



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0004285
(43) 공개일자 2009년01월12일

(51) Int. Cl.

G01J 1/02 (2006.01) G01J 3/28 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0068380

(22) 출원일자 2007년07월07일

심사청구일자 2007년07월07일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 가좌동 900

(72) 발명자

정종화

경남 진주시 주악동 금호석류아파트 107동 1002호

이수진

경남 합천군 쌍백면 평지리 556번지

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

권오식, 박창희, 김중관

전체 청구항 수 : 총 7 항

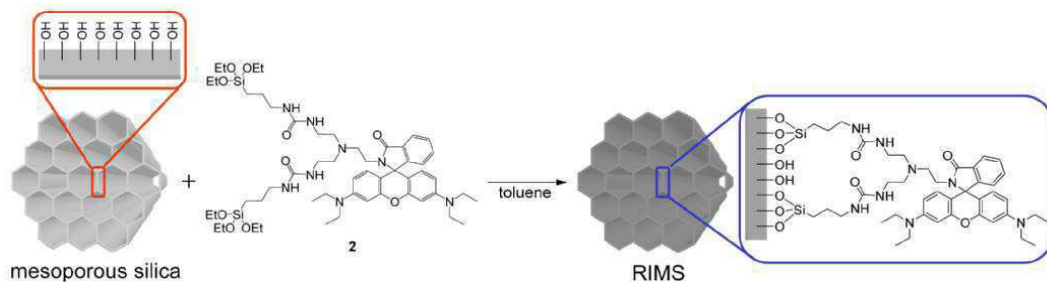
(54) 금속 양이온에 대해 선택적 발색 및 발광성을 동시에 갖는광학센서

(57) 요약

본 발명은 금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기를 갖는 로다민계 발광단을 포함하는 발광 수용체 화합물이 실리카 지지체 표면에 결합하여 제조된 것을 특징으로 하는 광학센서에 관한 것이다.

본 발명에 따른 광학 센서는 금속이온 특히 Hg^{2+} 의 결합에 따른 색 변화 및 발광 특성의 변화가 뚜렷하고 염기에 의한 회수가 용이하여, 환경 분야에서 금속이온 특히 Hg^{2+} 을 검출하기 위한 휴대용 색측정기(colorimetric kit) 및 발광측정기(fluorimetric kit)로의 응용성이 높을 것으로 기대된다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김종승

경기도 성남시 분당구 수내동 파크타운롯데아파트
130동 2402호

이민희

경기도 수원시 권선구 평동 14-5번지

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2007-02002-0037-0

부처명 환경부, 한국환경진흥연구원

연구사업명 차세대 핵심환경기술개발사업

연구과제명 고 효율 중금속 분리/제거용 다공성 유기-무기 하이브리드나노소재 개발

주관기관 경상대학교

연구기간 2007년 04월 01일 ~ 2009년 3월 31일(24개월)

특허청구의 범위

청구항 1

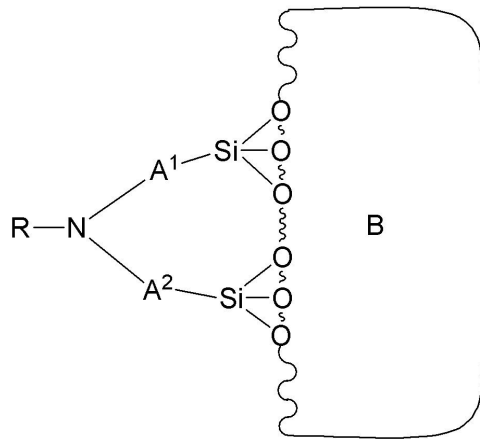
금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기를 갖는 로다민계 발광단을 포함하는 발광 수용체 화합물이 실리카 지지체 표면에 결합하여 제조된 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광 및 발색성을 동시에 나타내는 갖는 광학센서.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 광학센서는 하기 구조식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광성 및 발색성을 동시에 나타내는 광학센서.

[구조식 1]

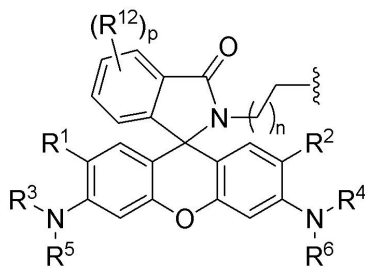


[상기 구조식 1에서, R은 로다민계 발광단이고, B는 실리카 나노튜브, 실리카 나노 스피어, 실리카 입자 또는 메조포러스 실리카에서 선택되는 실리카 지지체이며, A¹ 및 A²는 독립적으로 C1~C30의 알킬렌이고 불포화 결합(-C=C-), 아마이드기(-NHCO-), 티오아מיד기(-NHCS-), 우레아기(-NHCONH-), 티오우레아기(-NHCSNH-), 카르보닐기(-CO-), 또는 티오키르보닐기(-CS-)로부터 선택되는 하나 이상을 상기 알킬렌 사슬 내에 포함할 수 있다.]

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 로다민계 발광단(R)은 하기의 구조를 갖는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 광학센서.



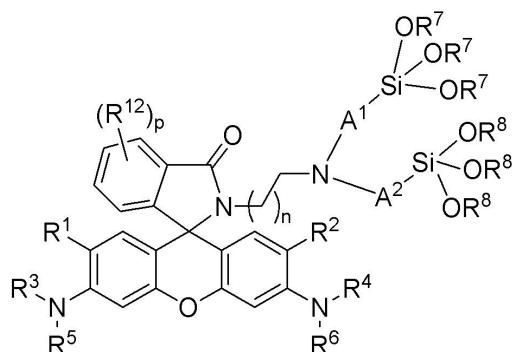
[상기 구조에서 R¹ 내지 R⁴는 독립적으로 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고, R⁵ 및 R⁶은 독립적으로 C1~C3의 알킬기이며, R¹²는 수소, 니트로기, 할로젠원소, 니트릴기, C1~C7의 알킬기, C5~C10의 아릴기, C6~C20의 아르알킬기 또는 C1~C20의 알콕시기로부터 선택되고, n은 0 내지 2의 정수이고, p는 1 내지 4의 정수이다.]

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기를 갖는 로다민계 발광단을 포함하는 발광 수용체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 광학센서.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, R¹ 내지 R⁴는 독립적으로 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고, R⁵ 및 R⁶은 독립적으로 C1~C3의 알킬기이며;

R¹²는 수소, 니트로기, 할로겐원소, 니트릴기, C1~C7의 알킬기, C5~C10의 아릴기, C6~C20의 아르알킬기 또는 C1~C20의 알콕시기로부터 선택되고;

n은 0 내지 2의 정수이고, p는 1 내지 4의 정수이며;

A¹ 및 A²는 독립적으로 C1~C30의 알킬렌이고, 불포화 결합(-C=C-), 아마이드기(-NHCO-), 티오아마이드기(-NHCS-), 우레아기(-NHCONH-), 티오우레아기(-NHCSNH-), 카르보닐기(-CO-), 또는 티오키르보닐기(-CS-)로부터 선택되는 하나 이상을 상기 알킬렌 사슬 내에 포함할 수 있으며;

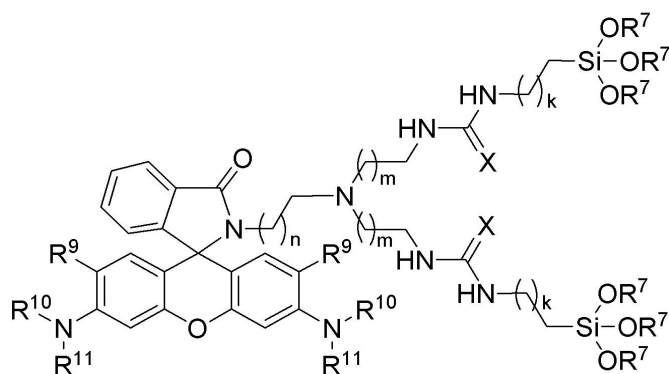
R⁷ 및 R⁸은 독립적으로 C1~C7의 알킬기이다.]

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기를 갖는 로다민계 발색단을 포함하는 발광 수용체 화합물은 하기 화학식 2로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광성을 갖는 광학센서.

