



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월17일
 (11) 등록번호 10-1440547
 (24) 등록일자 2014년09월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 G01N 33/20 (2006.01) C07C 15/28 (2006.01)
 G01N 21/76 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2013-0056765
 (22) 출원일자 2013년05월20일
 심사청구일자 2013년05월20일
 (56) 선행기술조사문헌
 Supramolecular Chemistry, 14(4), 367-372;
 2002
 US20030082663 A1
 KR1020100028930 A
 KR1020120085003 A

(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)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 3 항

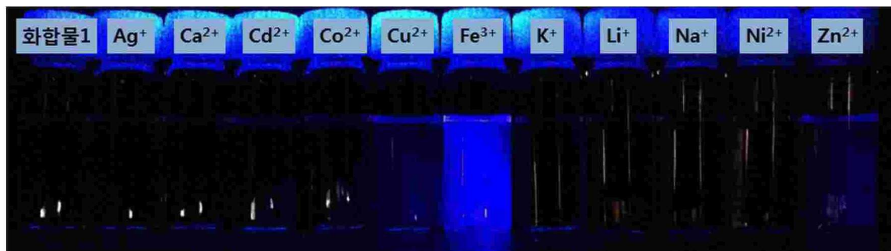
심사관 : 김민석

(54) 발명의 명칭 금속 이온 검출용 신규한 안트라센 유도체 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 선택적 금속 이온의 검출 방법

(57) 요약

본 발명은 금속 이온에 선택성을 갖는 신규한 안트라센 유도체를 제공하였다. 또한, Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺ 이온과 착물을 형성했을 때 현저한 형광 변화를 보였기 때문에, Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺ 이온을 검출하기 위한 고감도 형광센서로 이용할 수 있으며, 특히 Fe³⁺에 대해 형광강도가 현저하게 증가하는 것을 보였기 때문에, 여러 가지 금속 이온이 혼재하는 경우에도 Fe³⁺의 존재를 신속하고 정확하게 검출할 수 있어 더욱 유용하다.

대표도 - 도18



(72) 발명자

신종일

대전광역시 유성구 배울2로 61, 1014-203 (관평동, 대덕테크노밸리10단지아파트)

박수열

대전광역시 유성구 지족로 362, 303-601 (지족동, 반석마을아파트)

안경룡

대전광역시 유성구 가정로 141, 한국화학연구원 기숙사 창조관 306 (장동)

이상오

전라남도 목포시 산정로 217 (용당동)

고선덕

대전광역시 동구 성동로 74, 102-1402 (자양동, 동아아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

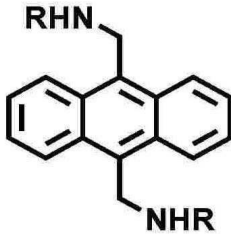
과제고유번호	S2060111
부처명	중소기업청
연구사업명	산연 공동기술개발 지원사업
연구과제명	산업 보안용 고내열성 Green 유기형광재료 개발
기 여 율	1/1
주관기관	한국화학연구원
연구기간	2012.06.25 ~ 2013.06.24

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 안트라센 유도체 화합물을 이용하여 형광분석을 통한 Fe^{3+} , Zn^{2+} 및 Cu^{2+} 이온 검출방법.

[화학식 1]



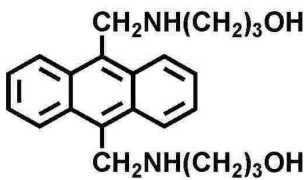
[상기 화학식 1에서 R은 (C₁-C₁₀)하이드록시알킬기 및 (C₁-C₁₀)히드록시알콕시알킬기에서 선택된다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

하기 화학식 2로 표시되는 안트라센 유도체 화합물을 이용하여 형광분석을 통한 Fe^{3+} , Zn^{2+} 및 Cu^{2+} 이온 검출방법.

[화학식 2]



청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 안트라센 유도체 화합물이 Fe^{3+} , Zn^{2+} 및 Cu^{2+} 와 반응하여 형광변화에 의한 Fe^{3+} , Zn^{2+} 및 Cu^{2+} 이온 검출방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 금속 이온 검출용 신규한 안트라센 유도체, 이의 제조 방법 및 이를 이용한 금속 이온의 검출 방법에 관한 것으로서, 보다 상세하게, 금속 이온 선택성을 갖는 안트라센 유도체가 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺ 이온과 착물을 형성 할 때 나타나는 형광변화를 이용하여 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺ 이온을 검출하는 방법 및 이를 이용한 형광센서에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 금속 이온 중 철, 아연 및 구리는 화학적, 생물학적, 환경적인 과정에 중요한 역할을 하며 특히, 생명유지에 상당히 중요한 원소들로 알려져 있다.

[0003] 따라서 화학, 생물학, 의학 및 환경 분야에 적용이 가능한 금속 이온의 검출 방법이 많은 주목을 받고 있으며, 특정 이온의 선택적 검출을 위한 화합물 및 광화학적 화학센서의 발명에 관한 많은 연구가 이루어지고 있다. 중금속의 분석에는 유도결합 플라즈마 질량분석(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS), 원자 흡광 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.

[0004] 대한민국 공개특허 제2010-0028930호와 같이, 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, 10⁻⁹M 정도 미량의 금속 이온도 검출이 가능하며, 금속 이온이 형광체와 착물을 형성함으로써 나타나는 형광과장 및 형광강도의 변화를 통하여 금속 이온의 분석을 신속하고 정확하게 수행할 수 있는 장점이 있다.

[0005] 철 이온(Fe³⁺), 아연 이온(Zn²⁺) 및 구리 이온(Cu²⁺)의 검출이 가능한 화합물로 로다민, 플루오레세인, 보론디피로메틴, 칼세인, 펜 그린, 안트라센, 벤즈옥사졸, 벤조티아졸, 트리페닐아민 등의 화합물이 알려져 있다. 그러나 이들 이온의 존재 하에서 형광과장 및 형광강도가 신속하고 뚜렷하게 변하며, 다른 금속 이온이 혼재한 경우에 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺의 분석을 효과적으로 검출할 수 있는 화합물의 개발에 대한 필요성이 요구되어지고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 공보 2010-0028930

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 금속 이온에 선택성을 갖는 신규한 안트라센 유도체를 제공하고자 한다.

