



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0073725
(43) 공개일자 2009년07월03일

(51) Int. Cl.

B01J 20/00 (2006.01) B01J 20/02 (2006.01)

C07C 233/36 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0141753

(22) 출원일자 2007년12월31일

심사청구일자 2007년12월31일

(71) 출원인

경상대학교산학협력단

경상남도 진주시 가좌동 900

한국기술교육대학교산학협력단

충남 천안시 병천면 가전리 307 한국기술교육대학교내

(72) 발명자

정종화

경남 진주시 주악동 금호석류아파트 107-1002

조남준

충남 천안시 불당동 757 현대아이파크 103-1101

김은정

경남 마산시 월영동 동아아파트 105-1103

(74) 대리인

권오식, 박창희, 김종관

전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 특정 중금속 이온에 대해 선택적 발색성을 갖는 유기-무기하이브리드형 흡착제 및 이를 이용한 광학센서

(57) 요약

본 발명은 특정 중금속 이온에 대해 선택적 결합력 및 발색성을 갖는 흡착제 및 이를 이용한 광학센서에 관한 것으로, 상세하게는 특정 중금속 이온에 대한 선택적 결합력을 갖는 비고리형 호스트형 발색단을 실리카 지지체 표면에 공유 결합에 의해서 도입된 유기-무기 하이브리드형 흡착제 및 이를 이용하여 특정 중금속 이온에 대해 선택적 발색성을 나타내는 광학센서에 관한 것이다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2007-02002-0037-0/R-2007-2-067
부처명	환경부, 한국환경진흥연구원/산업자원부
연구사업명	차세대 핵심환경기술개발사업/전력산업연구개발사업
연구과제명	고효율 중금속 분리/제거용 다공성 유기-무기 하이브리드나노소재 개발/석탄 화력발전소 배출가스의 수은제거를위한 소재 개발
주관기관	경상대학교/한국기술교육대학교
연구기간	2007년 04월 01일 ~ 2009년 03월 31일/2007년 03월 01일 ~ 2009년 02월 28

특허청구의 범위

청구항 1

금속 양이온에 대한 선택적 결합력을 갖는 비고리형 호스트 및 발색단을 갖는 발색 수용체 화합물이 실리카 지지체 표면에 결합되어 형성되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대한 선택적 발색성을 갖는 유기-무기 하이브리드형 흡착제.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 비고리형 호스트는 이중원자로 1개 이상의 산소, 1개 이상의 질소를 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발색성을 갖는 유기-무기 하이브리드형 흡착제.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 발색단은 아조기, 니트로기, 카보닐기, C=N기, 탄소-탄소 이중결합, 탄소-탄소 삼중결합, 니트로소기, 티오카보닐기 또는 아족시기에서 선택되는 1종 이상을 포함하는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발색성을 갖는 유기-무기 하이브리드형 흡착제.

청구항 4

제 1항에 있어서,

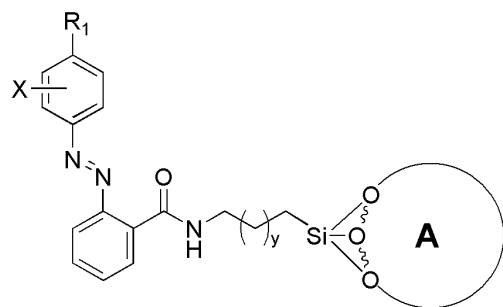
상기 실리카 지지체는 실리카 메조포러스, 실리카 입자, 실리카 나노튜브, 실리카 나노로드에서 선택되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발색성을 갖는 유기-무기 하이브리드형 흡착제.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 흡착제는 하기 구조식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발색성을 갖는 유기-무기 하이브리드형 흡착제.

[구조식 1]



[상기 구조식 1에서, A는 실리카 메조포러스 실리카 나노로드, 실리카 입자, 실리카 나노튜브에서 선택되는 실리카 지지체이고;

R₁은 이중원자로 1개 이상의 산소, 1개 이상의 질소를 포함하는 비고리형 호스트이고;

X는 수소, C1~C7의 알콕시기 또는 C1~C7의 알킬기로부터 선택되는 치환기이며;

y는 0 내지 5의 정수이다.]

청구항 6

제 5항에 있어서,

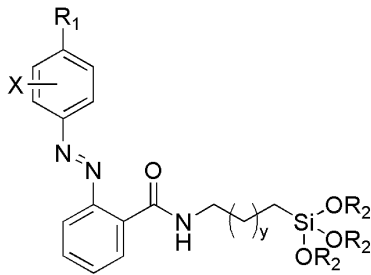
상기 구조식 1에서 R_1 은 $\begin{matrix} R_{11} \\ | \\ \text{---}N \\ | \\ R_{12} \end{matrix}$ 이고, R_{11} 및 R_{12} 는 독립적으로 $\begin{matrix} \text{---} \\ | \end{matrix} (CH_2)_n \left(\begin{matrix} O \\ || \\ C-CH_2 \end{matrix} \right)_m \begin{matrix} O \\ || \\ C \end{matrix} -O-R_{13}$ 이고, R_{13} 은 C1~C7의 알킬기로부터 선택되고, n 은 1 내지 3의 정수로부터 선택되며, m 은 0 내지 3의 정수로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발색성을 갖는 유기-무기 하이브리드형 흡착제.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 발색 수용체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발색성을 갖는 유기-무기 하이브리드형 흡착제.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, R_1 은 이중원자로 1개 이상의 산소, 1개 이상의 질소를 포함하는 비고리형 호스트이며;

R_2 는 C1~C7의 알킬기로부터 선택되고;

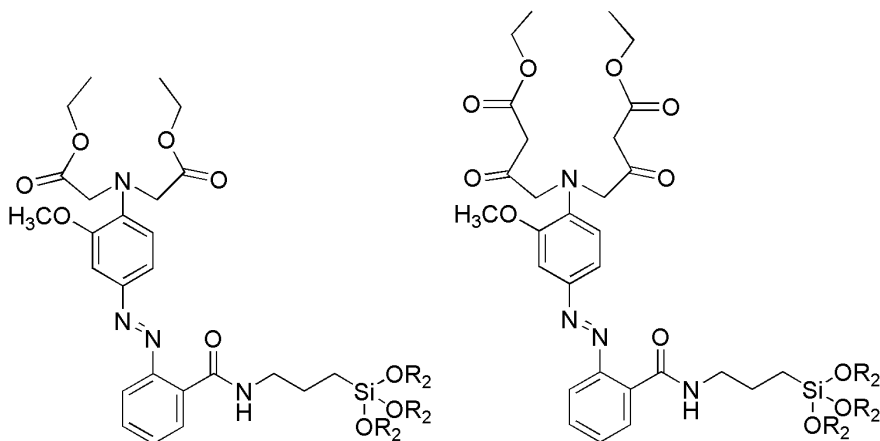
X 는 수소, C1~C7의 알콕시기 또는 C1~C7의 알킬기로부터 선택되며;

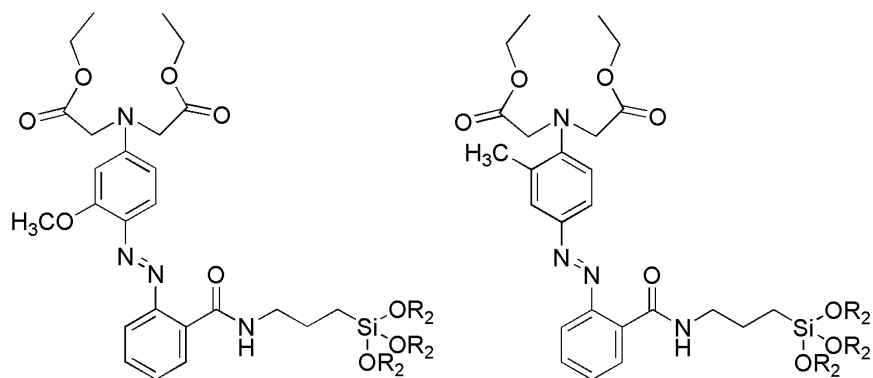
y 는 0 내지 5의 정수이다.]