[화학식 2]



[상기 화학식에서 X는 산소원자(O) 또는 황원자(S)로부터 선택되며, R⁷은 C1~C7의 알킬기이고, R⁹는 수소 또는 메틸기이며, R¹⁰은 수소, 메틸 또는 에틸기이며, R¹¹은 메틸 또는 에틸기이고, n은 0 내지 2의 정수이며, m 및 k는 0 내지 10의 정수이다.]

청구항 6

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 있어서,

금속 양이온은 Hg^{2+} 인 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발광성 및 발색성을 동시에 갖는 광학센서.

청구항 7

제 6항에 있어서,

실리카 지지체는 메조포러스 실리카인 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발색성을 갖는 광학센서.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 금속 양이온에 대한 선택적 발색성을 갖는 광학센서에 관한 것으로 상기 광학센서는 금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기를 갖는 로다민계 발광 및 발색단을 포함하는 발색성과 발광성을 동시에 나타내는 수용체 화합물이 실리카 지지체 표면에 결합하여 제조된 것을 특징으로 한다.

배경 기술

- <2> 수은이온(Hg^{2+}), 구리이온(Cu^{2+}), 납이온(Pb^{2+}) 아연이온(Zn^{2+}) 등의 전이금속 또는 중금속 이온을 검출하는 센서로 사용하기 위한 발광 분자(Fluorescent molecule)는 생물학 또는 환경 분야의 다양한 공정에서 특정 금속이온을 정량적, 정성적으로 모니터링하는 수단으로서 그 중요성이 점점 더 증가하고 있다(A. J. Bryan, A. P. de Silva, S. A. de Silva, R. A. D. D. Rupasinghe and K. R. A. S. Sandanayake, Biosensors 1989, 4, 169 ; C. C. Woodroffe and S. J. Lippard, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 11458 ; S. K. Kim, S. H. Lee, J. Y. Lee, R. A. Bartsch and J. S. Kim, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 16499 ; S. K. Kim, S. H. Kim, H. J. Kim, S. H. Lee, S. W. Lee, J. Ko, R. A. Bartsch and J. S. Kim, Inorg. Chem. 2005, 44, 7866 ; S. J. Lee, J. H. Jung, J. Seo, I. Yoon, K.-M. Park, L. F. Lindoy and S. S. Lee, Org. Lett. 2006, 8, 1641; M. K. Nazeeruddin, D. Di Censo, R. Humphry-Baker and M. Gratzel, Adv. Funct. Mater. 2006, 16, 189; R. Metivier, I. Leray, B. Lebeau and B. Valeur, J. Mater. Chem, 2005, 15, 2965; E. Coronado, J. R. Galan-Mascaros, C. Marti-Gastaldo, E. Palomares, J. R. Durrant, R. Vilar, M. Gratzel and Md. K. Nazeeruddin, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 12351).
- <3> 최근 호스트-게스트 화학작용에 기반을 둔 양이온을 센서는 특정 화학종을 검출하는 분야에서 점점 더 중요해지고 있다. 특히, 발광단으로부터 방출되는 빛은 매우 묽은 농도에서도 검출이 가능하기 때문에, 발광을 이용한 화학센서는 여러분야에서 큰관심을 가지고 있다(H. Nohta, H. Satozono, K. Koiso, H. Yoshida, J. Ishida and M. Yamaguchi, Anal. Chem. 2000, 72, 4199; A. Okamoto, T. Ichiba and I. Saito, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 8364).
- <4> 로다민 발광체가 도입된 화합물에 대한 연구가 이온이나 생체분자를 검출하는 센서로 작용할 수 있기 때문에 용액상태에서 많은 연구가 진행되어 왔다(V. Dujols, F. Ford and A. W. Czarnik, J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 7386; G. John, M. Mason, P. M. Ajayan and J. S. Dordick, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 15012; Y.-K. Yang, K.-J. Yook and J. Tae, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 16760; Y. Xiang and A. Tong, Org. Lett. 2006, 8, 1549; A. E. Albers, V. S. Okreglak and C. J. Chang, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 9640; H. Zheng, Z.-H. Qian, L. Xu, F.-F. Yuan, L.-D. Lan and J.-G. Xu, Org. Lett. 2006, 8, 859).
- <5> 최근 유-무기 재료는 이온 인식 및 감지를 위한 새로운 방법론으로서 관심을 끌고 있다. 리셉터가 고정화(receptor-immobilized)된 SiO_2 , Al_2O_3 , TiO_2 등의 무기 재료는 불균일한 고체-액체 상에서의 고체 화학센서로서 매우 중요한 장점을 가지고 있다(A. P. Wight and M. E. Davis, Chem. Rev. 2002, 102, 3589; E. Topoglidis, C. J. Campbell, E. Palomares and J. R. Durrant, Chem. Commun. 2002, 1518; C.-Y. Lai, B. G. Trewyn, D.

M. Jeftinija, K. Jeftinija, S. Xu, S. Jeftinija and V. S.-Y. Lin, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 4451; M. Numata, C. Li, A.-H. Bae, K. Kaneko, K. Sakurai and S. Shinkai, Chem. Commun. 2005, 4655; S. J. Lee, S. S. Lee, M. S. Lah, J.-M. Hong and J. H. Jung, Chem. Commun. 2006, 4539; S. J. Lee, S. S. Lee, J. Y. Lee and J. H. Jung, Chem. Mater. 2006, 18, 4713; S. J. Son and S. B. Lee, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 15974; E. Palomares, R. Vilar, A. Green and J. R. Durrant, Adv. Funct. Mater. 2004, 14, 111; T. Balaji, S. A. El-Safty, H. Matsunaga, T. Hanaoka and F. Mizukami, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 7202). 첫째, 고체 무기 지지체에 고정화된 수용체는 유기 게스트 분자, 금속 이온 및 음이온들을 오염된 용액 으로부터 검출 및 추출이 가능하다. 유-무기 하이브리드 나노물질은 적절한 화학처리를 통해 회수될 수 있다. 마지막으로 발광단(fluorophore)기 또는 발색단(chromophore)에 결합된 기능화된 나노물질은 구형의 구조에 비해 큰 표면적 및 잘 정렬된 세공으로 인해 발광 및 흡착 특성에서 높은 선택성 및 높은 감도를 보여준다. 따라서, 무기 지지체로서 메조포러스 실리카는 높은 표면적 및 균일한 다공성을 갖는 장점으로 인해 높은 관심을 끌고 있다(C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli and J. S. Beck, Nature 1992, 359, 710; H. Yang, N. Coombs and G. A. Ozin, Nature 1997, 386, 692; D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, Science 1998, 279, 548; Y. Sakamoto, M. Kaneda, O. Terasaki, D. Y. Zhao, J. M. Kim, G. Stucky and R. Ryoo, Nature 2000, 408, 449; J. M. Kim and G. D. Stucky, Chem. Commun. 2000, 1159; F. Kleitz, F. Marlow, G. D. Stucky and F. Schuth, Chem. Mater. 2001, 13, 3587; M. S. Wong, J. N. Cha, K.-S. Choi, T. J. Deming and G. D. Stucky, Nano Lett. 2002, 2, 583; M. Kruk, T. Asefa, M. Jaroniec and G. A. Ozin, J. Am. Chem. Soc. 2002, 124, 6383; M. Mamak, G. S. Metraux, S. Petrov, N. Coombs, G. A. Ozin and M. A. Green, J. Am. Chem. Soc. 2003, 125, 5161).

- <6> 상술한 바와 같이 유-무기 하이브리드 물질의 장점에도 불구하고 특정 양이온에 대한 높은 흡착 특성을 보이고 이로 인해 현저한 색의 변화 및 발광 특성의 변화를 나타낼 수 있는 새로운 광학 센서에 대한 개발이 더욱 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <7> 본 발명의 목적은 금속 양이온에 대하여 높은 흡착력을 가지며 회수가 용이한 금속 양이온 검출용 광학센서를 제공하는 데 있다.
- <8> 또한 본 발명의 또 다른 목적은 금속 양이온이 흡착되기 전 후의 색깔의 변화 및 발광 특성의 변화가 현저한 금속 양이온 검출용 광학센서를 제공하는 데 있다.
- <9> 또한 본 발명은 환경 분야에서 휴대용 색측정기(colorimetric kit) 및 발광측정기(fluorimetric kit)로의 응용성이 높은 광학센서를 제공하는 데 또 다른 목적이 있다.