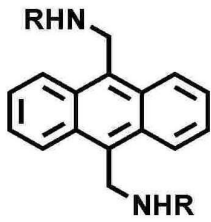
[0008] 본 발명은 신규한 안트라센 유도체를 이용하여 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺ 이온을 검출하는 방법을 제공하고자 한다.

[0009] 본 발명은 신규한 안트라센 유도체를 이용하여 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺ 이온을 검출하는 형광센서를 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 금속 이온에 선택성을 갖는 하기 화학식 1로 표시되는 안트라센 유도체 화합물을 제공한다.

[0011] [화학식 1]



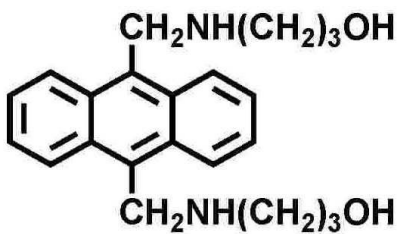
[0012]

[0013] [상기 화학식 1에서 R은 (C₁-C₁₀)하이드록시알킬기, (C₁-C₁₀)히드록시알콕시알킬기, (C₂-C₁₀)알킬기, (C₆-C₂₀)아릴 (C₁-C₁₀)알킬, (C₁-C₁₀)알킬피리딜기 또는 (C₁-C₁₀)알킬이미다졸릴기에서 선택된다.]

[0014] 본 발명에 기재된 「알킬」 및 「알콕시」 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함한다. 또한 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 구체적인 예로 페닐, 나프틸, 비페닐, 안트릴, 인데닐, 플루오레닐 등을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다.

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 화학식 1이 하기 화학식 2로 표시되는 안트라센 유도체 화합물일 수 있다.

[0016] [화학식 2]

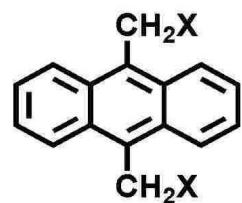


[0017]

[0018] 본 발명의 치환된 안트라센 유도체가 질소작용기인 아민을 가지는 경우 특정 금속 이온에 대해 상대적으로 강한 전자 공여체 역할을 하기 때문에 더욱 좋다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물과 화학식 4로 표시되는 화합물은 반응시켜 하기 화학식 1로 표시되는 안트라센 유도체 화합물 제조방법을 제공한다.

[0020] [화학식 3]



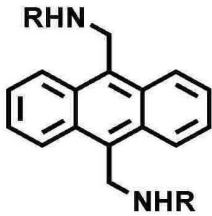
[0021]

[0022] [화학식 4]



[0023]

[0024] [화학식 1]



[0025]

[0026] [상기 화학식 3에 있어서 ,

[0027] X는 할로겐이며;

[0028] 화학식 4 및 1에 있어서,

[0029] R은 (C₁-C₁₀)하이드록시알킬기, (C₁-C₁₀)히드록시알콕시알킬기, (C₂-C₁₀)알킬기, (C₆-C₂₀)아릴(C₁-C₁₀)알킬, (C₁-C₁₀)알킬피리딜기 또는 (C₁-C₁₀)알킬이미다졸릴기에서 선택된다.]

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따라 상기 화학식 1로 표시되는 안트라센 유도체 화합물을 이용하여 금속 이온을 검출하는 방법을 제공한다. 더 구체적으로, 상기 금속 이온은 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺ 이온일 수 있다.

[0031] 더욱 구체적으로, 상기 화학식 2로 표시되는 안트라센 유도체 화합물을 이용하여 금속 이온을 검출하는 방법을 제공한다. 더 구체적으로, 상기 금속 이온은 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺ 이온일 수 있다. 더욱 바람직하게, 화학식 2로 표시되는 안트라센 유도체 화합물과 Fe³⁺에 더욱 향상된 형광변화를 확인 할 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따라 신규한 안트라센 유도체 화합물과 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺과 반응하여 착물을 형성할 때 형광변화를 가지는 것을 특징 으로 하여 금속 이온을 검출하는 방법을 제공할 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따라 금속 이온의 검출은 아세트나이트릴, 알코올, 물 또는 이들의 혼합 용매에서 이루어지는 것을 특징으로 하여 금속 이온을 검출하는 방법을 제공할 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따라 신규한 안트라센 유도체를 이용하여 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺ 이온을 검출하는 형광센서를 제공할 수 있다.

발명의 효과

[0035] 본 발명은 금속 이온에 선택성을 갖는 신규한 안트라센 유도체를 제공하였다. 또한, Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺이온과 착물을 형성했을 때 현저한 형광 변화를 보였기 때문에, Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺ 이온을 검출하기 위한 고감도 형광센서로 이용할 수 있으며, 특히 Fe³⁺에 대해 형광강도가 현저하게 증가하는 것을 보였기 때문에, 여러 가지 금속 이온이 혼재하는 경우에도 Fe³⁺의 존재를 신속하고 정확하게 검출할 수 있어 더욱 유용하다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도면 1은 본 발명의 화합물 1의 UV-VIS 및 형광 스펙트럼을 나타내었다.
 도면 2는 본 발명의 화합물 1에 여러 금속 이온을 첨가하였을 때의 UV-VIS 스펙트럼을 나타내었다.
 도면 3 및 4는 본 발명의 화합물 1에 여러 금속 이온을 첨가하였을 때의 형광 스펙트럼을 나타내었다.
 도면 5, 6 및 7은 본 발명의 화합물 1의 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺ 첨가에 따른 형광변화 및 적정비를 나타낸 그래프이다.
 도면 8, 9 및 10은 본 발명의 화합물 1의 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺대한 Job's plot을 나타낸 그래프이다.
 도면 11, 12 및 13은 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺가 다른 금속 이온이 혼재할 경우 본 발명의 화합물 1의 Fe³⁺ 선택성을

나타낸 그래프이다.

