 각각 1×10^{-5} M의 농도로 준비한 다음, 화합물 1과 $Cu(NO_3)_2$ 용액을 0:1, 0.1:0.9, 0.2:0.8, 0.3:0.7, 0.4:0.6, 0.5:0.5, 0.6:0.4, 0.7:0.3, 0.8:0.2, 0.9:0.1, 1:0과 같은 부피 비율로 혼합한 다음, 529 nm에서 흡광도를 측정하여 각 형광강도를 plot한 결과 착물 화학양론이 화합물 1 : Cu^{2+} = 1 : 1임을 알 수 있었다.
- [0107]
- [0108] 실험예 5. Cu^{2+} 이 다른 금속 이온과 혼재 시 UV-VIS 및 형광측정 실험
- [0109] 도 7 및 도 8은 Cu^{2+} 이 다른 금속 이온과 혼재되어 있을 때 본 발명의 화합물 1을 사용한 Cu^{2+} 의 선택적 검출을 나타내는 그래프이다.
- [0110] 아세트나이트릴에 Cu^{2+} (2×10^{-5} M)과 Ag^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 의 금속 이온(1×10^{-4} M)을 각각 가해주고 충분히 혼합한 다음, 화합물 1(1×10^{-5} M)을 첨가하고 2분 후 혼합 금속 이온 용액의 UV-VIS 및 여기파장 352 nm에서 형광 스펙트럼을 측정한 후, 529 nm에서의 흡광도와 발광파장 560 nm에서의 형광강도를 각각

나타내었다.

[0111] 도 7 및 8에서 보여주는 것과 같이 Cu^{2+} 이 다른 금속 이온과 혼재 할 경우, Ag^+ , K^+ , Co^{2+} 및 Ni^{2+} 의 경우 금속 이온 간의 간섭에 의한 약간의 흡광도 및 형광강도의 감소가 나타났으나, Cu^{2+} 만 존재하는 경우와 비교하여 흡광도 및 형광강도에 큰 변화가 없음을 확인 할 수 있었다.

[0112] 따라서 본 발명의 화합물 1을 사용하여 Cu^{2+} 이 다른 금속 이온과 혼재 할 경우에도 Cu^{2+} 을 선택적으로 검출 할 수 있음을 알 수 있었다.

[0113] 실험예 6. Cu^{2+} 첨가에 따른 화합물 1의 ^1H NMR 스펙트럼 변화 실험

[0114] 도 9는 CD_3CN 용매 하에서 Cu^{2+} 첨가 (0 ~ 1 당량)에 따른 화합물 1의 ^1H NMR 스펙트럼의 변화를 분석하였으며, Cu^{2+} 의 양이 a) 0 당량, b) 0.2 당량, c) 0.5 당량, d) 1.0 당량으로 증가되면서 화합물 1이 Cu^{2+} 와의 착물 형성에 의한 전자밀도의 감소로 Ha, Hb 및 Hc의 피크가 브로드하게 변하는 과정을 확인함으로써 로다민의 스피로락탐 고리가 개방됨을 알 수 있었다.

[0115] 실험예 7. 화합물 1과 Cu^{2+} 의 사용 용매에 따른 UV-VIS 및 형광변화 측정

[0116] 도 10, 11, 12 및 13은 본 발명의 화합물 1에 Cu^{2+} 첨가 시 사용 용매의 영향을 실험하기 위하여 아세트나이트릴:H₂O=9:1 용매를 사용하여 UV-VIS 및 형광 스펙트럼을 측정하였다.