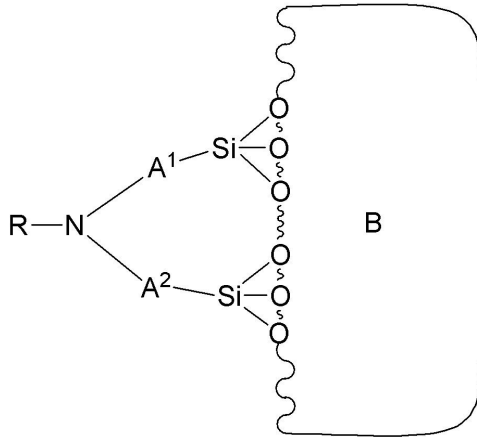
과제 해결수단

- <10> 본 발명자들은 표면적이 높은 실리카 지지체 표면에 로다민(rhodamine)계 발색단을 포함하는 발색 수용체 화합물이 결합하여 제조된 광학센서가 금속 양이온 특히 수은이온에 대한 높은 흡착력을 가지며, 이로 인해 현저한 색의 변화 및 발광 특성의 변화를 나타내는 것을 발견하고 본 발명을 완성하기에 이르렀다.
- <11> 따라서 본 발명은 금속 양이온에 대해 선택적 발색성과 발광성을 동시에 갖는 광학 센서에 관한 것으로, 상기 광학 센서는 금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기를 갖는 로다민계 발광단을 포함하는 발광 수용체 화합물이 실리카 지지체 표면에 결합하여 제조된 것을 특징으로 한다.
- <12> 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- <13> 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다.
- <14> 또한, 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복되는 설명은 생략하기로 한다.
- <15> 본 발명에 따른 광학센서는 금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기를 갖는 로다민계 발광단을 포함하는 발광 수용체 화합물이 실리카 지지체 표면에 결합하여 제조된 것을 특징으로 한다.

<16> 본 발명에 따른 광학 센서는 금속 양이온, 예를 들어 Hg^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} 및 Cu^{2+} , 에 대하여 흡착(또는 결합)하는 특성을 나타내며 특히 Hg^{2+} 에 대한 높은 흡착력(또는 결합력)을 가진다.

<17> 본 발명에 따른 광학 센서는 하기 구조식 1로 표시될 수 있다.

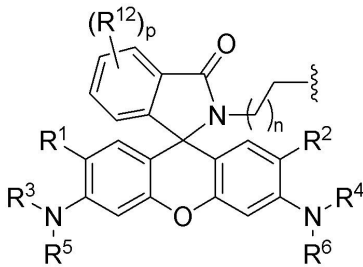
<18> [구조식 1]



<19> [상기 구조식 1에서, R은 로다민계 발광단이고, B는 실리카 나노튜브, 실리카 나노 스피어, 실리카 입자 또는 메조포러스 실리카로부터 선택되는 실리카 지지체이며, A¹ 및 A²는 독립적으로 C1~C30의 알킬렌이고 불포화 결합(-C=C-), 아마이드기(-NHCO-), 티오아מיד기(-NHCS-), 우레아기(-NHCONH-), 티오우레아기(-NHCSNH-), 카르보닐기(-CO-), 또는 티오카르보닐기(-CS-)로부터 선택되는 하나 이상을 상기 알킬렌 사슬 내에 포함할 수 있다.]

<21> 본 발명에 따른 광학 센서는 로다민계 화합물이 결합되어 금속 양이온의 흡착 또는 결합이 일어나는 경우 색의 변화 및 발광 특성의 변화를 나타내며, 특히 수은이온에 대한 발색성 및 발광 특성의 변화가 현저하게 나타난다.

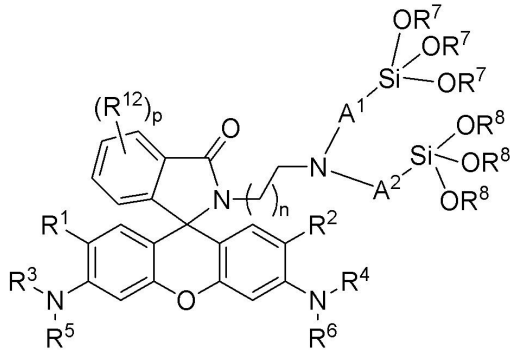
<22> 본 발명에 따른 광학 센서에서 상기 로다민계 발색단(R)은 하기의 구조를 갖는 것이 바람직하다.



<23> [상기 구조에서 R¹ 내지 R⁴는 독립적으로 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고, R⁵ 및 R⁶은 독립적으로 C1~C3의 알킬기이며, R¹²는 수소, 니트로기, 할로겐원소, 니트릴기, C1~C7의 알킬기, C5~C10의 아릴기, C6~C20의 아르알킬기 또는 C1~C20의 알콕시기로부터 선택되고, n은 0 내지 2의 정수이고, p는 1 내지 4의 정수이다.]

<25> 본 발명에 따른 광학센서는 금속 양이온에 대해 선택적으로 결합하는 작용기를 갖는 로다민계 발광단을 포함하는 발광 수용체 화합물이 실리카 지지체에 결합하여 제조된 것으로 상기 발광 수용체 화합물은 로다민계 발광단, 및 실리카 지지체와 결합하기 위한 반응기로서 트리알콕시실릴기를 가지며, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물로부터 선택되는 것이 바람직하다.

<26> [화학식 1]



<27>

<28> [상기 화학식 1에서, R¹ 내지 R⁴는 독립적으로 수소 또는 C1~C3의 알킬기이고, R⁵ 및 R⁶은 독립적으로 C1~C3의 알킬기이며;

<29> R¹²는 수소, 니트로기, 할로젠원소, 니트릴기, C1~C7의 알킬기, C5~C10의 아릴기, C6~C20의 아르알킬기 또는 C1~C20의 알콕시기로부터 선택되고;

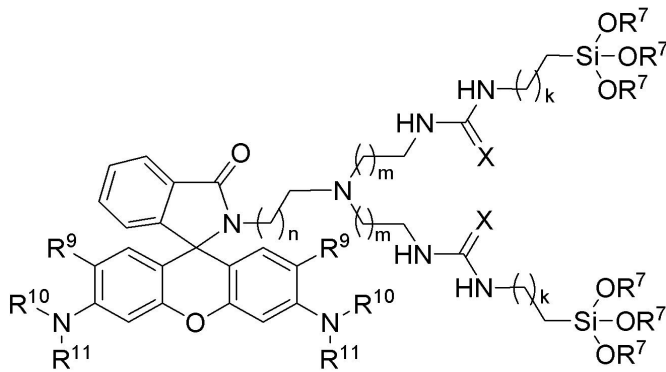
<30> n은 0 내지 2의 정수이고, p는 1 내지 4의 정수이며;

<31> A¹ 및 A²는 독립적으로 C1~C30의 알킬렌이고, 불포화 결합(-C=C-), 아마이드기(-NHCO-), 티오아마이드기(-NHCS-), 우레아기(-NHCONH-), 티오우레아기(-NHCSNH-), 카르보닐기(-CO-), 또는 티오카르보닐기(-CS-)로부터 선택되는 하나 이상을 상기 알킬렌 사슬 내에 포함할 수 있으며;

<32> R⁷ 및 R⁸은 독립적으로 C1~C7의 알킬기이다.]

<33> 본 발명에 따른 광학센서의 제조에 사용되는 발광 수용체 화합물은 하기 화학식 2로부터 선택되는 것이 보다 바람직하다.

<34> [화학식 2]



<35>

<36> [상기 화학식에서 X는 산소원자(O) 또는 황원자(S)로부터 선택되며, R⁷은 C1~C7의 알킬기이고, R⁹는 수소 또는 메틸기이며, R¹⁰은 수소, 메틸 또는 에틸기이며, R¹¹은 메틸 또는 에틸기이고, n은 0 내지 2의 정수이며, m 및 k는 0 내지 10의 정수이다.]