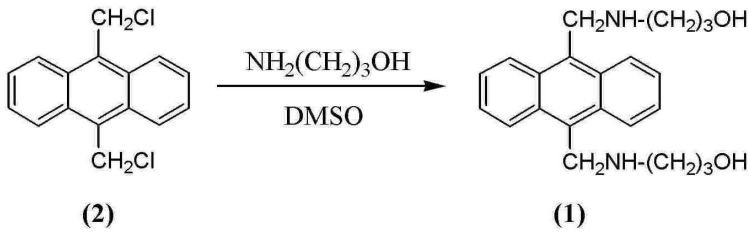
도면 14, 15 및 16은 본 발명의 화합물 1에 Fe^{3+} , Zn^{2+} 및 Cu^{2+} 첨가 시 사용 용매의 영향을 나타낸 형광 스펙트럼이다.

도면 17 및 18은 본 발명의 화합물 1에 여러 금속 이온을 첨가하였을 때 아세트나이트릴 용매 하에서의 UV-VIS 및 형광변화를 나타내었다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 본 발명의 신규한 안트라센 유도체 제조방법은 유기용매에 아미노알코올계 화합물을 용해하고, 할로젠으로 치환된 안트라센 유도체를 첨가한 다음, 혼합물을 6 시간 내지 12 시간 반응 시켰다. 반응 완료 후 H_2O 를 첨가한 다음 유기 용매로 생성물을 추출하고 용매를 감압 증류하였다. 그 후 얻어진 생성물에 아세톤을 적당량 가해주고 실온에서 교반 후, 여과하고 소량의 유기용매로 씻어준 다음 건조하여 연한 노란색의 신규한 안트라센 유도체 화합물을 얻을 수 있었다.
- [0038] 본 발명의 제조방법에서 사용되는 용매는 통상의 유기용매이면 모두 가능하나, 디클로로메탄(DCM), 디클로로에탄(DCE), 디메틸설폭사이드(DMSO), 톨루엔(Toluene), 아세트나이트릴(MeCN), 니트로메탄(Nitromethane), 테트라하이드로퓨란(THF), *N,N*-디메틸포름아마이드 (DMF), *N,N*-디메틸아세트아마이드(DMA), 아세톤(Acetone), 벤젠(Benzene), 1,4-디옥산(1,4-dioxane) 및 초산(AcOH)으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0039] 본 발명의 제조방법에서 아미노계 알코올 화합물은 할로젠으로 치환된 안트라센 유도체 1몰을 기준으로 4 내지 6 몰을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0040] 본 발명의 제조방법에서 반응온도는 15°C 내지 30°C에서 수행하는 것이 바람직하다.
- [0041] 상기에서 제조 한 신규한 안트라센 유도체 화합물을 용매에 용해시킨다. 용매로는 당 업계에 알려진 통상적인 용매를 사용할 수 있으며, 사용 가능한 용매의 예로는 톨루엔(Toluene), 아세트나이트릴(MeCN), 니트로메탄(Nitromethane), 테트라하이드로퓨란(THF), 알코올, 물 또는 이들의 혼합 용매일 수 있다. 바람직하게는 아세트나이트릴 또는 아세트나이트릴과 물의 혼합된 용매 일 수 있다.
- [0042] 상기에서 제조 한 신규한 안트라센 유도체 화합물의 농도를 제한할 필요는 없으나 $10^{-9}M$ 정도의 낮은 농도에서도 형광기기를 사용하여 분석이 가능하므로 제조 된 화합물은 적용 용도에 따라 농도를 다양하게 변화 시킬 수 있다.
- [0043] 이상에서 설명한바와 같은 방법으로 적절한 용매에 용해된 신규한 안트라센 유도체 화합물은 Fe^{3+} , Zn^{2+} 및 Cu^{2+} 이 포함된 용액 내에서 Fe^{3+} , Zn^{2+} 및 Cu^{2+} 과 착물을 형성했을 때 형광강도의 변화를 보였으며, 특히 Fe^{3+} 에 대해 형광강도가 현저하게 증가하였을 뿐만 아니라, 여러 가지 금속 이온이 혼재하는 경우에도 Fe^{3+} 의 존재를 신속하고 정확하게 검출 할 수 있었다.
- [0044] 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 해석 되어져서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.

[0045] [합성예1] 3,3' -[9,10-안트라센디일비스(메틸렌이미노)]비스-1-프로판올 합성



[0046]

[0047] 3-아미노-1-프로판올 1.28g (17 mmol)을 아르곤 분위기하에서 무수 디메틸설폭사이드 30 ml에 용해시키고 9, 10-비스(클로로메틸)안트라센(2) 0.90 g (3.3 mmol)을 20 - 25°C에서 1시간에 걸쳐서 천천히 가해준 다음, 반응물을 실온에서 6시간 교반하였다. 그런 다음, 반응물에 H₂O 70 ml를 가해주고 10분 교반 후, 디클로로메탄으로 생성물을 추출하고 용매를 감압 증류하였다.

[0048] 얻어진 생성물에 아세톤을 적당량 가하고 실온에서 30분 교반 후, 여과하고 소량의 아세톤으로 씻어준 다음 건조하여 연한 노란색의 3,3' -[9,10-안트라센디일비스(메틸렌이미노)]비스-1-프로판올(화합물 1) 0.65 g(56 %)을 얻었다. 제조된 화합물을 ¹H NMR 과 질량스펙트럼으로 분석 할 수 있었다.

[0049] ¹H NMR(δ ppm; DMSO-d₆) : 1.63(4H, qt), 2.83(4H, t), 3.47(4H, t), 4.58(4H, s), 7.53(4H, dd), 8.41 (4H, dd)

[0050] MS(m/e) : 352

[0051] 상기 합성예1에서 제조된 화합물 1을 이용하여 UV-VIS 및 형광분석을 실시하였다.

[0052] 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.