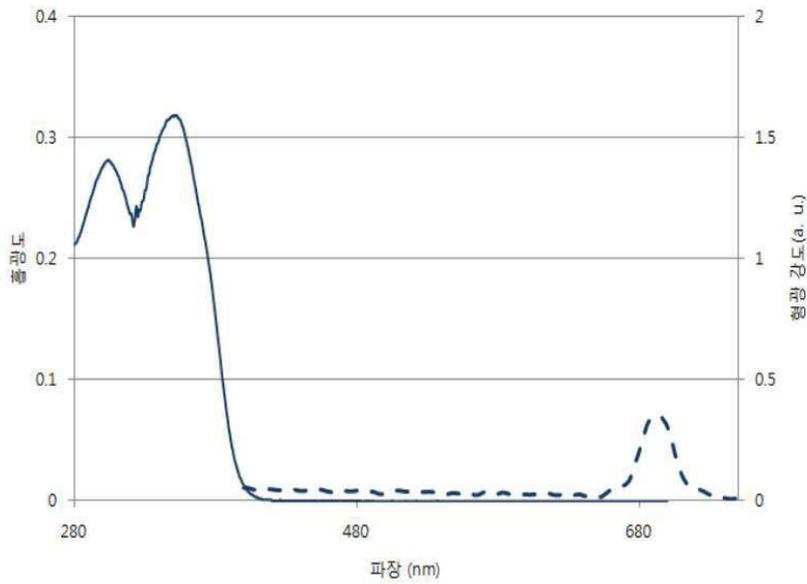
[0117] 도 10 및 11은 화합물 1(1×10^{-5} M)과 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1×10^{-5} M)의 UV-VIS 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프로서, 아세트나이트릴과 물의 혼합용매를 사용하였을 때 Cu^{2+} 의 경우 다른 금속 이온 보다는 529 nm에서 높은 흡광이 나타났으나, 아세트나이트릴을 용매로 사용한 경우와 비교 했을 때 흡광도는 상당히 약하게 나타났다.

[0118] 도 12 및 13은 화합물 1(1×10^{-5} M)과 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1×10^{-5} M)의 형광 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프로서, 아세트나이트릴과 물의 혼합용매를 사용하였을 때 Cu^{2+} 의 경우 다른 금속 이온 보다는 560 nm에서 높은 형광강도가 나타났으나, 아세트나이트릴을 용매로 사용한 경우와 비교 했을 때 흡광도는 상당히 약하게 나타났다.

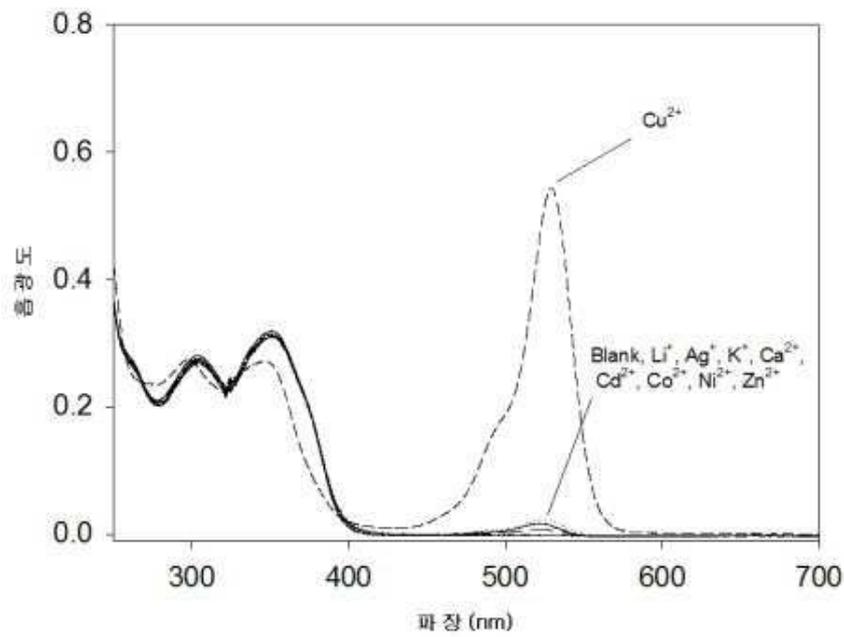
[0119] 따라서 본 발명의 화학식 1의 로다민 유도체는 Cu^{2+} 의 검출을 위한 형광화학센서로 아세트나이트릴 용매 하에서 유용하게 사용 될 수 있을 것이다.