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 발색 수용체 화합물은 하기 구조의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발색성을 갖는 유기-무기 하이브리드형 흡착제.



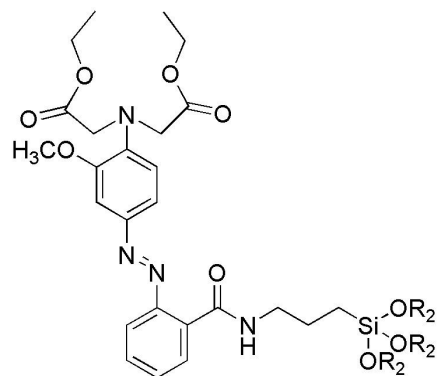


[상기 구조에서 R₂는 C1-C7의 알킬기로부터 선택된다.]

청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 발색 수용체 화합물은 하기 구조의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발색성을 갖는 유기-무기 하이브리드형 흡착제.



[상기 구조에서 R₂는 C1-C7의 알킬기로부터 선택된다.]

청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 금속 양이온은 Hg²⁺인 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 발색성을 갖는 유기-무기 하이브리드형 흡착제.

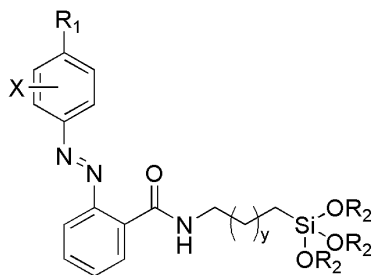
청구항 11

제 1항 내지 제10항에 따른 금속 양이온에 대해 선택적 발색성을 갖는 유기-무기 하이브리드형 흡착제를 이용한 광학센서.

청구항 12

하기 화학식 1로 표시되는 금속 양이온에 대해 선택적 결합력 및 발색성을 갖는 발색수용체 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, R₁은 이종원자로 1개 이상의 산소, 1개 이상의 질소를 포함하는 비고리형 호스트이며;

R₂는 C1-C7의 알킬기로부터 선택되고;

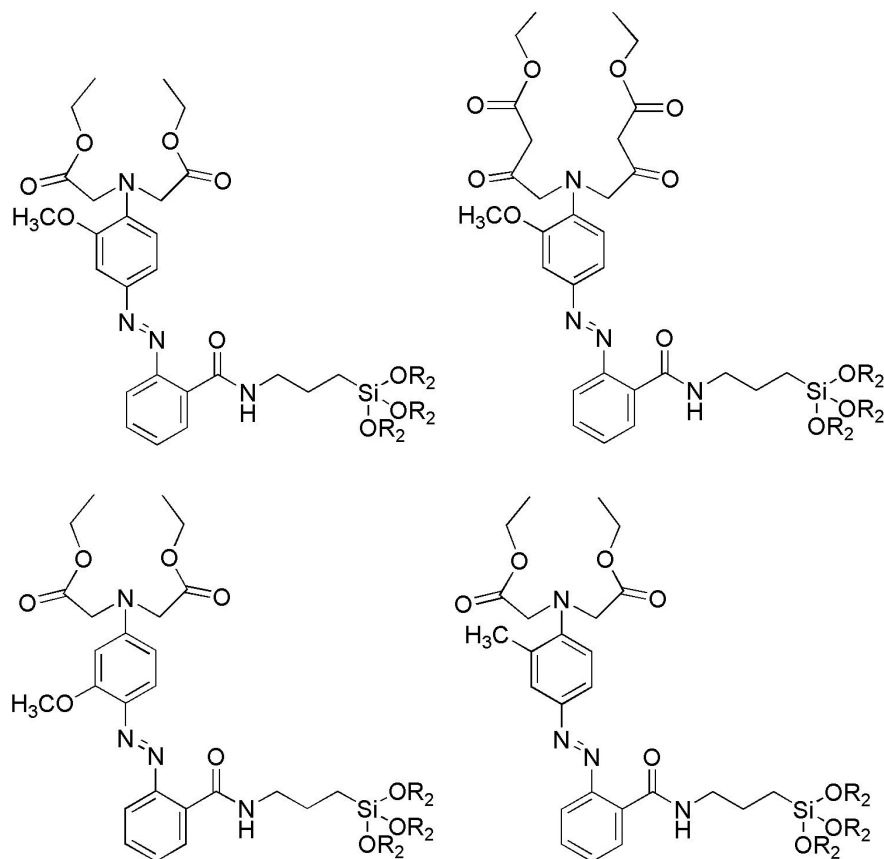
X는 수소, C1-C7의 알콕시기 또는 C1-C7의 알킬기로부터 선택되며;

y는 0 내지 5의 정수이다.]

청구항 13

제 12항에 있어서,

상기 발색 수용체 화합물은 하기 구조의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적 결합력 및 발색성을 갖는 발색수용체 화합물.



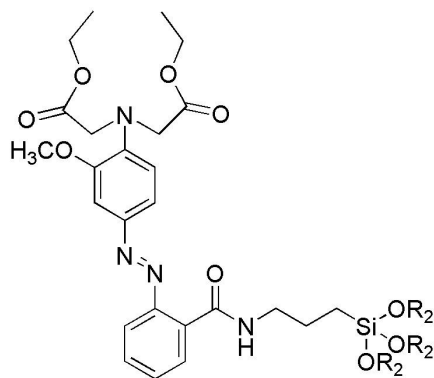
[상기 구조에서 R₂는 C1-C7의 알킬기로부터 선택된다.]

청구항 14

제 13항에 있어서,

상기 발색 수용체 화합물은 하기 구조의 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 금속 양이온에 대해 선택적

결합력 및 발색성을 갖는 발색수용체 화합물.



[상기 구조에서 R₂는 C1-C7의 알킬기로부터 선택된다.]

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

- <1> 본 발명은 금속 양이온에 대한 선택적 결합력 및 발색성을 갖는 흡착제 및 이를 이용한 광학센서에 관한 것으로 상기 흡착제는 금속 양이온에 대한 선택적 결합력을 갖는 비고리형 호스트 및 발색단을 갖는 발색 수용체 화합물이 실리카 지지체 표면에 결합되어 형성되는 것을 특징으로 한다.