[0053] 도 1에서와 같이 화합물 1의 UV-VIS 스펙트럼은 354 nm, 373 nm 및 394 nm에서 흡수 밴드를 보여주었으며 흡광 계수는 각각 λ_{354nm} ; 6.20x10³, λ_{373nm} ; 1.02x10⁴, λ_{394nm} ; 1.00x10⁴ Lmol⁻¹cm⁻¹이었고, 형광스펙트럼은 403 nm, 419 nm 및 443 nm에서 아주 약한 형광발광을 나타내었다. 따라서 모든 형광 실험은 여기파장 373 nm에서 측정하였다.

[0054] 아세트나이트릴(CH₃CN)을 용매로 사용하여 Na⁺, Ag⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺의 질산염의 스타용액(1 x 10⁻³ M)과 안트라센 유도체(1)의 스타용액(1 x 10⁻⁴ M)을 준비하였다.

[0055] [실시예1] 안트라센 유도체(1)와 금속 이온과의 결합에 의한 UV-VIS 측정

[0056] 화합물 1과 금속 이온의 결합 특성을 관찰하기 위하여 아세트나이트릴에 용해된 Na⁺, Ag⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺를 포함하는 양이온의 질산염 용액을 화합물 1에 첨가하여 UV-VIS 스펙트럼을 측정하였다.

[0057] 도 2는 다양한 금속 이온의 첨가에 의한 UV-VIS 측정 결과를 나타낸 그래프로, 아세트나이트릴에 화합물 1 (1 x 10⁻⁵ M)과 Na⁺, Ag⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺를 포함하는 양이온의 질산염 용액 (1 x 10⁻⁵ M) 각각을 가해주고 잘 혼합한 다음, 2분 후에 UV-VIS 스펙트럼을 측정하였다.

[0058] 각각의 금속 이온이 첨가되어진 화합물 1의 UV-VIS 스펙트럼은 354 nm, 373 nm 및 394 nm에서 흡수 밴드를 보여주었으며, 금속 이온의 첨가에 따른 주목할 만한 흡수스펙트럼의 변화는 나타나지 않았다.

[0059] [실시예2] 안트라센 유도체(1)와 금속 이온의 결합에 의한 형광변화 측정

[0060] 안트라센 유도체(1)와 금속이온의 결합 특성을 관찰하기 위하여 아세트나이트릴에 용해된 Na⁺, Ag⁺, K⁺, Li⁺,

Ca²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺를 포함하는 양이온의 질산염 용액을 화합물 1에 첨가하여 형광변화를 측정하였다.

[0061] 도 3은 본 발명의 제조된 화합물 1(1 당량)에 다양한 금속 이온(1 당량)을 첨가하였을 때 나타나는 형광 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 아세트나이트릴에 화합물 1 (1×10^{-5} M)과 Na⁺, Ag⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺를 포함하는 양이온의 질산염 용액(1×10^{-5} M) 각각을 가해주고 잘 혼합한 다음, 2분 후에 여기파장 373 nm에서 각 용액의 형광 스펙트럼을 측정하였다. 도 3에 따르면 본 발명의 제조된 화합물 1은 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺과 착물을 형성했을 때 형광변화를 보였고, 특히 Fe³⁺에 대해 398 nm, 421 nm 및 444 nm에서 형광강도가 크게 증가하였으며, Fe³⁺의 형광강도는 Zn²⁺보다 2.3배, Cu²⁺보다 2.9배 증가함을 보여주었다. 그러므로 본원 발명의 화합물 1이 Fe³⁺에 대하여 선택성이 특히 우수함을 알 수 있었다.

[0062] 도 4는 본 발명의 화합물 1(1 당량)에 다양한 금속 이온(2 당량)을 첨가하였을 때 나타나는 형광 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프로, 아세트나이트릴에 화합물 1 (1×10^{-5} M)과 Na⁺, Ag⁺, K⁺, Li⁺, Ca²⁺, Cd²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺를 포함하는 양이온의 질산염 용액(2×10^{-5} M) 각각을 가해주고 2분 동안 잘 혼합한 다음, 여기 파장 373 nm에서 각 용액의 형광 스펙트럼을 측정하였다. 도 4에 따르면 화합물 1과 금속이온을 1:2로 혼합한 경우에는 도 3의 화합물 1과 금속이온을 1:1로 혼합하였을 때와 같이 화합물 1이 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺과 착물을 형성했을 때 형광변화를 보였고, 특히 Fe³⁺ 및 Zn²⁺에 대해 398 nm, 421 nm 및 444 nm에서 형광강도가 크게 증가함을 보여주었다. 그러므로 본원 발명의 화합물 1과 금속이온을 1:2로 혼합한 경우에는 Fe³⁺ 및 Zn²⁺에 대하여 선택성이 특히 우수함을 알 수 있었다.

[0063] [실시예3] 안트라센 유도체(1)와 Fe³⁺, Zn²⁺ 및 Cu²⁺의 농도변화에 의한 형광변화 측정

[0064] 도 5는 화합물 1(1×10^{-5} M)을 아세트나이트릴 용매 하에서 Fe(NO₃)₃를 0.1 내지 4.0 당량으로 농도를 증가시키면서 여기파장 373 nm에서 각 용액의 형광 스펙트럼 및 발광파장 421 nm에서의 형광강도를 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 도 5에 따르면 Fe(NO₃)₂가 0.1에서 1.0 당량으로 농도가 증가할 때 까지는 398 nm, 421 nm 및 444 nm에서 형광강도가 계속해서 증가하였으나, 1.0 당량 이상 첨가한 후 부터는 형광강도의 변화가 거의 없었다. 따라서 Fe³⁺의 일정 농도 범위 내에서는 정량 분석도 가능함을 확인 할 수 있었다.

[0065] 도 6은 화합물 1(1×10^{-5} M)을 아세트나이트릴 용매 하에서 Zn(NO₃)₂를 0.1 내지 4.0 당량으로 농도를 증가시키면서 여기파장 373 nm에서 각 용액의 형광 스펙트럼 측정 및 발광파장 421 nm에서의 형광강도를 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 도 6에 따르면 Zn(NO₃)₂가 0.1에서 2.0 당량으로 농도가 증가할 때 까지는 398 nm, 421 nm 및 444 nm에서 형광강도가 계속해서 증가하였으나, 2.0 당량 이상 첨가한 후 부터는 형광강도의 변화가 거의 없었다. 따라서 Zn²⁺의 일정 농도 범위 내에서는 정량 분석도 가능함을 확인 할 수 있었다.