도면

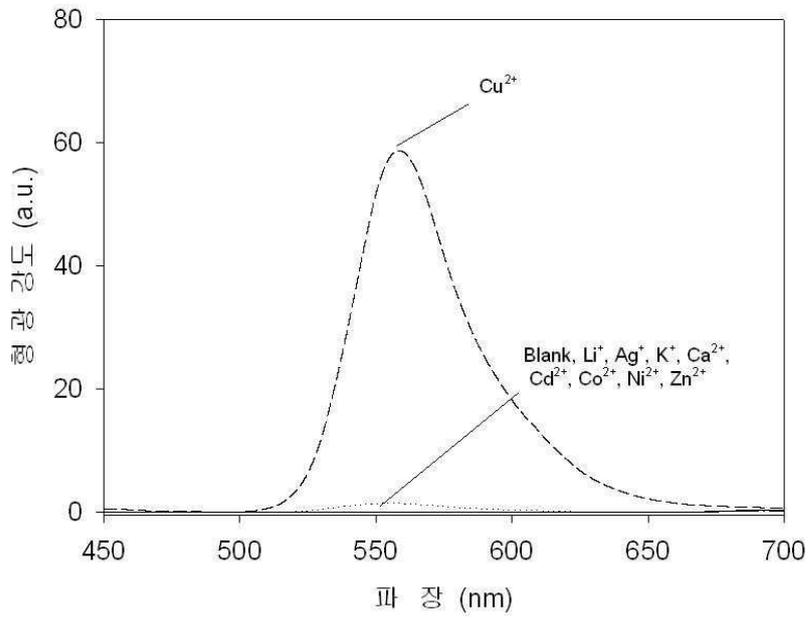
도면1



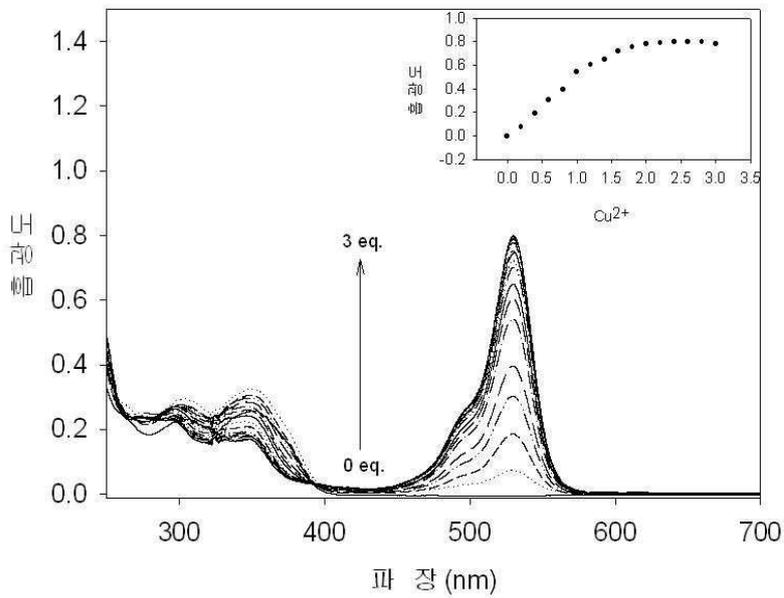
도면2



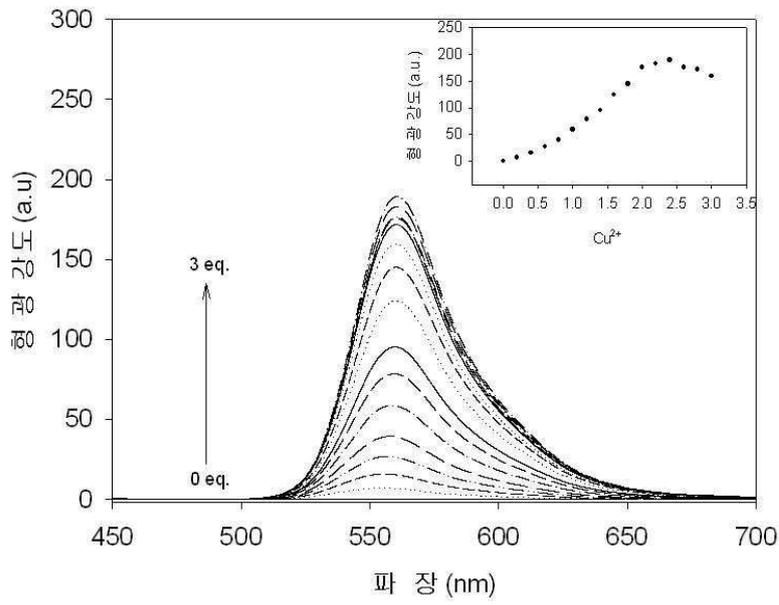