<37> 본 발명에 따른 실리카 지지체는 실리카 나노튜브, 실리카 나노 스피어, 실리카 입자 또는 메조포러스 실리카를 사용할 수 있으며, 다공성이고 표면적이 넓을 수록 상기 발광수용체 화합물과의 결합력이 우수하여 보다 바람직하고, 메조포러스 실리카의 경우 규칙적으로 배열된 나노 세공 및 높은 표면적을 가지고 있어서 더욱 바람직하다.

효 과

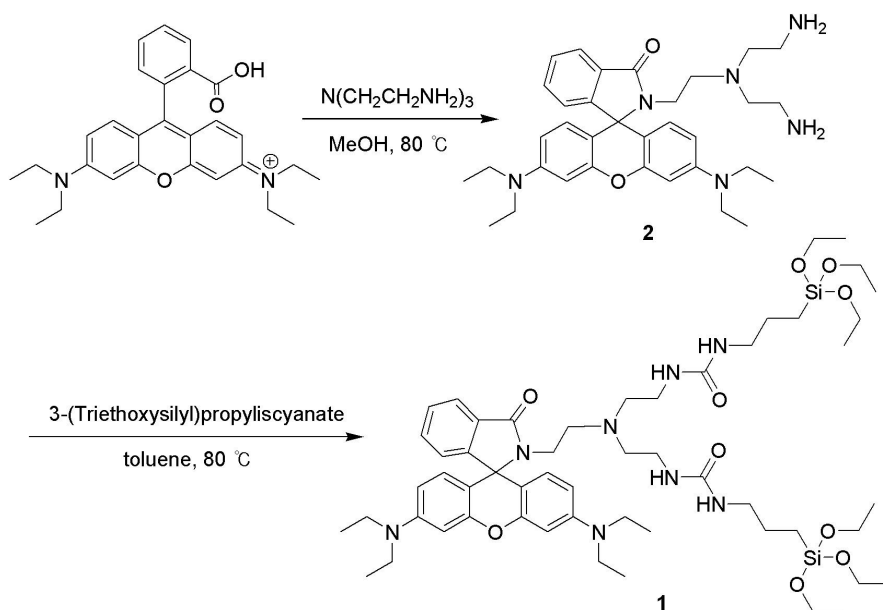
<38> 본 발명에 따른 광학 센서는 표면적이 높은 실리카 지지체 표면에, 로다민계 발색단을 포함하는 발색 수용체 화

합물을 결합시켜 제조한 것으로서 금속 이온 특히 수은 이온에 대한 높은 흡착력을 나타내며, 흡착 전 후에 색의 변화 및 발광 특성의 변화가 뚜렷하고 염기에 의한 재생이 용이하여, 환경 분야에서 특정 금속 이온을 검출하기 위한 휴대용 색측정기(colorimetric kit) 및 발광측정기(fluorimetric kit)에 적용되어 우수한 효과를 나타낼 것으로 기대된다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<39> 아래에 실시예를 통하여 본 발명을 더 구체적으로 설명한다. 단, 하기 실시예는 본 발명의 예시에 불과한 것으로서 본 발명의 특허 청구 범위가 이에 따라 한정되는 것은 아니다.

<40> [제조예 1] 로다민계 발광단을 갖는 발광 수용체 화합물(1)의 제조



<41>

<42> 화합물 2 의 제조

<43> 질소 하에 메탄올 20ml에 로다민 B(rhodamine B)(0.40 g, 0.84 mmol) 및 트리스(2-아미노에틸)아민(TREN)(0.24 g, 1.68 mmol)을 녹인 용액을 분홍색에서 무색이 될 때까지 80 °C로 가열하였다. 용액을 상온으로 식힌 후 감압 하에 용매를 증발시킨 후 CH_2Cl_2 (100 mL) 및 물(200 mL)을 첨가하고, 유기층을 분리하였다. CH_2Cl_2 층을 물로 2번 세척한 후 무수 황산나트륨을 첨가하여 물을 제거하였다. 황산나트륨을 여과한 후 감압 하에 용매를 제거하여 무색의 오일인 화합물 2 0.40g을 수득하였다(수율 85 %).

<44> IR (deposit from CH_2Cl_2 solution on a NaCl plate, cm^{-1}): 3352, 1683, 1515, 1515; FAB MS m/z (M^+) calcd 570.37, found 571.00; 1H NMR ($CDCl_3$, 200 MHz): δ 7.90 (m, 1 H), 7.46 (m, 2 H), 7.10 (m, 1 H), 6.43 ~ 6.29 (d, 6 H, $J_1 = 8.8$ Hz, $J_2 = 5.6$ Hz), 3.39 ~ 3.28 (q, 8 H), 2.54 ~ 2.51 (t, 2 H), 2.37 ~ 2.21 (m, 6 H), 1.60 ~ 1.40 (br, s, 4 H), 1.20 ~ 1.13 (t, 12 H, $J = 6.90$ Hz); ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 50 MHz): 167.6, 153.4, 148.8, 132.2, 131.6, 128.9, 128.1, 123.7, 122.6, 108.1, 105.6, 97.6, 64.9, 56.8, 44.3, 39.5, 38.1, 12.5 ppm.

<45> 화합물 1 의 제조

<46> 화합물 2 (160 mg, 0.28 mmol)와 3-(트리에톡시실릴)프로필이소시아네이트(3-(triethoxysilyl)propylisocyanate) (0.15 g, 0.62 mmol)를 톨루엔 10 mL에 용해한 후 질소 하에 24시간 동안 환류하면서 교반하였다. 용액을 상온으로 식힌 후 감압 하여 용매를 제거하고 CH_2Cl_2 (100 mL) 및 물(200 mL)을 첨가하고, 유기층을 분리하였다. CH_2Cl_2 층을 물로 2번 세척한 후 무수 황산나트륨을 첨가하여 물을 제거하였다. 황산나트륨을 여과한 후 감압 하에 용매를 제거하여 갈색의 미정제된 화합물 2를 얻고 이를 컬럼크로마토그래피(실리카 겔, 에틸아세테이트/메탄올=100:1)로 정제하여 갈색 오일 상태인 화합물 1 150 mg을 수득하였다(수율

50 %).

<47> IR (deposit from CH_2Cl_2 solution on a NaCl plate, cm^{-1}): 3346, 2973, 1690, 1079; FAB MS m/z (M^+) calcd 1065.5, found 1065.0; ^1H NMR (CDCl_3 , 200 MHz): δ 7.90 (m, 1 H), 7.46 (m, 2 H), 7.10 (m, 1 H), 6.37 ~ 6.33 (m, 6 H), 5.10 (s, 2 H), 3.87 ~ 3.77 (q, 12 H), 3.36 ~ 3.29 (m, 8 H), 3.16 ~ 3.10 (m, 10 H), 2.33 (s, 4 H), 1.90 (s, 2 H), 1.60 (m, 4 H), 1.28 ~ 1.13 (q, 30 H), 0.70 (t, $J = 8.79$ Hz, 4 H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 50 MHz): 168.9, 158.7, 158.4, 153.5, 152.6, 148.8, 131.1, 128.7, 108.3, 104.8, 97.5, 66.3, 58.2, 54.2, 44.2, 42.7, 37.5, 23.8, 18.2, 12.4, 7.5 ppm.

<48> [실시예 1]

<49> 도 1에 나타낸 바와 같이 발색 수용체 화합물로 제조예 1에서 제조된 로다민계 발색단을 포함하는 발색 수용체 화합물(화합물 1)을 메조포러스 실리카의 표면에 결합시켜 금속 이온, 특히 수은이온에 대한 선택적 흡착력을 가지며 색의 변화 및 발광 특성의 변화가 현저히 나타나는 광학 센서를 제조하였다.

<50> 메조포러스 실리카의 제조

<51> 상온에서 실리카 전구체로 테트라에틸오르토실리케이트(tetraethyl orthosilicate;TEOS)를 계면활성제로 옥타데실트리메틸암모늄클로라이드(octadecyltrimethylammonium chloride;ODTMA)가 강산 조건 하에 용해되어 있는 수용액에 $100\text{H}_2\text{O}:7\text{HCl}:0.02\text{ODTMA}:0.03\text{TEOS}$ 몰비가 되도록 첨가하였다. 반응물을 95 °C로 유지하는 항온 오븐에서 1일간 보관하여 흰색 침전물을 여과한 후 물로 세척하여 메조포러스 실리카를 수득하였다.