배경 기술

- <2> 화학센서는 특정 수용체에 유기, 무기 분자와 같은 게스트 분자의 결합에 의해서 수용체의 전자 상태, 발색 혹은 발광의 변화를 이용하여 신호로 사용하는 분야이다. 이러한 센서는 폐기물관리, 환경화학, 임상 독성학, 방사 핵의 생물정보와 같은 여러 분야에서 오염물질의 쉬운 검출, 정량 혹은 분리에 대한 응용성 때문에 큰 주목 받고 있다[G. K. Walkup, B. Imperiali, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3053 - 3054.; Miyawaki, J. Llopis, R. Helm, J. M. McCaffery, J. A. Adams, M. Ikura, R. Y. Tsien, *Nature* **1997**, *388*, 882 - 887.; M. M. Henary, C. J. Fahrni, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 5210 - 5220.; J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz, *Sens. Actuators B* **1999**, *54*, 3 - 15.; F. Turner, *Science* **2000**, *290*, 1315 - 1317.; P. Chen, C. He, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 728 - 729.; J. V. Ros-Lis, M. D. Marcos, R. M. Manez, K. Rurack, J. Soto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 4405 - 4407]. 특히 많은 금속 이온 중에서 수은 및 납과 같이 독이 있는 금속 이온은 환경오염물질로 작용하기 때문에 이와 같은 독성 금속 이온의 선택적 검출 및 분리는 환경학적 측면에서 매우 중요하다. 현재 원자흡수 또는 원자발광 분광법과 같은 기기분석은 독성 금속 이온의 검출에 관련된 적용에 일반적으로 사용되고 있을지라도, 현장에서 즉시 독성이 있는 금속 이온의 검출 법은 아직까지 개발이 필요하다. 이러한 복잡한 실험 방법의 관점에서 고감도, 짧은 감응시간 및 높은 선택성을 제공하는 독성 이온의 감지를 위한 센서 물질의 개발이 중요시되고 있다[X. Wang, C. Drew, S. H. Lee, K. J. Senecal, J. Kumar, L. A. Samuelson, *Nano Lett.* **2002**, *2*, 1273 - 1275.; R. Metivier, I. Leray, B. Valeur, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 4480 - 4490.]. 모든 센서 중에서, 상당한 또는 복잡한 분광기기의 사용 없이, 현지의 실시간의 정성 또는 정량 검출을 허용하는 광학 센서는 환경분석에서 오염물질 종의 결정을 위한 방법으로서 상당한 관심을 받고 있다. 그러나, 지금까지 개발된 대부분의 센서는 오염물질 종의 원격감지를 제어하기 위한 가능성의 결핍을 나타내면서, 독성이온의 허용수준(허용농도)이하의 검출을 위한 제한된 감지력을 가지고 있다.
- <3> 최근 나노물질과 나노기술의 진보에 따라, 새로운 방법으로 광학센서 및 바이오센서가 만들어지고 있다. 그리고 고감도의 고체-상태 센서가 개발되고 있다[E. Palomares, R. Vilar, A. Green, J. R. Durrant, *Adv. Funct. Mater.* **2004**, *14*, 111 - 114.; J. Shi, Y. Zhu, X. Zhang, W. R. G. Baeyens, A. M. Garcia-Campana, *Trends, Anal. Chem.* **2004**, *23*, 351 - 360.; S. O. Obare, R. E. Hollowell, C. J. Murphy, *Langmuir* **2002**, *18*, 10407 - 10410.; T. Balaji, S. A. E. -Safty, H. Matsunaga, T. Hanaoka, F. Mizukami, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 7202 - 7208.; E. Palomares, M. V. Mart, T. Torres, E. Coronado, *Adv. Funct. Mater.* **2005**, *15*, 803 - 809.]. 그러나, 최근에 SBA-5 및 MCM-41은 광학 화학센서의 개발에 대한 상당한 관심을 받고 있다[G.

Wirnsberger, B. J. Scott, G. D. Stucky, *Chem. Commun.* **2001**, 119 - 120.; L. Mercier, T. J. Pinnavaia, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 500.; R. Metivier, I. Leray, B. Lebeau, B. Valeur, *J. Mater. Chem.* **2005**, *15*, 2965 - 2973.; T. Balaji, M. Sasidharan, H. Matsunaga, *Anal. Bioanal. Chem.* **2006**, *384*, 488 - 494.; B. Desacalzo, D. Jimenez, M. D. Marcos, R. M. Manez, J. Soto, J. El Haskouri, C. Guillem, D. Beltran. P. Amoros, M. V. Borrachero, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 966.; M. Boiocchi, M. Bonizzoni, L. Fabbrizzi, G. Piovani, A. Taglietti, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3847 - 3852.; M. Comes, G. R. Lopez, M. D. Marcos, R. M. Manez, F. Sancenon, J. Soto, L. A. Villaescusa, P. Amoros, D. Beltran, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2918 - 2922.]. 이러한 물질들은 감지 기술의 분야에서 다른 방법을 넘어 상당한 이점을 제공할 지라도, 여전히 나노-광학센서에서 단기-평가 과정을 가지고 낮은 농도에서 환경적으로 중요한 독성 종의 검출 및 결정이라는 주요기술 과제를 풀기 위한 노력이 요구되고 있다.

발명의 내용

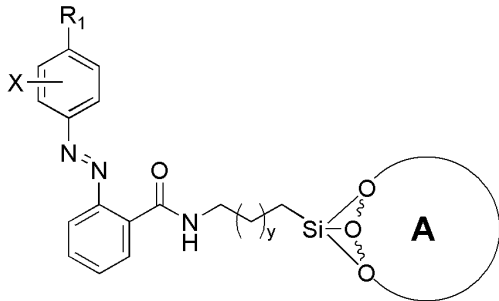
해결 하고자하는 과제

- <4> 본 발명의 목적은 금속 양이온에 대하여 높은 흡착력을 가지며 회수가 용이한 금속 양이온 흡착제 및 이를 이용한 금속 양이온 검출용 광학센서를 제공하는 데 있다.
- <5> 또한 본 발명의 또 다른 목적은 금속 양이온이 흡착되기 전 후의 색깔의 변화가 현저한 금속 양이온 검출용 광학센서를 제공하는 데 있다.
- <6> 또한 본 발명은 환경 분야에서 특정 금속 양이온 검출을 위한 휴대용 색측정기(colorimetric kit)용 또는 휴대용 화학센서 키트를 제공하는 데 또 다른 목적이 있다.
- <7> 이에 본 발명자들은 발색 수용체가 고정된 메조포러스가 나노물질의 구형구조와 비교해 볼 때 더 큰 표면적 및 일정한 크기의 동공 때문에 환경오염물질에서 특정 게스트 분자에 대한 선택적이고 효과적인 흡착제로서 유용하고, 간단한 필터로 오염물질로부터 메조포러스를 쉽게 분리할 수 있으며, 메조포러스는 나노-크기의 장치의 개발을 위한 감지물질로서 적용할 수 있는 이점이 있고, 발색 수용체가 실리카 메조포러스의 내벽에 고정된다면, 나노필터로서 사용될 수 있다는 사상에 기초하여 금속 양이온에 대한 선택적 결합력을 갖는 비고리형 호스트 및 발색단을 갖는 발색 수용체 화합물을 합성한 후 실리카 지지체의 표면에 결합시킴으로써 본 발명을 완성하게 되었다.
- <8> 따라서 본 발명은 구체적으로 특정 금속 양이온, 특히 수은 이온에 대한 선택적 결합력을 갖는 비고리형 호스트, 및 발색단을 갖는 발색 수용체 화합물이 실리카 지지체 표면에 결합되어 형성되는 물질을 사용하는 것을 특징으로 하는, 특정 금속 양이온, 특히 수은 이온에 대한 흡착제 및 이를 이용한 광학센서를 제공하는데 목적이 있다.