도면3



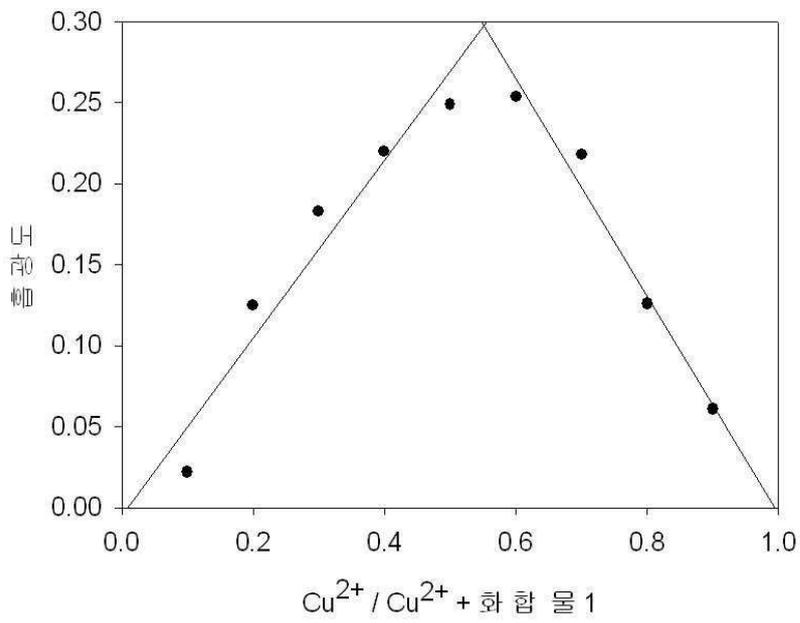
도면4



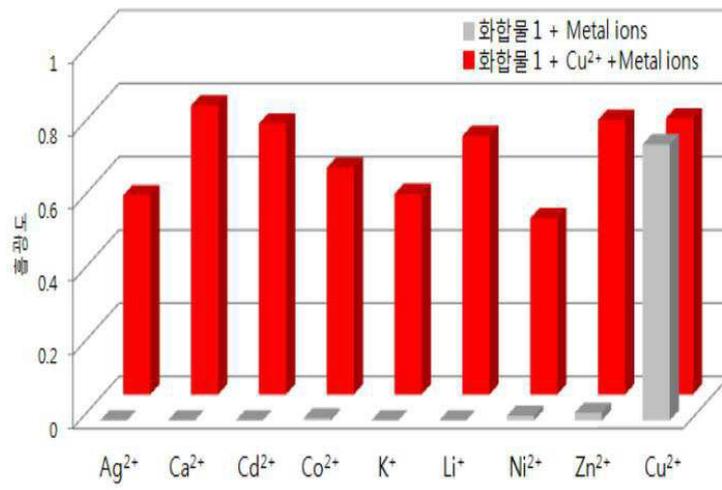
도면5