<52> 로다민계 화합물이 고정화된 메조포러스 실리카(MSIR)의 제조

<53> 제조예 1에서 제조된 로다민계 화합물 1 20 mg(0.02 mmol)을 무수 톨루엔 5 ml에 녹이고 앞에서 제조된 메조포러스 실리카 100mg을 첨가한 후 질소 하에서 24시간 동안 환류하면서 교반하였다. 수득된 고체를 메틸렌클로라이드와 아세톤으로 세척하여 잔류 화합물 1을 제거하여 로다민계 화합물이 고정화된 메조포러스 실리카(mesoporous silica-immobilized rhodamine;MSIR) 100mg을 얻었다.

<54> IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3382, 2975, 1656, 1517

<55> [실시예 2]

<56> 메조포러스 실리카 대신에 시판되는 실리카(Merck사 silica gel 60, 평균 입경 $105\mu\text{m}$, 비표면적 $510.00\text{ m}^2/\text{g}$)를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 진행하여 로다민계 화합물이 고정화된 실리카 입자(silica particle-immobilized rhodamine;SPIR) 100mg을 얻었다.

<57> IR (KBr pellet, cm^{-1}): 3326, 1634, 1554, 1063

<58> 제조된 MSIR의 구조를 투과전자현미경(TEM)으로 확인하였고, 열중량분석(thermogravimetric analysis;TGA), 에너지분산 엑스선 분광법(energy dispersive X-ray spectroscopy;EDX), FT-IR 분광법 및 발광광도측정법(fluorophotometry)을 사용하여 분석하였다.

<59> 도 2에서 (a)는 메조포러스 실리카(MS), (b)는 로다민계 화합물이 고정화된 메조포러스 실리카(MSIR)의 TEM 사진이다. 도 2의 TEM 사진을 참고하면 로다민계 화합물이 고정화되기 전후에서 명확하게 잘 정렬된 육방정계 배열을 갖는 메조포러스 채널을 가지고 있음을 알 수 있다.

<60> 또한, 메조포러스 실리카가 로다민계 화합물이 고정화된 후 표면적, 세공부(pore volume)와 세공 크기(pore diameter)의 변화를 측정한 결과를 도 3에 나타내었다. 도 3은 질소 흡-탈착 등온선(A) 및 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 세공 크기 데이터(B)를 보여주며 (a)는 메조포러스 실리카, (b)는 MSIR의 결과이다. 종래 문헌을 참고하면 메조포러스 실리카의 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 표면적은 $1119.72\text{ m}^2/\text{g}$ (S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. 1938, 60, 309; I. A. Banerjee, L. Yu and H. Matsui, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2003, 100, 14678)이고 세공 부피는 $0.49\text{ cm}^3/\text{g}$ 이고, 도 3의 결과(A)로부터 MSIR의 BET 표면적이 $377.21\text{ m}^2/\text{g}$ 이고 세공부피는 $0.26\text{ cm}^3/\text{g}$ 로 나타났다. 메조포러스 실리카와 MSIR의 BJH 세공크기는 각각 2.246nm 및 2.155 nm 이었다(도 3의 B). 도 3의 결과로부터 MSIR은 로다민계 화합물의 고정화로 인해 표면적

및 세공 크기가 감소한 것을 알 수 있다.

- <61> 또한, 메조포러스 실리카와 MSIR에 대한 IR 분석을 수행한 결과 메조포러스 실리카는 $3450, 1658$ 및 1084 cm^{-1} 에서 피크가 관찰된 반면 MSIR $3382, 2975, 2948, 1656, 1634, 1614, 1517$ 및 1084 cm^{-1} 에서 관찰되었다. 즉, 로다민계 화합물로부터 기인된 새로운 피크가 $2975, 2948, 1656, 1634, 1614$ 및 1517 cm^{-1} 에 나타남으로써 메조포러스 실리카 표면에 로다민계 화합물이 확실히 고정화된 것을 알 수 있었다.
- <62> 실시예 1에서 제조된 MSIR과 실시예 2에서 제조된 SPIR의 다공도 효과와 결합력을 비교하기 위해 열중량 분석(TGA)을 진행하여 그 결과를 도 4에 나타내었다. 도 4의 결과를 참조하면 로다민계 화합물 1의 함량이 SPIR은 8.1중량%였고, MSIR은 23.1 중량%로 나타났다. 이는 시판되는 실리카 입자의 표면적($510.00\text{ m}^2/\text{g}$)이 메조포러스 실리카($1119.72\text{ m}^2/\text{g}$)에 비해 현저히 작은 값을 가지기 때문으로 판단된다.
- <63> [시험예 1] 금속이온과 결합에 따른 MSIR의 발광 측정
- <64> MSIR의 금속양이온에 대한 결합 전후에 방출되는 발광의 세기를 측정하였다. 발광 방출(fluorescence emission) 및 UV-VIS 스펙트럼을 각각 분석기 RF-5301-PC 및 S-2130를 사용하였고 발광 세기 측정 파장은 520nm 이고, 들뜸(excitation) 및 방출(emission) 슬릿 slit 폭은 1.5nm 로 하였다. 금속양이온으로는 과염소산금속염 용액(0.01M in CH_3CN)을 사용하였다.
- <65> 도 5는 MSIR 현탁액(0.09mM in CH_3CN)에 과염소산금속염 용액(0.01M in CH_3CN)을 첨가하여 금속염의 농도가 2.25mM 이 되도록 조절하고 520nm 로 여기(excitation)시킨 후 방출되는 발광의 세기를 측정한 결과이다. MSIR의 CH_3CN 현탁액은 무색이며 발광을 내지 않으나 Hg^{2+} 이 첨가되면 MSIR 현탁액은 중심 파장이 588nm 에서 강한 발광을 방출한다. 또한 도 10를 참고하면 MSIR 현탁액의 색이 무색에서 분홍색으로 변화하는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 MSIR 표면에 결합된 로다민계 화합물이 Hg^{2+} 의 상호작용에 의해 로다민계 화합물 내에 존재하는 스피로락탐(spirolactam) 고리의 개환반응을 거쳐 매우 공액화된 로다민계 화합물로 유도함으로써 무색에서 분홍색으로의 색 변화 뿐만 아니라 발광 세기를 상승시키는 것으로 판단된다.
- <66> SPIR의 경우에도 Hg^{2+} 이 첨가되는 경우 분홍색으로 색이 변화하며, 발광의 세기를 측정한 결과(도 6)도 MSIR과 유사한 경향성을 나타내었다. 그러나 도 6의 결과를 MSIR의 결과(도 5)와 비교하여 볼 때 발광의 세기가 상대적으로 낮은 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 MSIR이 Hg^{2+} 을 검출하는 광학 센서로서 환경 분야에 응용성이 높을 것으로 기대할 수 있다.
- <67> Hg^{2+} 존재할 때 MSIR의 발광이 변화하는 이유를 확인하기 위해 0.09mM 의 MSIR CH_3CN 현탁액에 $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2$ 을 0~30 당량으로 변화시키면서 첨가하여 흡광 및 발광 특성을 평가한 결과를 도 7에 나타내었다. 도 7의 결과를 참조하면, Hg^{2+} 이 첨가에 따라 550nm 에 새로운 흡광 밴드가 나타나며, 그 첨가량이 증가함에 따라 588nm 에서의 발광 세기가 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 Hg^{2+} 이 로다민계 화합물 1의 구조적 변화를 유도하기 때문으로 판단된다.
- <68> 또한, Hg^{2+} 과 MSIR의 결합 모드를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 진행한 결과를 도 8에 나타내었다(MSIR:검은색, MSIR· Hg^{2+} 착물:파란색). 도 8의 결과를 참조하면 MSIR의 스피로락탐 고리의 카보닐($\text{C}=\text{O}$) 스트레칭이 1656cm^{-1} 인데, MSIR· Hg^{2+} 착물의 경우는 상기 스트레칭 값이 낮은 쪽으로 이동하는 것으로 나타났다.
- <69> MSIR 회수 관점에서 MSIR· Hg^{2+} 착물에 테트라부틸암모늄하이드록사이드(TBA^+OH^-)를 첨가한 결과를 도 9에 나타내었다. Hg^{2+} (2.25 mM)이 존재하는 MSIR 현탁액(0.09 mM in CH_3CN) 내에 (TBA^+OH^-)의 농도를 변화시키면서 첨가하여 520nm 로 여기(excitation)시킨 후 방출되는 발광의 세기를 측정하였다. 염기(OH^-)의 첨가에 따라 MSIR· Hg^{2+} 착물의 발광이 점점 감소하는 것을 확인하였으며, 도 10의 결과에서도 염기(OH^-)의 첨가에 따라 MSIR· Hg^{2+} 착물 용액의 색깔이 분홍색에서 다시 무색으로 변화하는 것을 알 수 있다. 도 9 및 도 10의 결과로부터 금속이온 및 염기에 의해 MSIR의 색깔 및 발광이 오프-온-오프(Off-On-Off)되는 것을 알 수 있었으며, 이는 도 11에