과제 해결수단

- <9> 본 발명은 특정 금속 양이온에 대해 선택적 결합력 및 발색성을 갖는 흡착제 및 이를 이용한 광학센서에 관한 것으로, 상세하게는 금속 양이온에 대한 선택적 결합력을 갖는 비고리형 호스트, 및 발색단을 갖는 발색 수용체 화합물이 실리카 지지체 표면에 결합되어 형성되는 것을 특징으로 한다.
- <10> 즉, 본 발명에 따른 금속 양이온 흡착제는 실리카 지지체(A)와, 상기 실리카지지체 표면에 결합된 발색 수용체(B)로 이루어지며, 상기 발색 수용체는 금속 양이온에 대한 선택적 결합력을 갖는 비고리형 호스트와 발색단을 가지고 있어 게스트인 금속 양이온의 결합에 따른 선택적 결합력 및 발색성을 나타내는 것을 특징으로 한다.
- <11> 상기 금속 양이온에 대한 선택적 결합력을 갖는 호스트는 탄소수 C4~C30의 비고리형 치환기로 이중원자로 1개 이상, 보다 구체적으로는 1~10개의 산소, 1개 이상, 보다 구체적으로는 1~5개의 질소를 포함한다.
- <12> 또한, 상기 발색단은 아조기, 니트로기, 카보닐기, C=N기, 탄소-탄소 이중결합, 탄소-탄소 삼중결합, 니트로소기, 티오카보닐기 또는 아족시기에서 선택되는 1종 이상이고, 상기 실리카 지지체는 실리카 나노튜브, 실리카 나노스피어, 실리카 입자(silicagel 60), 실리카 메조포러스(SBA-15, MCM-41)에서 선택되는 것을 특징으로 한다.
- <13> 한편, 상기 실리카 지지체 중에서 실리카 메조포러스는 본원 발명자에 의해 출원된 대한민국 등록특허 제10-700638호에 그 제조방법이 기재되어 있으며, 하기의 단계로 실리카 메조포러스를 제조할 수 있다.

- <14> 1) 콜레스테롤 기반의 겔화분자를 줄-겔법으로 튜브형의 주형을 제조하는 단계;
- <15> 2) 유기 실란 화합물과 상기 제조된 튜브 주형의 표면을 축합반응시키는 단계; 및
- <16> 3) 콜레스테롤 기반의 겔화분자로 형성된 내부 주형을 제거하는 단계.
- <17> 본 발명에 따른 특정 금속 양이온에 대해 선택적 발색성을 갖는 흡착제는 하기 구조식 1로 표시된다.
- <18> [구조식 1]

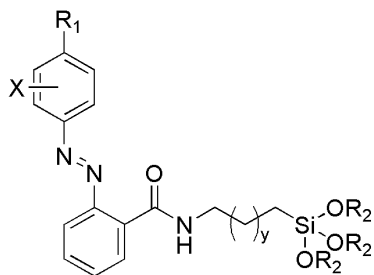


- <19>
- <20> [상기 구조식 1에서, A는 실리카 메조포러스 실리카 나노로드, 실리카 입자, 실리카 나노튜브에서 선택되는 실리카 지지체이고;
- <21> R₁은 이종원자로 1개 이상의 산소, 1개 이상의 질소를 포함하는 비고리형 호스트이고;
- <22> X는 수소, C1~C7의 알콕시기 또는 C1~C7의 알킬기로부터 선택되는 치환기이며;
- <23> y는 0 내지 5의 정수이다.]

- <24> 보다 바람직하게는 상기 구조식 1에서 R₁은 $\text{---N}^{\text{R}_{11}}\text{---N}^{\text{R}_{12}}\text{---}$ 이고, R₁₁ 및 R₁₂는 독립적으로 $\text{---(CH}_2\text{)}_n\text{---}\left(\text{C(=O)---CH}_2\right)_m\text{---C(=O)---O---R}_{13}$ 이고, R₁₃은 C1~C7의 알킬기로부터 선택되고, n은 1 내지 3의 정수로부터 선택되며, m은 0 내지 3의 정수로부터 선택된다.

- <25> 본 발명에 따른 금속 양이온 흡착제는 실리카 지지체(A)와, 상기 실리카지지체 표면에 결합된 발색 수용체(B)로 이루어지며, 상기 발색 수용체(B)는 하기 화학식 1로 표시되는 발색 수용체 화합물과 실리카 지지체와의 결합에 의해 실리카 지지체 표면에 형성된다.

- <26> [화학식 1]

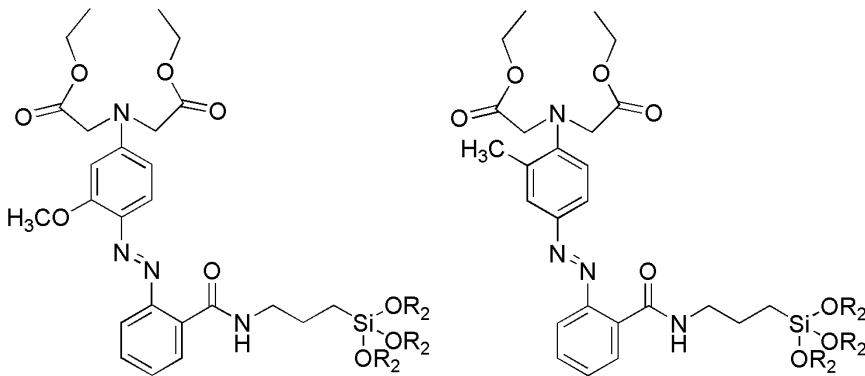
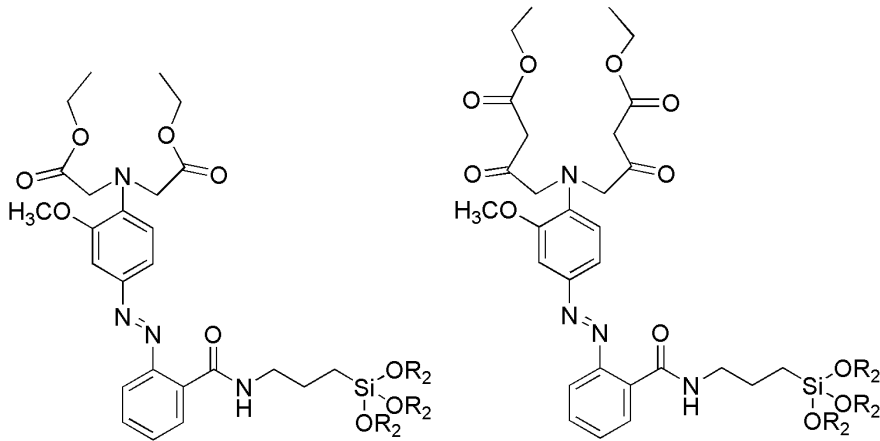


- <27>
- <28> [상기 화학식 1에서, R₁은 이종원자로 1개 이상의 산소, 1개 이상의 질소를 포함하는 비고리형 호스트이며;
- <29> R₂는 C1~C7의 알킬기로부터 선택되고;
- <30> X는 수소, C1~C7의 알콕시기 또는 C1~C7의 알킬기로부터 선택되며;
- <31> y는 0 내지 5의 정수이다.]