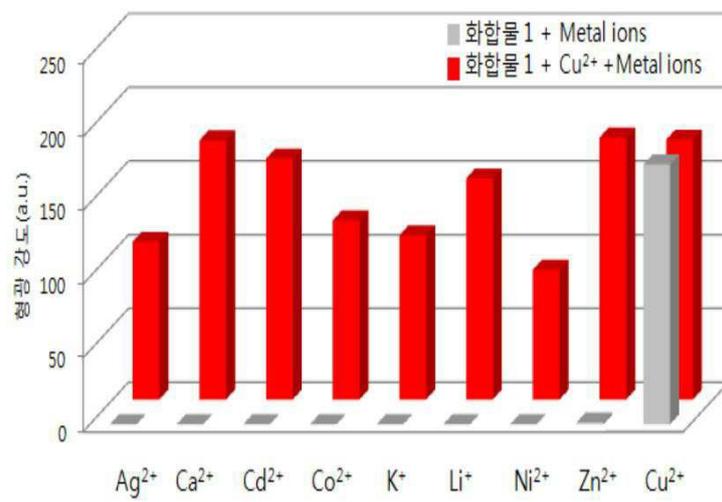
도면6



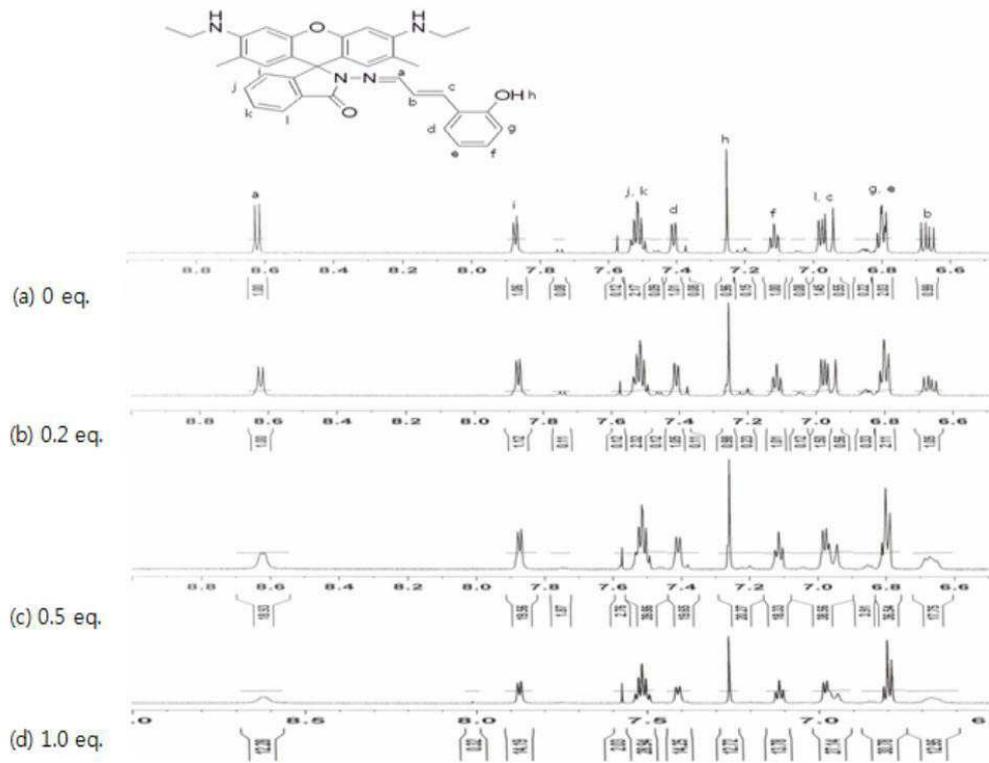
도면7



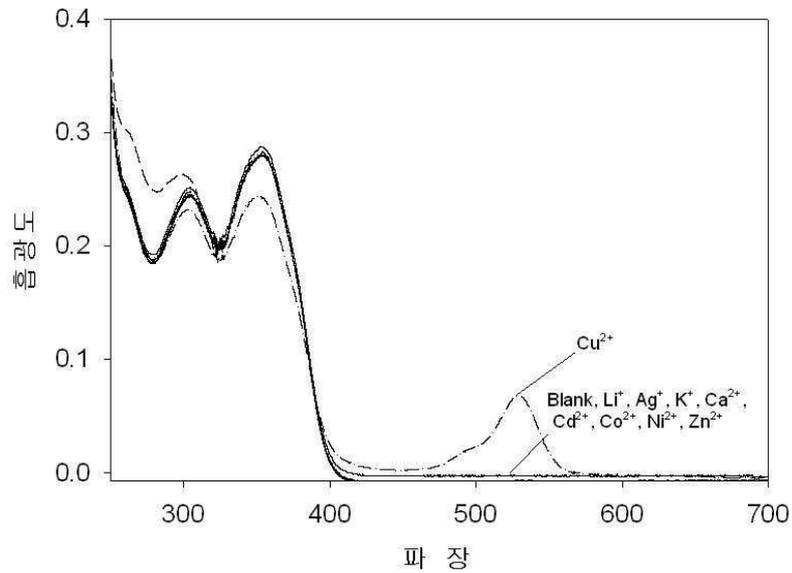