[0066] 도 7은 화합물 1(1×10^{-5} M)을 아세트나이트릴 용매 하에서 Cu(NO₃)₂를 0.1 내지 4.0 당량으로 농도를 증가시키면서 여기파장 373 nm에서 각 용액의 형광 스펙트럼 측정 및 발광파장 421 nm에서의 형광강도를 측정 결과를 나타낸 그래프이다. 도 7에 따르면 Cu(NO₃)₂가 0.1에서 1.0 당량으로 농도가 증가할 때 까지는 398 nm, 421 nm 및 444 nm에서 형광강도가 계속해서 증가하였으나, 1.0 당량 이상 첨가한 후 부터는 형광강도의 변화가 거의 없었다. 따라서 Cu²⁺의 일정 농도 범위 내에서는 정량 분석도 가능함을 확인 할 수 있었다.

[0067] [실시예4] 착물 화학양론(complex stoichiometry) 결정을 위한 Job's Method 분석

[0068] 아세트나이트릴을 용매로 사용하여 화합물 1과 Fe(NO₃)₃, Zn(NO₃)₂ 및 Cu(NO₃)₂를 각각 1×10^{-4} M의 농도로 준비하고, 화합물 1과 금속 이온 용액을 0.5:9.5, 1:9, 1.5:8.5, 2:8, 2.5:7.5, 3:7, 3.5:6.5, 4:6, 4.5:5.5, 5:5, 5.5:4.5, 6:4, 6.5:3.5, 7:3, 7.5:2.5, 8:2, 8.5:1.5, 9:1, 9.5:0.5와 같은 부피 비율로 혼합한 다음, 여기파장 373 nm에서 조사하고 발광파장 421 nm에서의 형광강도를 측정하여 각 부피 비율에서의 형광변화를 plot하여

화합물 1과 각각의 금속 이온의 착물 화학양론을 Job's Method 분석에 의해 산출하였다.

- [0069] 도 8은 화합물 1 과 Fe^{3+} 의 착물 화학양론을 산출한 그래프로서, 각 부피 비율에서의 형광강도를 plot한 결과 착물 화학양론이 화합물 1 : Fe^{3+} = 1 : 1임을 알 수 있었다.
- [0070] 도 9는 화합물 1과 Zn^{2+} 의 착물 화학양론을 산출한 그래프로서, 각 부피 비율에서의 형광강도를 plot한 결과 착물 화학양론이 화합물 1 : Zn^{2+} = 1 : 2임을 알 수 있었다.
- [0071] 도 10은 화합물 1과 Cu^{2+} 의 착물 화학양론을 산출한 그래프로서, 각 부피 비율에서의 형광강도를 plot한 결과 착물 화학양론이 화합물 1 : Cu^{2+} = 1 : 1임을 알 수 있었다.
- [0072] [실시예5] Fe^{3+} , Zn^{2+} 및 Cu^{2+} 이 다른 금속 이온과 혼재 시 형광측정 실험
- [0073] 도 11은 Fe^{3+} 이 다른 금속 이온과 혼재되어 있을 때 본 발명의 화합물 1을 사용한 Fe^{3+} 의 선택적 검출을 나타내는 그래프이다.
- [0074] 아세트나이트릴에 같은 농도(1×10^{-5} M)로 Fe^{3+} 과 Na^+ , Ag^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} 의 금속 이온을 각각 가해주고 충분히 혼합한 다음, 제조 된 화합물 1을 첨가하고 2분 후 여기파장 373 nm에서 조사하고 발광파장 421 nm에서의 혼합 금속 이온 용액의 형광강도를 측정하였다. 도 11에서 보여주는 것과 같이 Fe^{3+} 이 다른 금속 이온과 혼재 할 경우에도 Fe^{3+} 만 존재하는 경우와 비교하여 형광강도의 변화가 없음을 확인 할 수 있었으며, 따라서 본 발명의 제조 된 안트라센 유도체(1)를 사용하여 Fe^{3+} 이 다른 금속 이온과 혼재 할 경우에도 Fe^{3+} 을 선택적으로 검출 할 수 있음을 알 수 있었다.
- [0075] 도 12는 Zn^{2+} 이 다른 금속 이온과 혼재되어 있을 때를 나타내는 그래프이다.
- [0076] 아세트나이트릴에 같은 농도(1×10^{-5} M)로 Zn^{2+} 과 Na^+ , Ag^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} 의 금속 이온을 각각 가해주고 충분히 혼합한 다음, 화합물 1을 첨가하고 2분 후 여기파장 373 nm에서 조사하고 발광파장 421 nm에서의 혼합 금속 이온 용액의 형광강도를 측정하였다. 도 12에서 보여주는 것과 같이 Zn^{2+} 이 Fe^{3+} 과 혼재 하는 경우 Fe^{3+} 의 영향으로 형광강도 세기가 크게 증가하였고, Cu^{2+} 의 경우 Zn^{2+} 와 유사한 형광강도를 나타내어 선택적 검출이 어려웠으나, 그 이외의 금속 이온에 대하여는 선택적으로 검출 할 수 있었다.
- [0077] 도 13은 Cu^{2+} 이 다른 금속 이온과 혼재되어 있을 때를 나타내는 그래프이다.
- [0078] 아세트나이트릴에 같은 농도(1×10^{-5} M)로 Cu^{2+} 과 Na^+ , Ag^+ , K^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} 의 금속 이온을 각각 가해주고 충분히 혼합한 다음, 화합물 1을 첨가하고 2분 후 여기파장 373 nm에서 조사하고 발광파장 421 nm에서의 혼합 금속 이온 용액의 형광강도를 측정하였다. 도 13에서 보여주는 것과 같이 Cu^{2+} 이 Fe^{3+} 과 혼재 하는 경우, Fe^{3+} 의 영향으로 형광강도가 크게 증가하였고, Zn^{2+} 의 경우 Cu^{2+} 와 유사한 형광강도를 나타내어 선택적 검출이 어려웠으나, 그 이외의 금속 이온에 대하여는 선택적으로 검출 할 수 있었다.
- [0079] 따라서 본 발명의 제조 된 안트라센 유도체(1)를 사용하여 Fe^{3+} 이 다른 금속 이온과 혼재 할 경우, Fe^{3+} 을 선택적으로 검출 할 수 있음을 알 수 있었다.
- [0080] [실시예6] 안트라센 유도체(1)와 Fe^{3+} , Zn^{2+} 및 Cu^{2+} 의 사용 용매에 따른 형광변화 측정
- [0081] 도면 14, 15 및 16은 본 발명의 제조 된 안트라센 유도체(1)에 Fe^{3+} , Zn^{2+} 및 Cu^{2+} 첨가 시 사용 용매의 영향을 실험하기 위하여 아세트나이트릴 및 아세트나이트릴:H₂O=9:1 용매를 사용하여 여기파장 373 nm에서의 형광 스펙트럼 측정 결과를 비교하여 나타낸 그래프이다.