나타낸 모식도와 같이 MSIR을 환경 분야에 적용할 경우 효과적으로 재생하여 사용할 수 있음을 보여주는 것이다.

<70> [시험예 2] MSIR 및 SPIR의 금속이온에 대한 흡착력(adsorption ability)

<71> 금속질산염(2.0×10^{-4} mM)을 함유하는 CH_3CN 용액과 MSIR 또는 SPIR 10mg을 상온에서 10분간 혼합하고 여과한 후 유기 상(phase)에 존재하는 금속 이온의 농도를 이온 크로마토그래피(DX-500, DIONEX)로 분석하여 금속이온과의 흡착력을 도 8에 나타내었다. 도 12의 결과를 참조하면, MSIR 및 SPIR은 각각 Hg^{2+} 을 70% 및 40% 흡착한 것으로 나타났다. 즉, MSIR이 SPIR에 비해 Hg^{2+} 을 분리하는 흡착제로서 보다 유리한 것을 알 수 있다. 한편 다른 금속이온 즉, Zn^{2+} , Pb^{2+} , 및 Cu^{2+} 에 대한 MSIR의 흡착력은 4 내지 11% 이하로 나타났다.

<72> [시험예 3] MSIR을 코팅한 유리기판의 제조

<73> MSIR 현탁액(0.09 mM in CH_3CN) 내에 Hg^{2+} 의 농도를 변화시켜 MSIR 현탁액을 제조한 후 이를 각각 유리기판(20 mm x 50 mm)에 코팅하여 $50\mu\text{m}$ 두께의 MSIR 코팅층을 형성하였으며 제조된 기판의 사진을 도 13에 나타내었다. 도 13에서 a)는 Hg^{2+} 가 첨가되지 않은 것이고, b), c), d)는 Hg^{2+} 의 농도가 각각 1.0×10^{-5} M, 1.0×10^{-4} M 및 1.0×10^{-3} M이다. 도 11의 결과로부터 Hg^{2+} 의 농도가 증가할수록 유리기판의 분홍색이 점점 진해지는 것을 알 수 있다.

<74> 상기 실시예 및 시험예의 결과로부터 MSIR 또는 SPIR 상에 로다민계 발색단을 포함하는 발광수용체 화합물이 결합하여 제조된 광학 센서는 금속 이온 특히 Hg^{2+} 에 대한 흡착력 및 발광의 세기에서 높은 선택성을 나타내었으며, 특히 MSIR의 경우 Hg^{2+} 에 대해 70%의 높은 흡착력을 보여 40%의 흡착력을 보인 SPIR에 비해 더욱 우수한 선택성을 보여주었다.

도면의 간단한 설명

<75> 도 1은 본 발명에 따른 광학센서의 일례로서 로다민계 화합물이 고정화된 실리카 지지체의 제조과정을 나타낸 모식도이다.

<76> 도 2는 TEM 사진으로 (a)는 메조포러스실리카(MS), (b)는 로다민계 화합물이 고정화된 메조포러스실리카(MSIR)의 사진이다.

<77> 도 3은 질소 흡-탈착 등온선(A) 및 BJH(Barrett-Joyner-Halenda) 세공 크기 데이터(B)를 나타내는 것으로 (a)는 메조포러스 실리카, (b)는 MSIR의 결과이다.

<78> 도 4는 MSIR 및 로다민계 화합물이 고정화된 실리카입자(SPIR)의 열중량 분석(TGA)결과이다.

<79> 도 5는 다양한 금속 이온의 첨가에 따른 MSIR 현탁액의 발광스펙트럼을 나타낸 것이다.

<80> 도 6은 다양한 금속 이온의 첨가에 따른 SPIR 현탁액의 발광스펙트라를 나타낸 것이다.

<81> 도 7은 Hg^{2+} 첨가량에 따른 MSIR 현탁액의 흡광 및 발광 특성을 평가한 결과이다.

<82> 도 8은 Hg^{2+} 과 결합되기 전후의 MSIR에 대한 FT-IR 분석결과이다.

<83> 도 9는 $\text{MSIR} \cdot \text{Hg}^{2+}$ 착물에 테트라부틸암모늄하이드록사이드(TBA^+OH^-)를 첨가하여 발광의 세기를 측정한 결과이다.

<84> 도 10은 MSIR에 Hg^{2+} 첨가 및 염기(OH^-) 첨가에 따른 색깔 및 발광의 변화를 나타내는 사진이다.

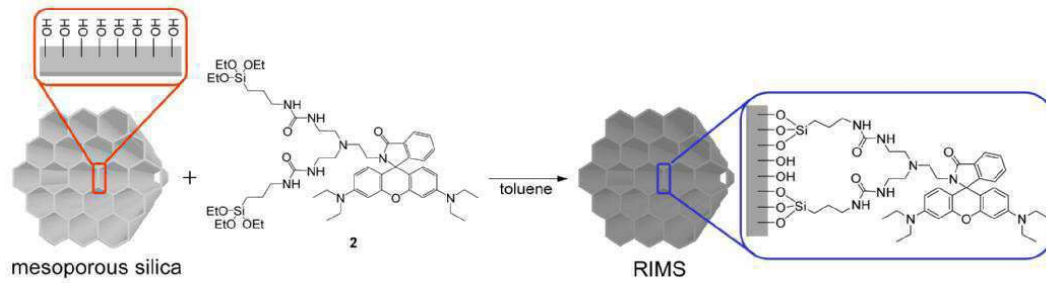
<85> 도 11은 MSIR에 Hg^{2+} 첨가 및 염기(OH^-) 첨가에 따라 실리카지지체에 결합된 로다민계 화합물의 구조변화를 나타낸 모식도이다.

<86> 도 12는 이온 크로마토그래피법을 사용하여 MSIR 및 SPIR의 금속이온 흡착정도를 측정한 결과를 나타내는 그래프이다.

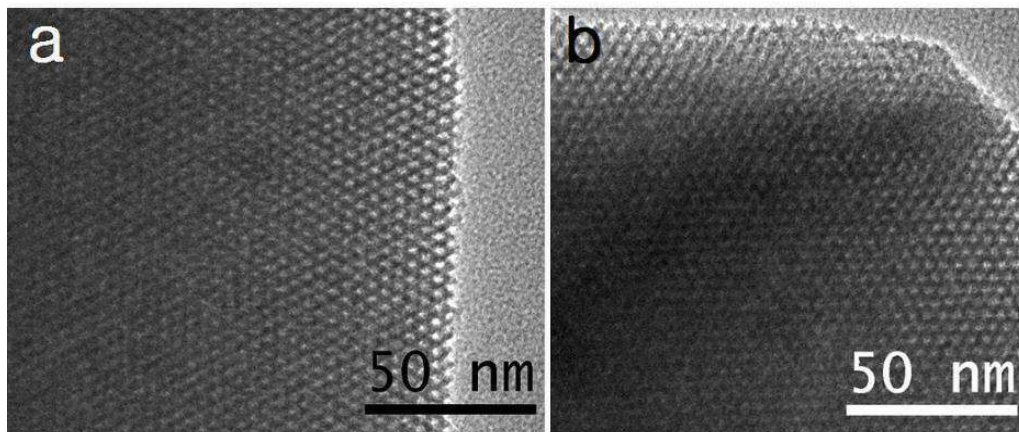
<87> 도 13은 Hg^{2+} 의 농도를 변화시켜 MSIR 현탁액을 제조한 후 이를 코팅하여 MSIR 코팅층이 형성된 유리기관의 사진이다.