도면8



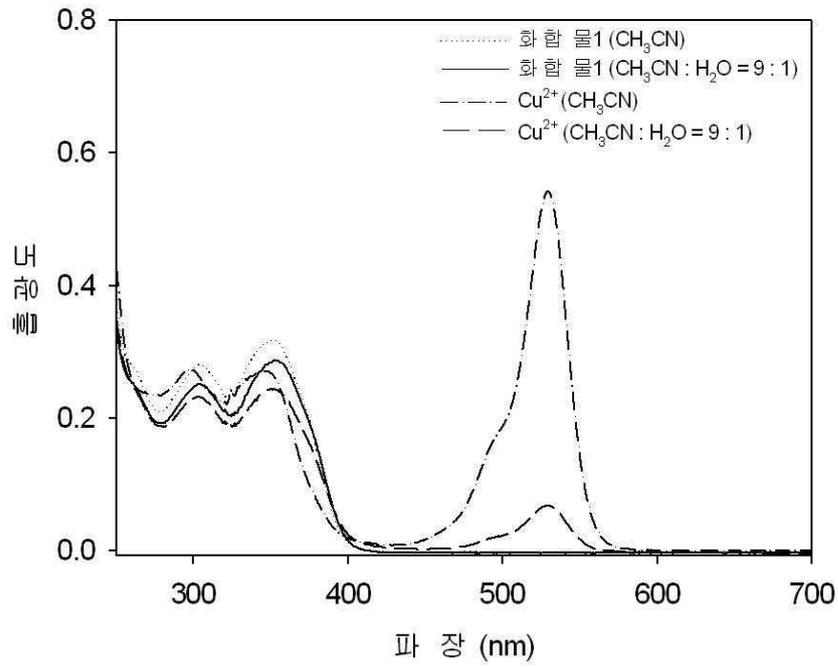
도면9



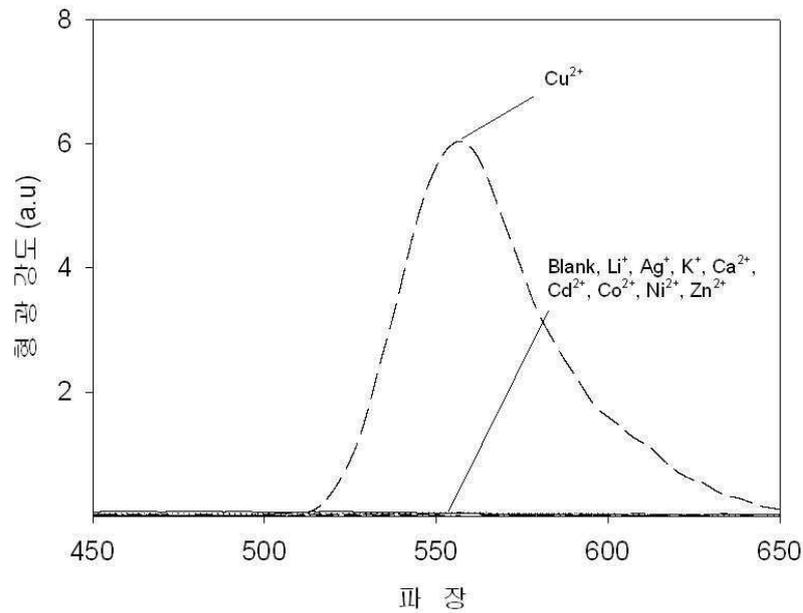
도면10