[0082] 도 14는 제조된 화합물 1(1×10^{-5} M)과 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (1×10^{-5} M)의 형광 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프로서, 사용 용매에 따른 형광강도의 변화가 거의 없었다.

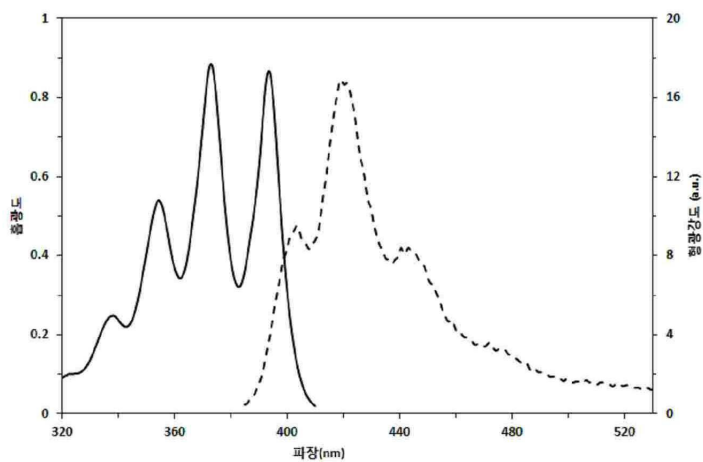
[0083] 도 15는 제조된 화합물 1(1×10^{-5} M)과 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (1×10^{-5} M)의 형광 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프로서, 사용 용매에 따른 형광강도의 변화가 거의 없었다.

[0084] 도 16은 제조된 화합물 1(1×10^{-5} M)과 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (1×10^{-5} M)의 형광 스펙트럼 측정 결과를 나타낸 그래프로서, 아세트나이트릴:H₂O=9:1 혼합용매를 사용하였을 때 형광강도가 1.5배 정도 증가 하는 것으로 나타났다.

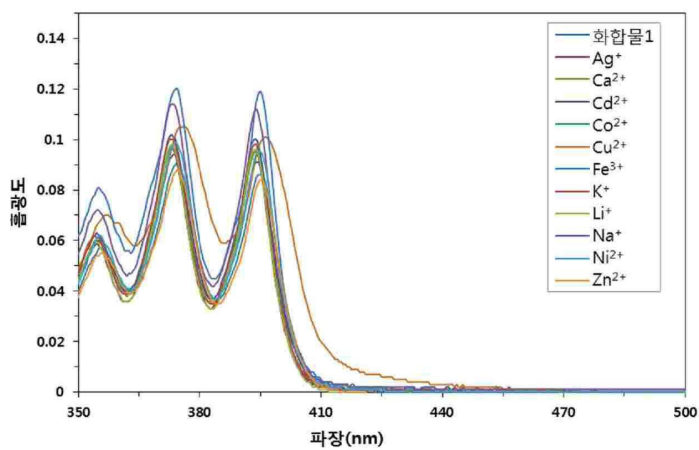
[0085] 따라서 Fe^{3+} 및 Zn^{2+} 는 사용 용매의 영향을 거의 받지 않았으며, Cu^{2+} 는 사용 용매에 따라 형광변화가 나타남으로서, 본 발명의 신규한 안트라센 유도체(1)는 사용 용매에 영향을 적게 받는 Fe^{3+} 및 Zn^{2+} 의 검출을 위한 형광화학 센서로 유용하게 사용 될 수 있을 것이다.