도면

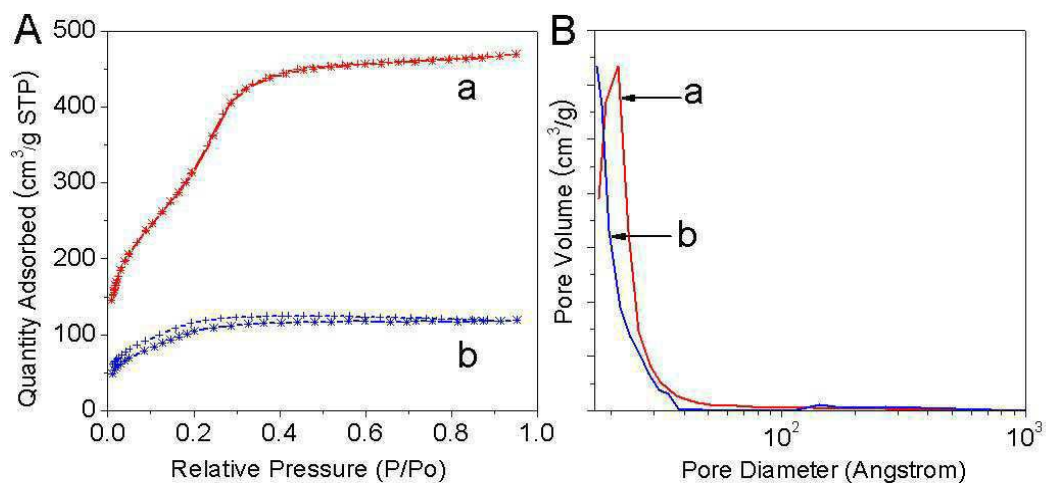
도면1



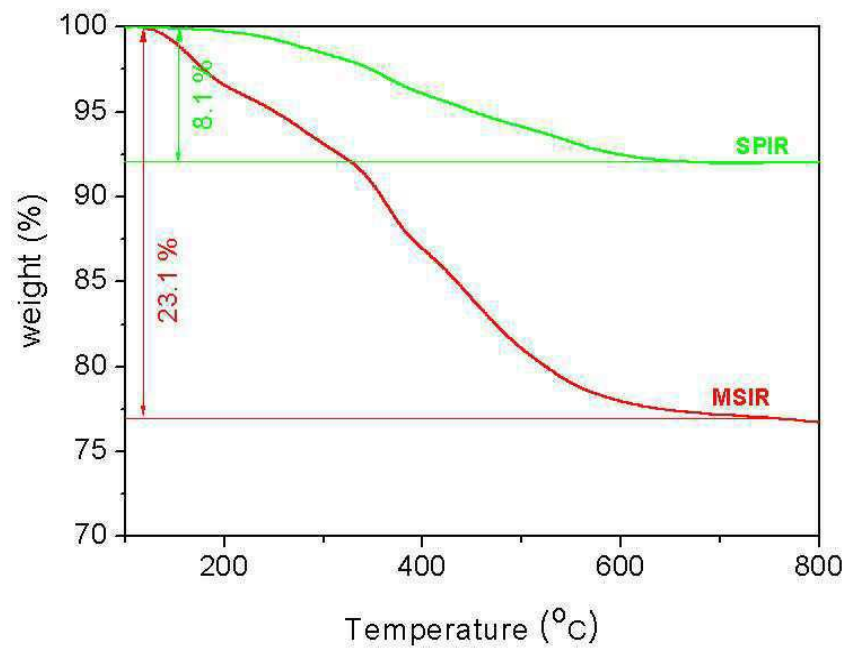
도면2



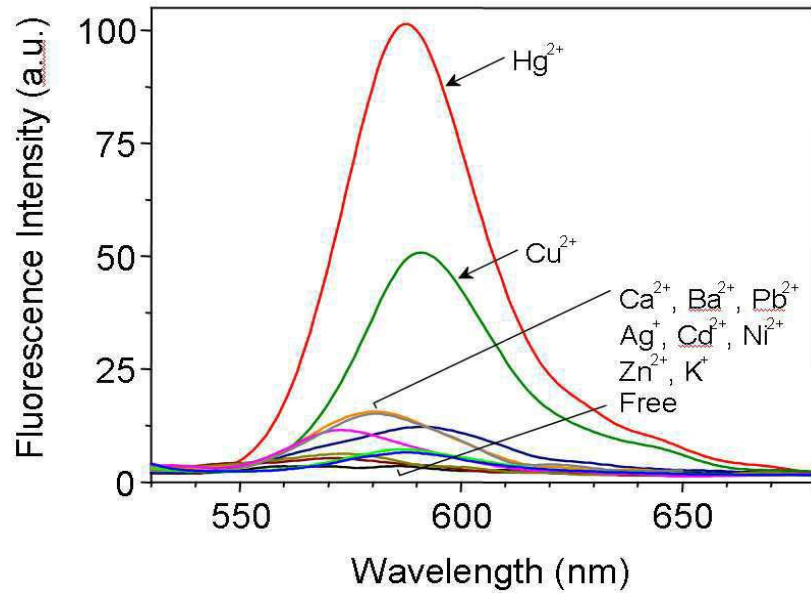
도면3



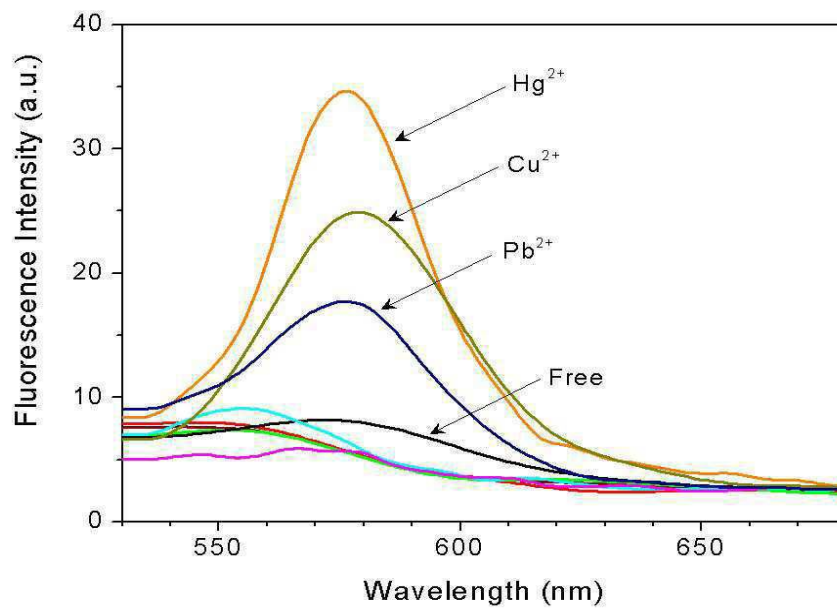
도면4



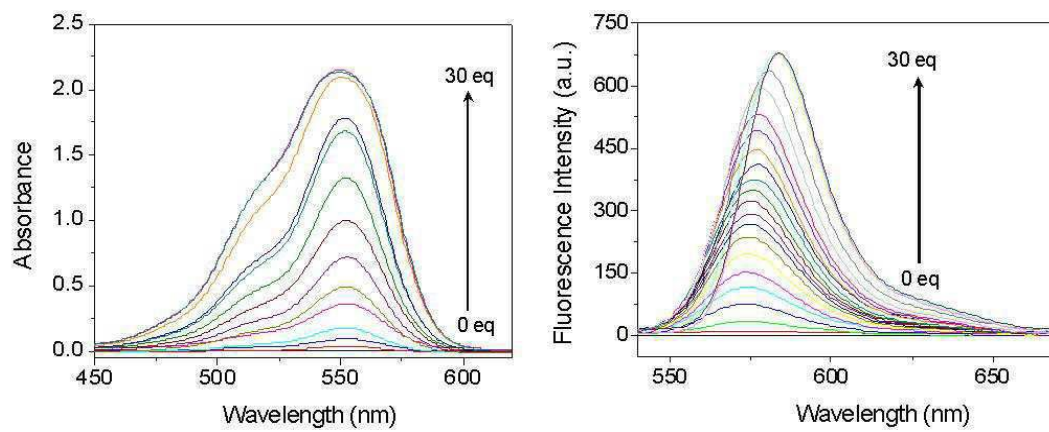
도면5