<32> 보다 바람직하게는 상기 화학식 1에서 R_1 은 $\begin{matrix} R_{11} \\ | \\ \text{---}N \\ | \\ R_{12} \end{matrix}$ 이고, R_{11} 및 R_{12} 는 독립적으로

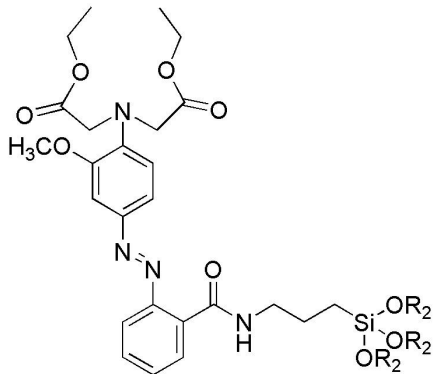
$\begin{matrix} \text{O} \\ || \\ \text{---}(CH_2)_n\text{---}C\text{---}CH_2\end{matrix}$ 이고, R_{13} 은 C1~C7의 알킬기로부터 선택되고, n 은 1 내지 3의 정수로부터 선택되며, m 은 0 내지 3의 정수로부터 선택된다.

<33> 상기 발색 수용체 화합물은 보다 구체적으로는 하기 구조의 화합물로부터 선택될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.



<36> [상기 구조에서 R_2 는 C1-C7의 알킬기로부터 선택된다.]

<37> 상기 발색 수용체 화합물로서 하기 구조의 화합물을 사용하는 것이 가장 바람직하다.



<39> [상기 구조에서 R_2 는 C1-C7의 알킬기로부터 선택된다.]

<40> 본 발명에 따른 흡착제는 Hg^{2+} 에 대하여 보다 높은 결합력 및 선택적 발색성을 나타내어 Hg^{2+} 의 흡착제 및 Hg^{2+} 의

검출용 광학센서로 사용하기에 보다 바람직하다. 이는 발색단 내부에서 공여체 말단(브릿지헤드 질소)로부터 발색 수용체 말단으로 망상의(net) 전자 전하 이동을 야기시켜, 브릿지헤드 질소원자와 수은 이온(Hg^{2+}) 사이에 강한 배위 결합을 형성하기 때문으로 판단된다.

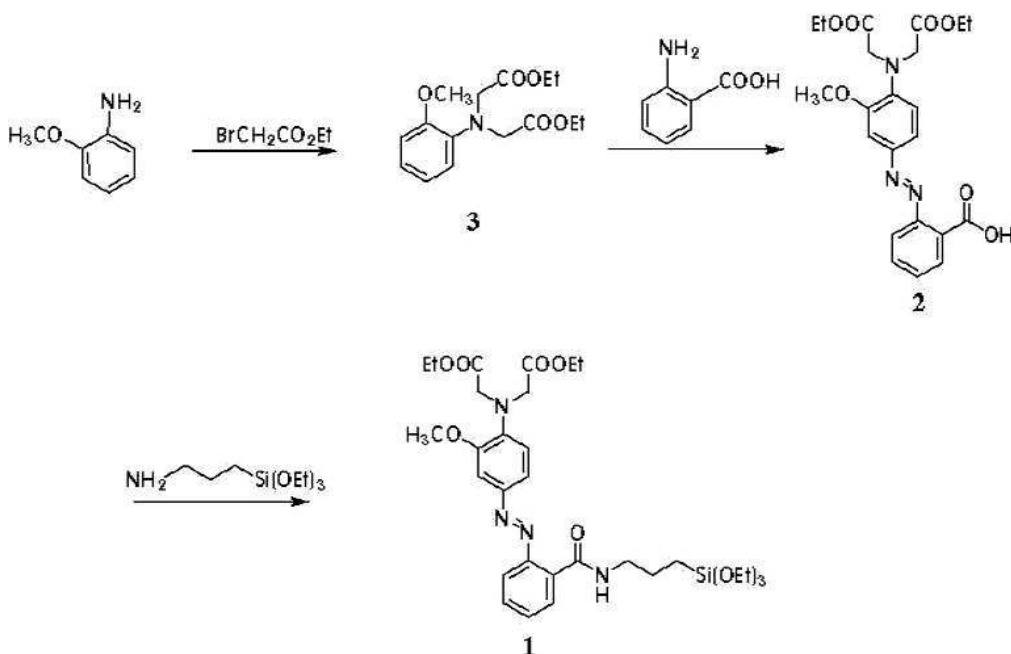
효 과

<41> 본 발명에 따른 흡착제 및 이를 이용한 광학센서는 표면적이 높은 실리카 지지체 표면에, 금속 양이온에 대한 선택적 결합력을 갖는 비고리형 호스트 및 발색단을 포함하는 발색 수용체 화합물을 결합시켜 제조한 것으로서 금속 이온 특히 수은 이온에 대한 높은 흡착력을 나타내며, 흡착 전 후에 색의 변화가 뚜렷하고 염기에 의한 재생이 용이한 장점이 있다. 따라서 환경 분야에서 특정 금속 이온을 검출하기 위한 휴대용 색측정기(colorimetric kit)로 사용하거나 본 발명에 따른 특정 금속 양이온에 대해 선택적 발색성을 갖는 광학센서를 기질 위에 코팅시킴으로써 특정 금속 이온의 검출을 위한 휴대용 화학센서 키트로 사용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<42> 이하, 실시예를 들어 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나 본 발명이 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

<43> [제조예 1] 발색 수용체 화합물 1의 제조



<44>

<45> 화합물 3의 제조

<46> 무수 디메틸포름아미드(DMF) 20mL에 *O*-아니신(*O*-Anisidine) 5g을 넣고 진공처리 한 후, K_2HPO_4 16.26g, KI 5g를 넣은 뒤 질소 풍선을 설치하여 외부 공기를 차단시켰다. 그리고 주사기로 $BrCH_2CO_2Et$ 15.6g을 넣은 뒤 60 °C로 환류시켰다. 7일 후 반응물을 필터한 후 걸러진 액상의 반응물에 에틸 아세테이트를 과량 넣어 교반한 후 에틸 아세테이트 층에 $MgSO_4$ 를 넣어 물을 제거하였다. 그리고 한번 더 물로 분별깔대기를 사용하여 최대한 DMF를 제거하였다. 이렇게 얻은 반응물의 용매를 감압제거 후 얻은 갈색의 카라멜 형태인 5.2 g의 화합물 3을 얻었다.

<47> 화합물 2의 제조

<48> 황산 0.8mL과 아세트산 2mL를 0°C 조건에서 섞어주고, 안트라닐산 1.81g 과 $NaNO_2$ 0.91g 과 물1.5mL를 섞은 다음 이 두 가지를 혼합하여 디아조늄염을 제조하였다. 화합물 3 3g을 DMF 5mL에 넣고 녹인 후, 제조한 디아조늄염을 넣고 0 °C에서 2시간, 실온에서 12시간 교반하였다. 이어서 클로로포름 40mL와 물 20mL로 3회 세척한 후 용매를 감압제거하여 화합물 2 3g을 얻었다.