도면

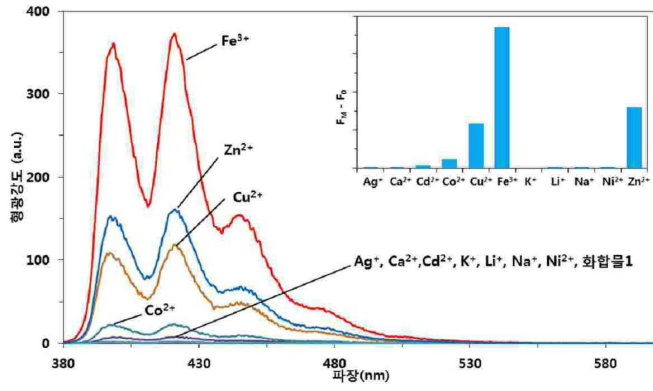
도면1



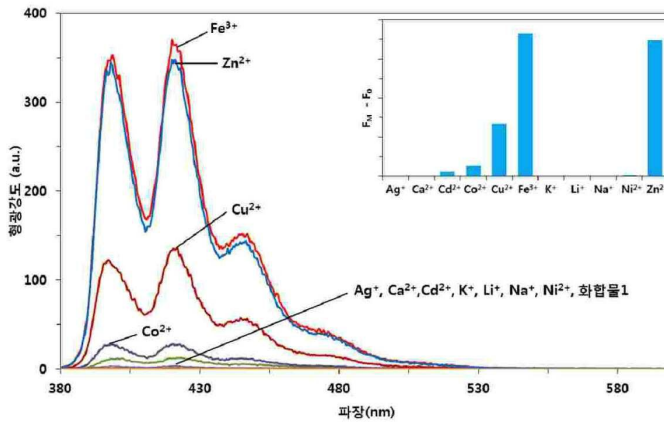
도면2



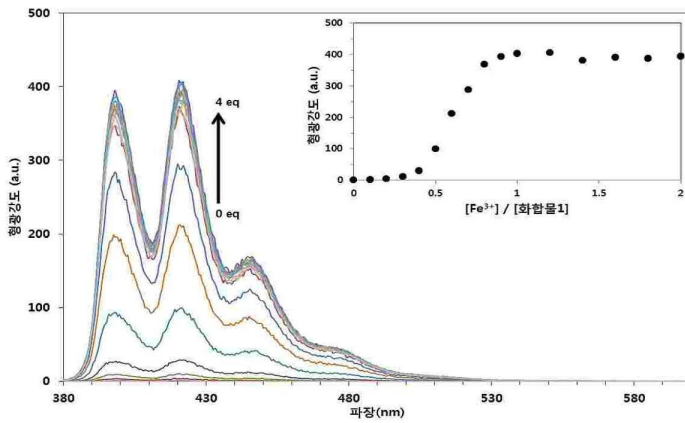
도면3



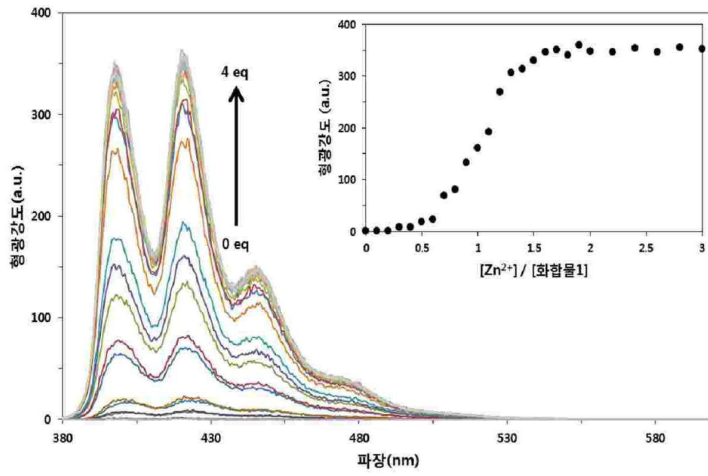
도면4



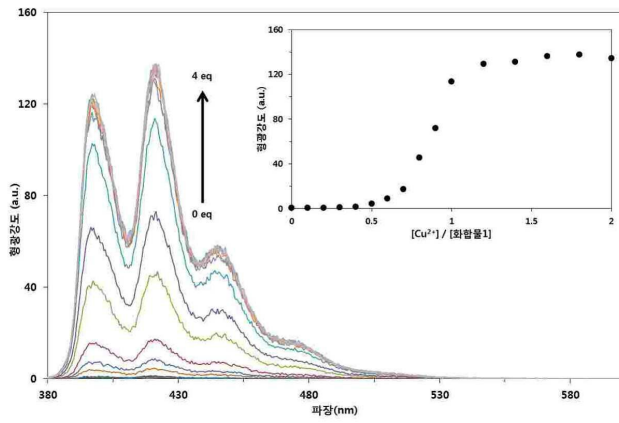
도면5



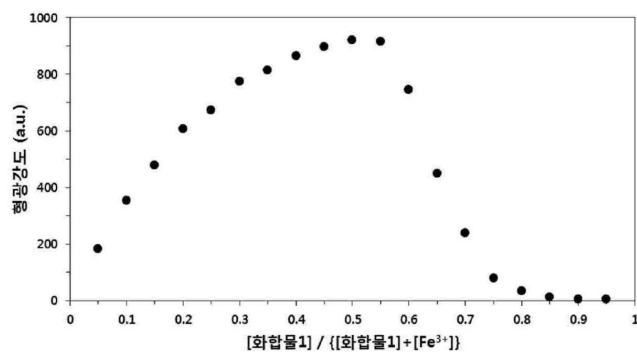
도면6



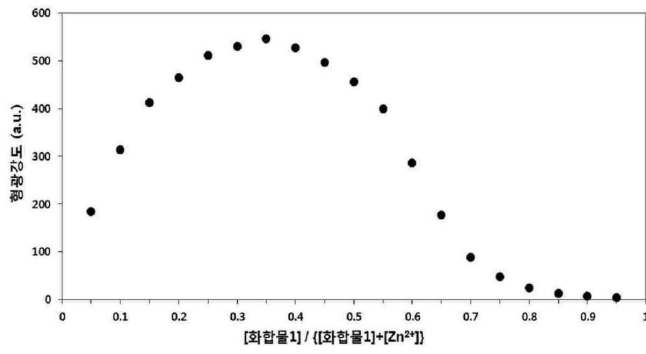
도면7



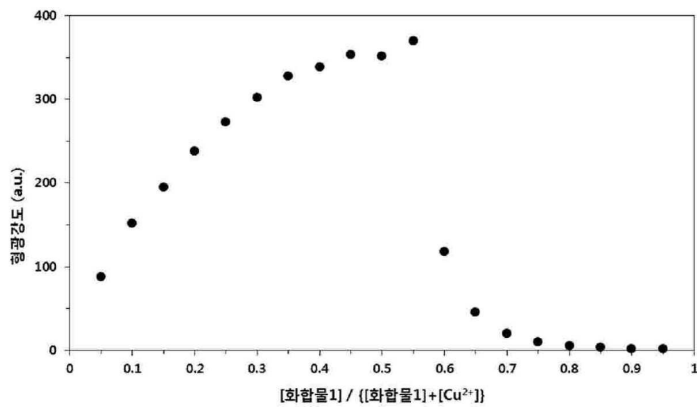