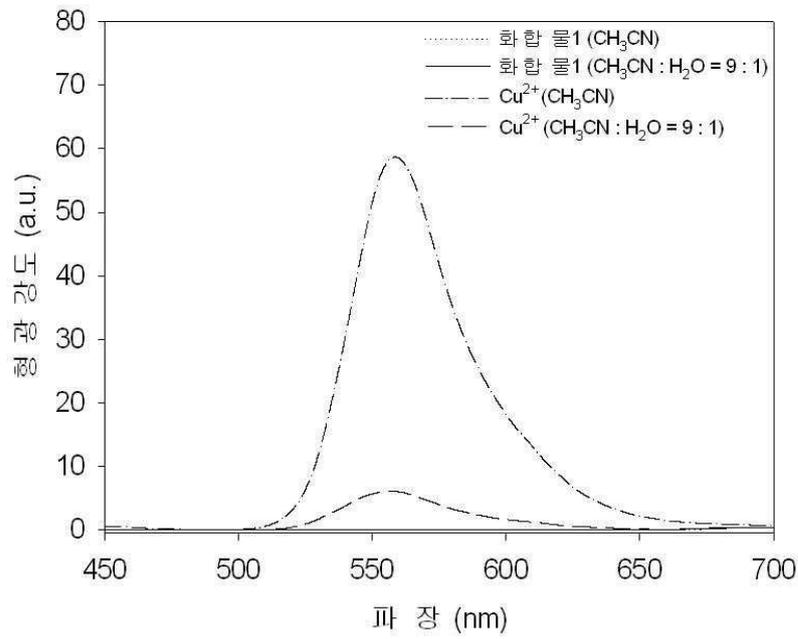
도면11



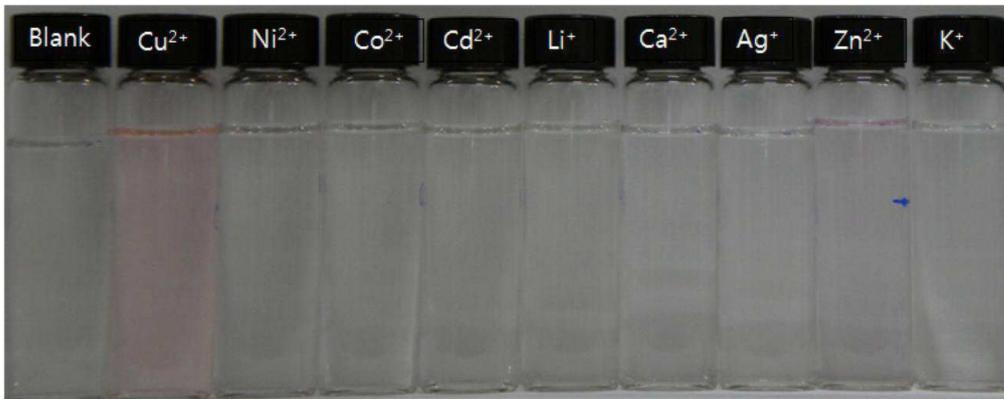
도면12



도면13



도면14



도면15