<49> m.p. 86-88 °C; 1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$, TMS) δ = 8.10 (d, 2J (H,H) = 7.75 Hz, 1H; Ar-H), 7.59 (d, 2J

(H,H) = 7.2 Hz, 1H; Ar-H), 7.48 (t, 3J (H,H) = 7.8Hz, 1H; Ar-H), 6.9 (d, 2J (H,H) = 4.5 Hz, 1H; Ar-H), 4.18 (m, 8H), 3.8 (s, 3H; CH₃), 1.26(t, 3J (H,H) = 7.2 Hz, 6H; CH₃) ; ^{13}C NMR (300 MHz, CDCl₃, TMS) δ = 187, 182, 154, 144, 135, 134, 134, 133, 133, 127, 127, 125, 120, 116, 58, 43, 42, 23, 18, ; IR (KBr): ν = 3414, 3270, 2940, 2856, 1870, 1735, 1637, 968, 804 cm⁻¹ ; HRMS (FAB⁺) m/z 443.17 [(M+H)⁺ calcd for C₂₂H₂₅N₃O₇: 443.20].

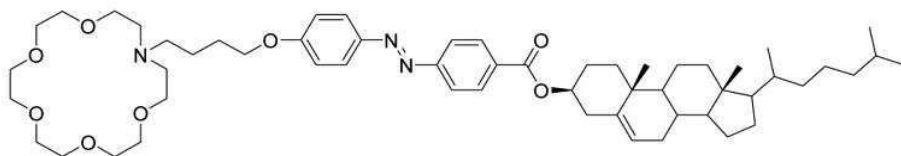
<50> 화합물 1의 제조

<51> 화합물 2 3g을 둥근 바닥 플라스크에 넣고 3-트리에톡시실릴 프로판-1-아민 1.94g과 1,3-디사이클로헥실카보디이미드 1.8g과 4-디메틸아미노피리딘 3g을 넣은 뒤 진공을 걸어준 뒤 질소 풍선을 설치하고 주사기로 무수 에틸 아세테이트를 약 20mL 넣어준 뒤 실온에서 24시간 반응시키고, 약 50℃에서 1시간 동안 가열하였다. 용매를 감압제거하여 목적하는 화합물 1 0.8g을 얻었다.

<52> Mp 91-98 °C ; 1H NMR (300 MHz, DMSO) δ = 7.5, 7.5, 7.4(m, 3H) 6.9, 6.8, 6.8, 6.7 (m, 4H), 4.17(t, 3J (H,H) = 6.9Hz, 1H; Ar-H), 3.79 (s, 3H), 1.73(t, 3J (H,H) = 2.4Hz, 1H; Ar-H) 1.24 (m, 15H); IR (KBr): ν = 3414, 3270, 2940, 2856, 1870, 1735, 1637, 1121, 968, 804cm⁻¹ ; HRMS (FAB⁺) m/z 646.30 [(M+H)⁺ calcd for C₃₁H₄₆N₄O₉Si:646.34].

<53> [실시예 1] 메조포러스-1의 제조

<54> 하기 구조의 콜레스테롤 기반 겔화분자 30mg을 1-부탄올 1mL에 첨가하고 용액이 투명해질 때까지 가온하였다. 반응 혼합물은 상온 정지상태(static condition)에서 10시간 동안 방치한 후 여기에 테트라에톡시실란(TEOS, tetraethoxysilane) 200mg, 벤질아민 100mg 및 물 100mg을 더 첨가하여 다시 용액이 투명해질 때까지 가열하고 이를 상온 정지상태(static condition)에서 7일간 방치하였다. 그 다음, THF로 세척하고, 질소대기 하 200℃에서 1시간 및 500℃에서 2시간 그리고 호기상태 하 500℃에서 4시간의 3차례에 걸친 소성으로 콜레스테롤 기반의 겔화분자를 제거하여 실리카 메조포러스를 흰색 고체로 얻어졌다(도 2).



콜레스테롤-기반 겔화분자

<55>

<56> 상기 제조예 1에서 제조된 발색 수용체 화합물 1(100mg)을 무수 톨루엔(5mL)에 용해시킨 후 실리카 메조포러스(100mg)를 첨가하고, 24시간 동안 환류 교반시켰다. 환류가 종결되면 상온으로 냉각하고, 생성된 노란색 고체를 여과한 다음 미반응된 발색 수용체 화합물 1을 제거하기 위해 테트라하이드로퓨란(THF)으로 세척한 후 진공 하에서 건조하여 본 발명에 따른 광학센서인 노란색 고체의 메조포러스-1을 얻었다.

<57> 앞서 제조된 실리카 메조포러스 및 메조포러스-1에 대하여 주사현미경(SEM), 투과전자현미경(TEM), UV-vis 흡수 스펙트럼 및 열중량분석(TGA)을 진행하였다.

<58> 도 3의 TEM 분석결과 실리카 메조포러스(도 3a)는 튜브가 여러 개 모여서 벌집모양의 형태를 갖추고 있으며, 균일한 크기 규격 약 5nm의 동공을 가지면서 속이 빈 구조를 나타냈다. 본 실시예에 따라 제조된 메조포러스-1(도 3b)은 TEM 이미지 결과가 실리카 메조포러스(도 3a)와 거의 동일한 형태였고 균일한 크기 규격, 즉, 약 2nm 두께의 벽과 5nm의 동공을 갖는 속이 빈 구조의 TEM 이미지를 나타냈다. 상기 TEM 이미지로부터 발색 수용체 화합물 1이 전 졸-겔 반응(post sol-gel reaction)에 의해 메조포러스-1의 표면에 성공적으로 고정되어 있음을 알 수 있었다.

<59> 또한, 도 4의 열중량분석(TGA) 결과로부터, 메조포러스-1은 전체 중량에 대하여 18중량%의 발색 수용체 화합물 1을 포함하고 있음을 알 수 있다.

<60> [비교예 1] SSP-1의 제조

<61> 상기 실시예 1에서 사용되는 실리카 메조포러스 대신에, 상업적으로 판매되는 구형의 실리카 입자(SSP)를 사용

하여 실시예 1과 동일한 방법으로 SSP의 표면에 발색 수용체 화합물 1을 고정시켜 SPP-1을 제조하였다. 도 5의 열중량분석(TGA) 결과로부터, SSP에 고정된 발색 수용체 화합물 1은 SSP-1 전체 중량의 4.2중량%만이 구형의 실리카 입자의 표면에 고정되는 것을 알 수 있으며, 이는 SPP의 적은 표면적 때문으로 판단된다.

<62> [시험예 1] 금속 양이온에 대한 선택성 확인

<63> 금속 양이온에 대한 선택성을 확인하기 위하여 상기 실시예 1에서 제조된 옅은 노란색 고체 상태의 메조포러스-1(도 6A(a))을 다양한 금속 양이온(Ag^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} 및 Hg^{2+})의 질산염(메조포러스에 결합된 발색 수용체 화합물에 대하여 2당량)이 용해된 수용액에 첨가하고 10분간 교반시킨 뒤 여과하여 고체를 분리하여 금속-담지된 메조포러스-1의 착색 여부를 관찰하였다.

<64> Hg^{2+} 의 질산염의 수용액에 메조포러스-1을 첨가하자 10초 내에 초기 옅은 노란색에서 붉은 색으로 용액의 색깔이 변화하였으며, 분리된 고체의 색깔 또한 붉은 색이었다(도 6A(b)). 이는 발색단의 광전자가 발색단 내에서 공여체 말단(브릿지헤드 질소)로부터 수용체 말단으로 망상의 전자 전하 이동을 야기시켜 발생되는 현상으로, 발색 수용체 화합물 1의 브릿지헤드 질소원자와 Hg^{2+} 사이의 강한 배위 결합에 의한 착화합물 형성에 따른 것이다. 한편, Hg^{2+} 을 제외하고, 다른 금속 이온에서는 색변화가 관찰되지 않았다(도 6A(c)-(h)).