도면8



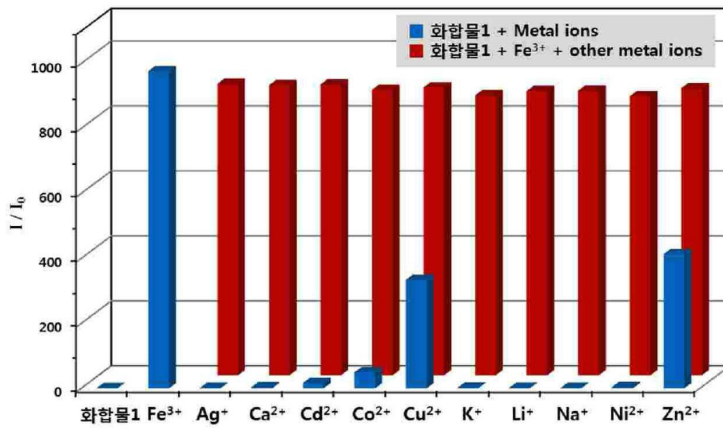
도면9



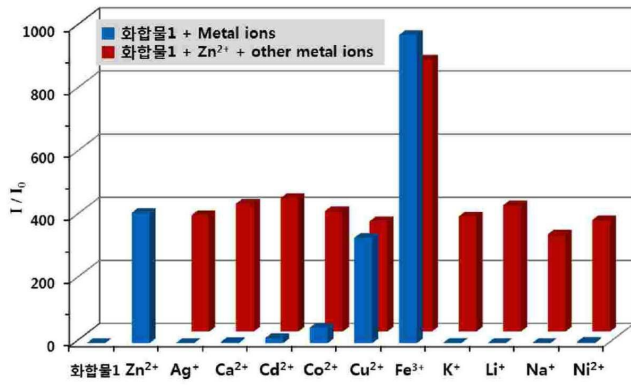
도면10



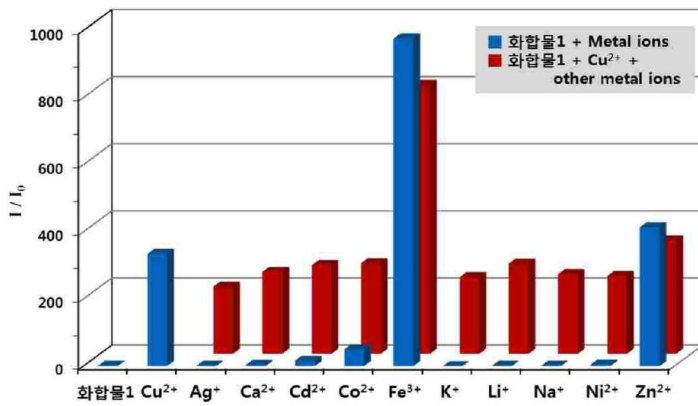
도면11



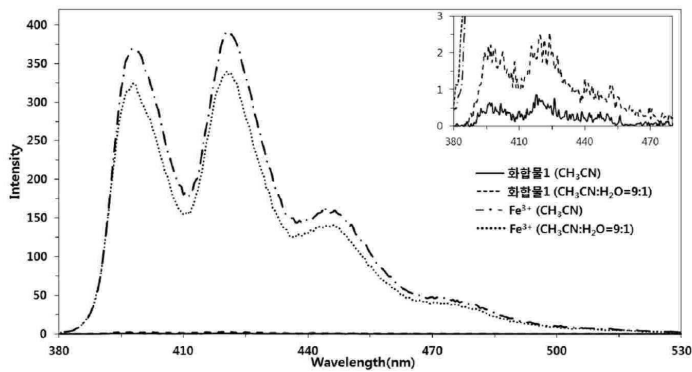
도면12



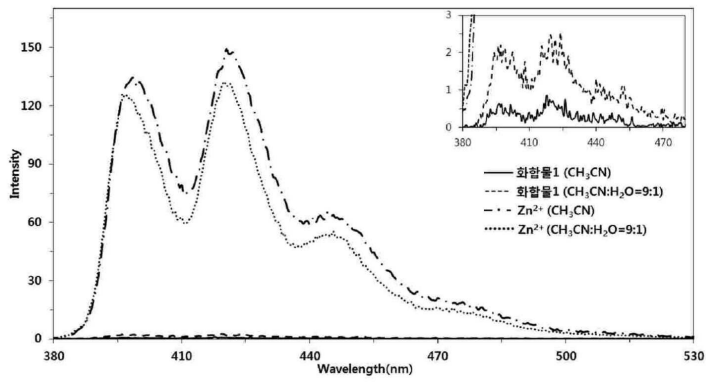
도면13



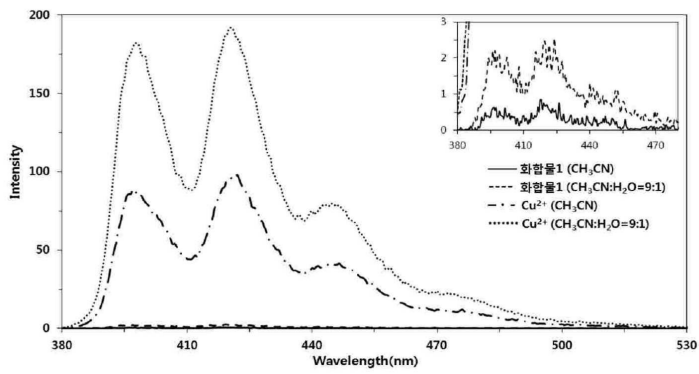
도면14



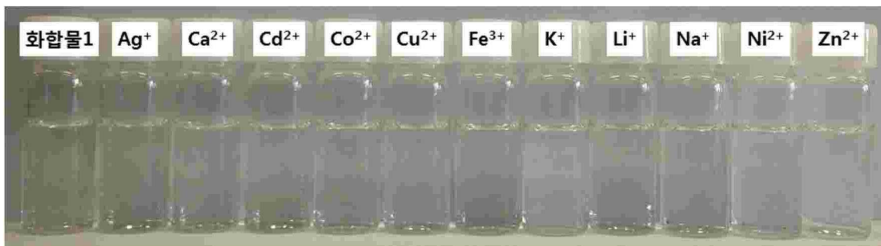
도면15



도면16



도면17



도면18