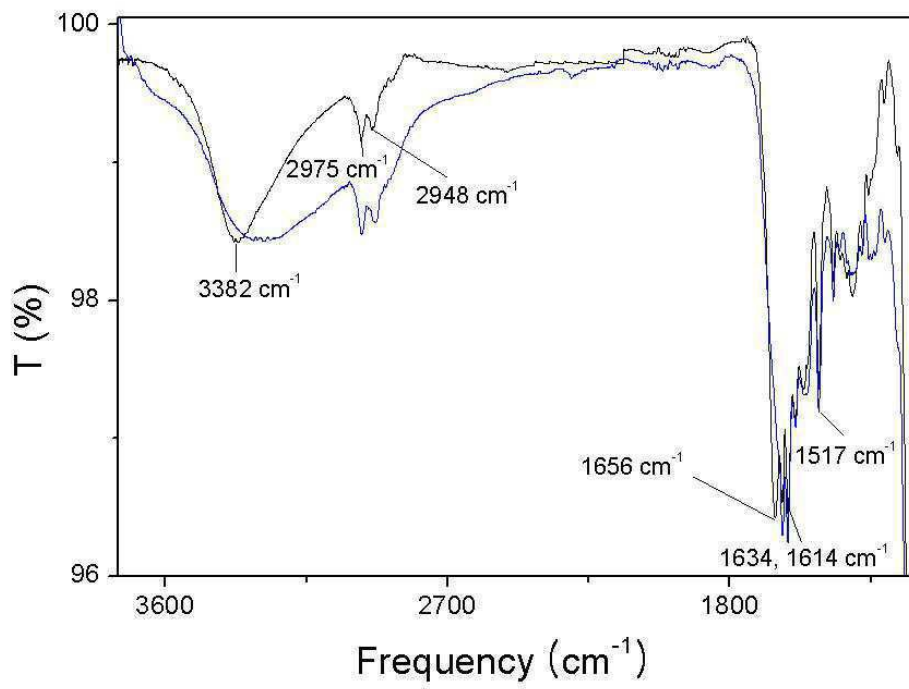
도면6



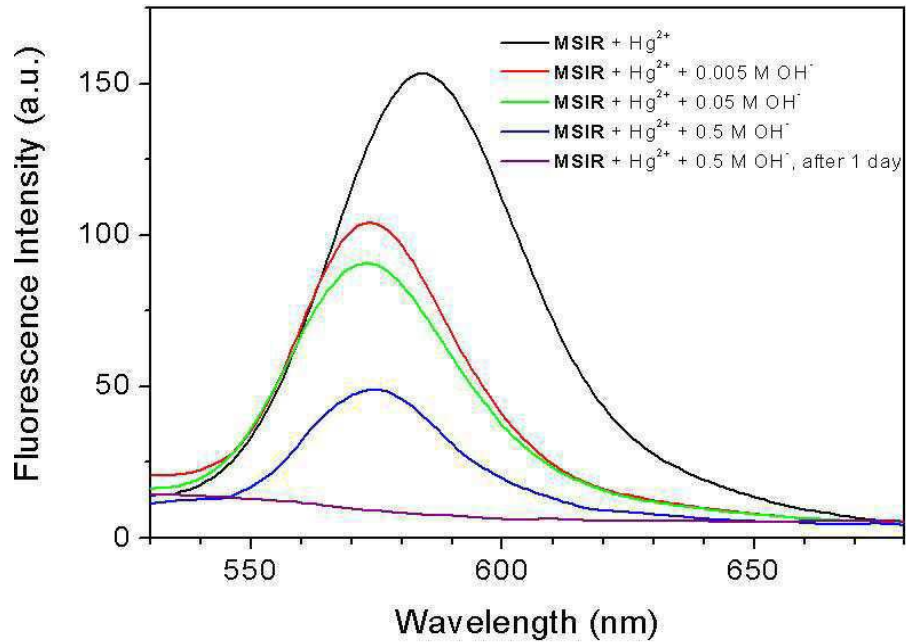
도면7



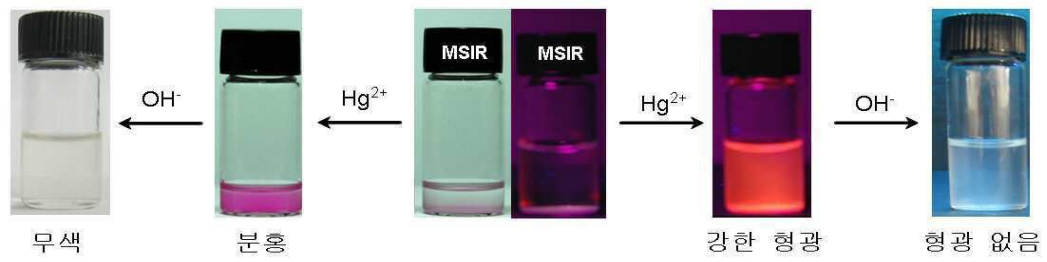
도면8



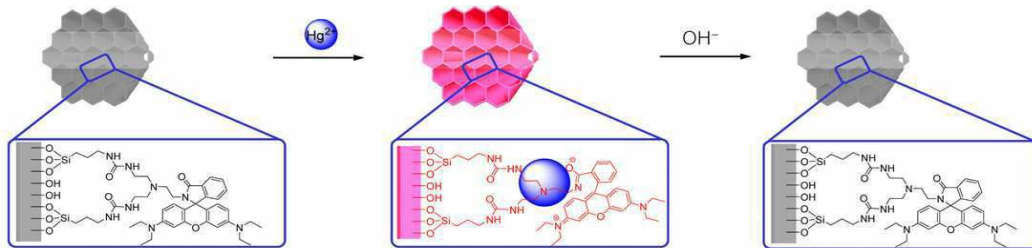
도면9



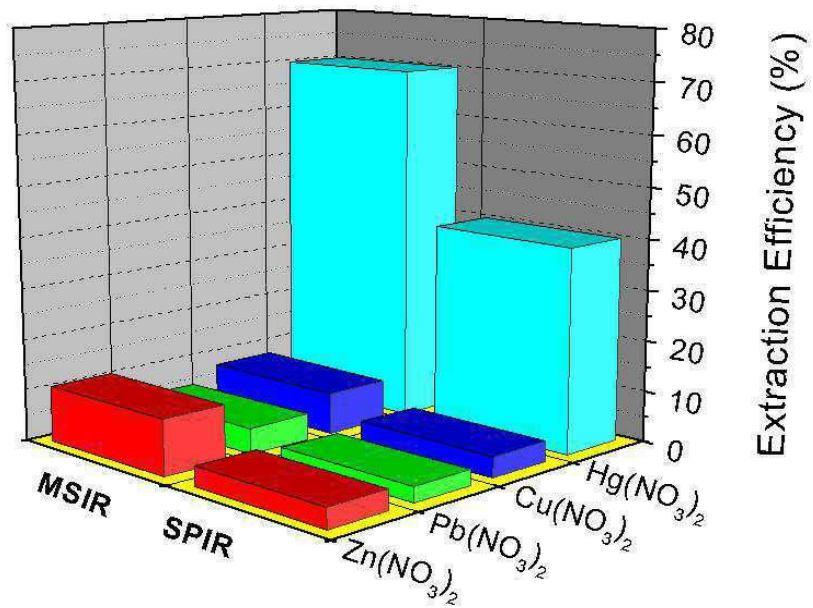
도면10



도면11



도면12



도면13