<65> 따라서, 메조포러스-1은 다른 금속이온 존재 하에서 Hg^{2+} 의 선택적 검출을 위한 발색 감지 물질로서 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

<66> 상기 메조포러스-1에 의한 Hg^{2+} 의 바인딩 효율을 확인하기 위하여 고체 UV-Vis 스펙트럼(U-3501, 히타치)을 비교한 결과, 붉은 색을 띠는 Hg^{2+} -담지된 메조포러스-1의 스펙트럼은 542nm에서 최대흡수피크를 나타낸 반면, Hg^{2+} 를 담지하지 않은 메조포러스-1(옅은 노란색)은 441nm에서 최대흡수피크를 나타냈다(도 6B).

<67> 이로부터, Hg^{2+} 는 효율적으로 메조포러스-1에 결합되어 있는 발색 수용체 화합물 1의 호스트 작용기 내에 바인딩되어 있음을 알 수 있었다.

<68> 상기 도 6의 메조포러스-1에 대한 관찰된 색변화는 브릿지헤드 질소원자를 포함하는 발색 수용체 화합물 1의 호스트와 Hg^{2+} 의 선택적 착물화를 반영하는 결과이다.

<69> [시험예 2] Hg^{2+} 농도 변화에 따른 메조포러스-1과 SSP-1의 검출 한계 확인

<70> Hg^{2+} 농도 변화에 따른 상기 실시예 1에서 제조된 메조포러스-1과 비교예 1에서 제조된 SSP-1의 검출 한계를 확인하기 위하여 0.01mM, 1.0mM, 10.0mM 및 100.0mM $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 수용액을 제조하였다. 상기 0.01mM 및 1.0mM $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 수용액에 메조포러스-1(실시예 1)을 첨가하였고, 10.0mM 및 100.0mM $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 수용액에 SSP-1(비교예 1)을 첨가하였다. 그 결과 도 11에 나타낸 바와 같이, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 이 첨가되지 않은 메조포러스-1(도 7(a)) 및 SSP-1 수용액(도 7(d))은 모두 옅은 노란색을 띠었다. 메조포러스-1의 색변화는 Hg^{2+} 0.01mM(도 7(b))에서부터 관찰되었으나, SSP-1의 현탁액의 색변화는 Hg^{2+} 10.0mM(도 7(e))에서부터 관찰되었다. 이로부터 Hg^{2+} 에 대한 검출 성능에 있어서 메조포러스-1은 SSP-1에 비해 최소 100배 이상 민감성을 나타냈다.

도면의 간단한 설명

<71> 도 1 : 메조포러스-1(실시예 1)를 이용한 수은 이온(Hg^{2+})의 감지 전/후의 물질의 구조 및 색깔 변화를 나타내는 개략도

<72> 도 2 : 졸-겔법에 의한 메조포러스-1(실시예 1)의 제조과정을 나타내는 개략도((a)콜레스테롤 기반의 겔화분자; (b) 튜브형의 주형; (c) TEOS의 흡착; (d) 메조포러스; (e) 메조포러스-1)

<73> 도 3 : 실리카 메조포러스 및 메조포러스-1(실시예 1)의 TEM 이미지((a) 실리카 메조포러스 TEM 이미지; (b) 메조포러스-1 TEM 이미지)

<74> 도 4 : 메조포러스-1(실시예 1)의 열중량분석(TGA) 그래프

<75> 도 5 : SSP-1(비교예 1)의 열중량분석(TGA) 그래프

<76> 도 6 : (A) 금속 이온과의 바인딩의 유무에 따른 메조포러스-1의 색 변화((a) 메조포러스-1; (b) Hg^{2+} -담지된 메조포러스-1; (c) Ag^+ -담지된 메조포러스-1; (d) Cd^{2+} -담지된 메조포러스-1; (e) Pb^{2+} -담지된 메조포러스-1; (f) Zn^{2+} -담지된 메조포러스-1; (g) Fe^{3+} -담지된 메조포러스-1; (h) Cu^{2+} -담지된 메조포러스-1) 및 (B) 금속-담지된 메조포러스-1의 UV-vis 스펙트럼

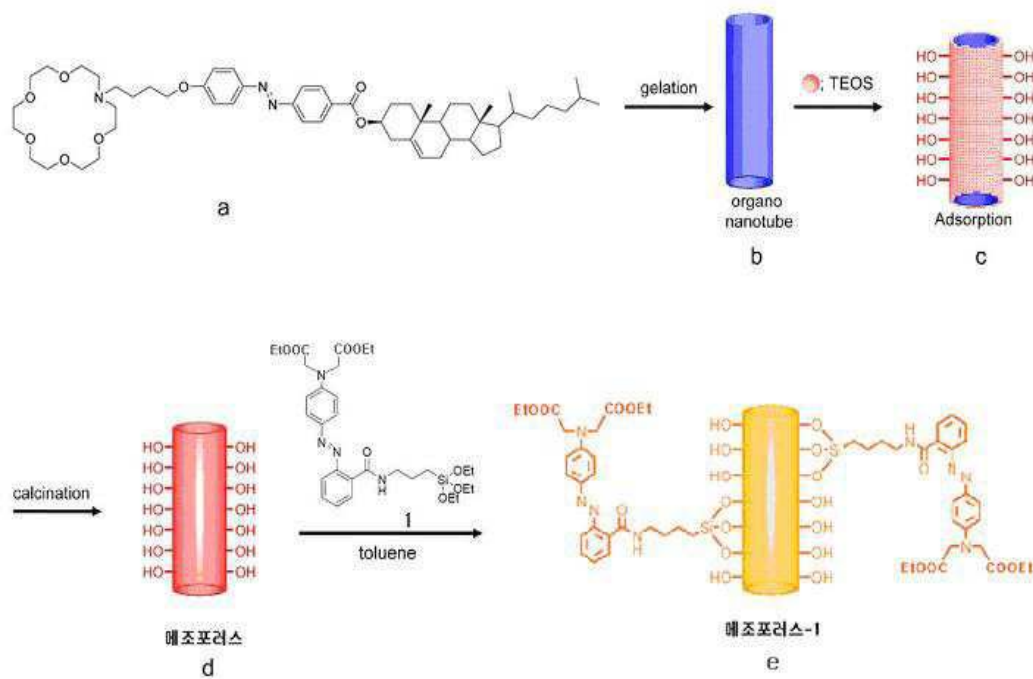
<77> 도 7 : Hg^{2+} 농도 변화에 따른 메조포러스-1과 SSP-1의 검출 한계를 확인하기 위한 사진((a) 메조포러스-1, (b) 메조포러스-1+0.01mM $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, (c) 메조포러스-1+1.0mM $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, (d) SSP-1, (e) SSP-1+10.0mM $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, (f) SSP-1+100.0mM $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$)

도면

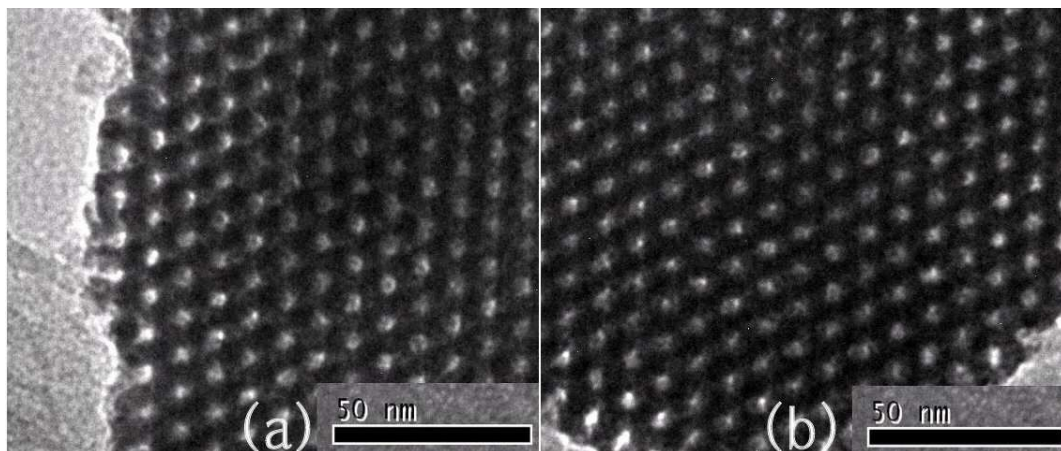
도면1



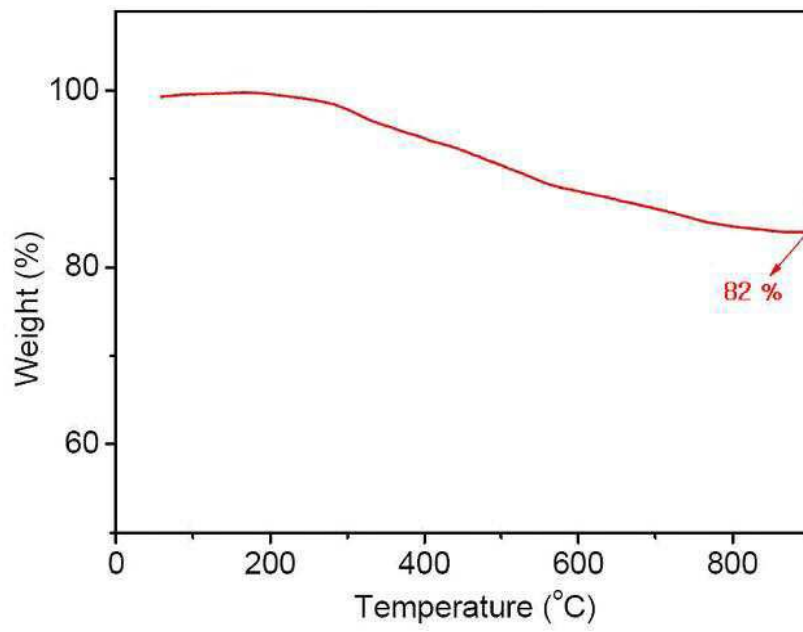
도면2



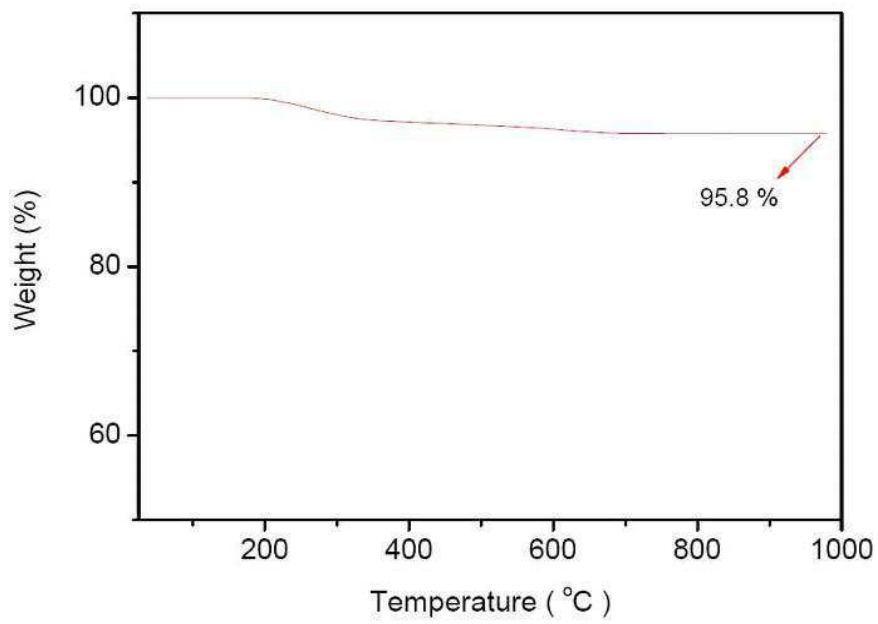
도면3



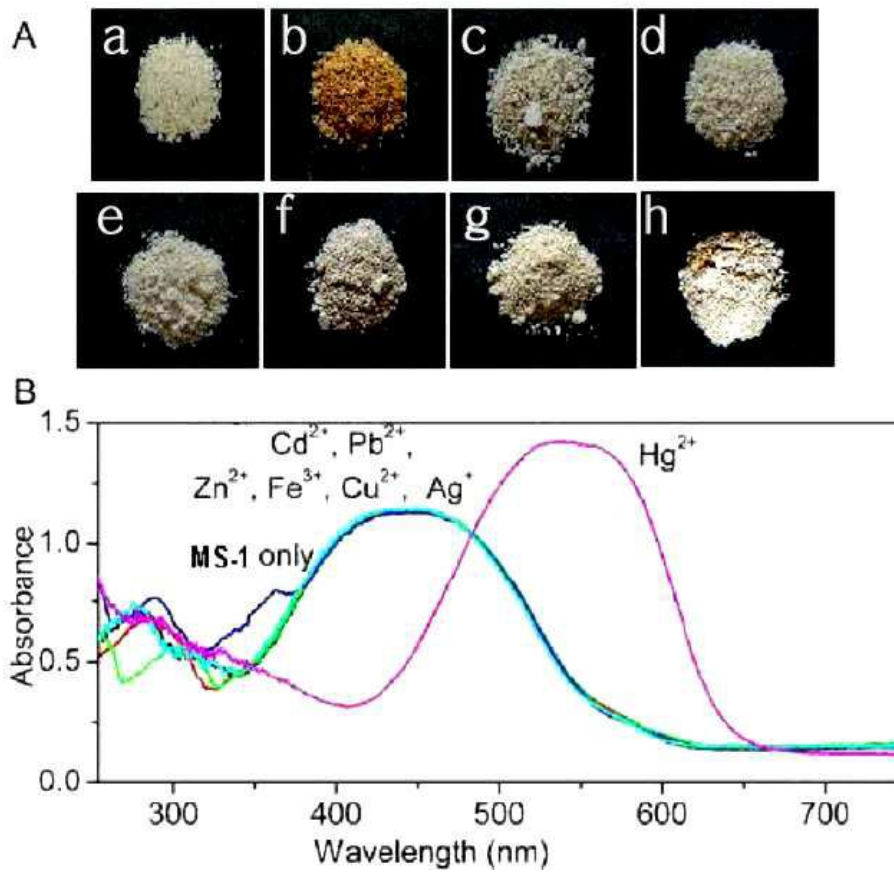
도면4



도면5



도면6



도면7

