(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0133791
(43) 공개일자 2016년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 31/02 (2006.01) *C07D 491/10* (2006.01)
G01N 21/64 (2006.01) *G01N 31/22* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 31/0206 (2013.01)
C07D 491/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0066769
(22) 출원일자 2015년05월13일
심사청구일자 2015년05월13일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
이택승
대전광역시 유성구 배울2로 78, 611동 2001호 (관평동,대덕테크노밸리6단지아파트)
김유준
충청북도 충주시 앙성면 용당1길 3-1
(74) 대리인
김홍균

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **로다민이 도입된 탄소나노입자, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 센서**

(57) 요 약

본 발명은 표면에 아민기가 도입된 탄소나노입자와 로다민 유도체의 카르복실산의 아마이드 결합으로 인해 로다민이 도입된 탄소나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

또한, 본 발명은 상기 로다민이 도입된 탄소나노입자를 포함하는 센서, 이의 제조방법 및 이를 이용한 알루미늄 이온의 정량 및 정성 분석에 대한 것이다.

(52) CPC특허분류
G01N 21/64 (2013.01)
G01N 31/22 (2013.01)

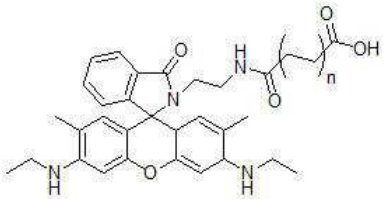
명 세 서

청구범위

청구항 1

표면에 아민기가 도입된 탄소나노입자와 하기 화학식 2로 표시되는 로다민 유도체의 카르복실산의 아마이드 결합으로 인해 로다민이 도입된 탄소나노입자.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

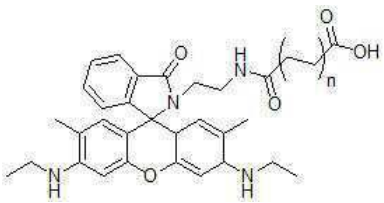
n은 1 내지 3의 정수이다.

청구항 2

아크릴산과 에틸렌다이아민을 혼합한 후, 마이크로파를 조사하여 표면에 아민기가 도입된 탄소나노입자를 제조하는 단계; 및

상기 표면에 아민기가 도입된 탄소나노입자와 하기 화학식 2로 표시되는 스파이로락탐 환에 카르복실산이 도입된 로다민 유도체를 DMSO에 녹인 후, DCC와 DMAP를 첨가하여 교반하여 표면에 로다민이 도입된 탄소나노입자를 제조하는 단계를 포함하는 로다민이 도입된 탄소나노입자의 제조방법.

[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

n은 1 내지 3의 정수이다.

청구항 3

제1항에 기재된 로다민이 도입된 탄소나노입자를 포함하는 센서.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 센서는 형광 광도계를 이용한 금속이온의 정량 및 정성 분석용인 것을 특징으로 하는 센서.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 금속이온은 알루미늄 이온인 것을 특징으로 하는 센서.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 알루미늄 이온이 스파이로락탐 환에 카르복실산이 도입된 로다민 유도체에 착물을 형성하게 됨에 따라 스파이로락탐 환의 개환으로 인한 형광변화를 통해 측정하는 것을 특징으로 하는 센서.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 표면에 아민기가 도입된 탄소나노입자와 로다민 유도체의 카르복실산의 아마이드 결합으로 인해 로다민이 도입된 탄소나노입자 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[0002] 또한, 본 발명은 상기 로다민이 도입된 탄소나노입자를 포함하는 센서, 이의 제조방법 및 이를 이용한 알루미늄 이온의 정량 및 정성 분석에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 탄소나노입자는 최근에 발견된 유망한 탄소 재료로서 10 nm 이하의 준구형의 모양을 가진 물질이다. 탄소나노입자는 물에 대한 높은 용해도, 내화학성, 내광성, 생체적합성, 낮은 독성, 쉬운 제조법의 특징을 갖는다. 탄소나노입자는 다양한 방식으로 제조가 가능하며, 열분해법, 수열분해법, 연소법, 마이크로파 조사법, 레이저 삭마법, 플라즈마 처리법 등이 그것이다 (S. N. Baker and G. A. Baker, Angew. Chem. Int. Ed., 49, 6726-6744, 2010).

[0004] 탄소나노입자는 광전자, 광촉매, 화학센서, 온도센서, 생체이미징 분야에서 응용이 가능하다. 그 중 금속이온을 감지하기 위한 화학센서 분야에서 다양한 연구가 진행되어 왔는데, 대표적인 방법으로 탄소나노입자와 금속이온 간의 결합으로 인해 생기는 형광변화로 금속이온을 검출하는 방법 (L. Zhou, Y. Lin, Z. Huang, J. Ren and X. Qu, Chem. Commun., 48, 1147-1149, 2012)과 탄소나노입자 표면에 금속이온 감응 물질을 도입하여 표면에 존재하는 감응 물질로 인한 형광변화를 통해 금속이온을 검출하는 연구가 대표적이다 (Z. X. Wang, C. L. Zheng, Q. L. Li and S. N. Ding, Analyst, 139, 1751-1755, 2014).

[0005] FRET(fluorescence resonance energy transfer)을 기반으로한 정량분석 프로브는 이론적으로 주게의 형광방출과 받게의 흡수대가 겹치게 되어 받게의 에너지가 주게로 이동하며 주게의 형광이 증폭되는 현상을 기반으로 한다. 따라서 주게의 최대 흡수파장에서 여기시켜 받게의 형광효율이 크게 증가되는 장점을 이용하여 단일분자만의 형광분석보다 민감도가 우수하며, 주게와 받게의 2가지 형광파장의 변화를 통한 색채변화 감지에 유리한 장점을 가지고 있다. 로다민 유도체는 다양한 금속이온들과의 착물을 형성하여 구조내 스파이로락탐이 개환되는 메커니즘을 통해 정량분석 프로브로 널리 사용되는 물질 중 하나이다. 스파이로락탐을 가진 로다민 유도체는 무색과 무형광을 가진 반면, 금속이온에 의해 개환된 로다민 유도체의 경우 분홍색과 강한 형광을 나타내는 특징을 가지는 것을 응용하는 정량 프로브로 연구가 진행되었다 (V. Dujols, F. Ford and A. W. Czarnik, J. Am. Chem. Soc., 119, 7386-7387, 1997; Y. K. Yang, K. J. Yook and J. Tae, J. Am. Chem. Soc., 127, 16760-16761, 2005). 이런 연구를 기반으로 금속이온의 검출을 손쉽게 육안으로 감지할 수 있는 색채적 접근이 가능하며 (S. M. Z. Hossain and J. D. Brennan, Anal. Chem., 83, 8772-8778, 2011), 이를 기반으로 하는 자극 감응형 형광변화 프로브를 통한 용액상에서의 금속이온 감지는 생체 이미징, 생체검출, 의학적 진단, 환경적 검출분야에 응용되었다 (L. J. Fan, M. M Hu, P. Zhan and X. J. Peng, Chem. Soc. Rev., 42, 29-43, 2013).

[0006] 종이기반 센서는 종이상에 원하는 물질을 검출할 수 있는 센서물질을 흡착시켜 자극에 의한 색변화 또는 형광변화로 독성물질, 병, 마약검출, 건강상태를 확인할 수 있다. 특히, 셀룰로스 여과지의 경우 범용성, 손쉬운 사용법, 경제성, 휴대성, 경량성 등의 장점을 갖고 있어 종이기반 센서로써 널리 사용되고 있다 (R. Pelton, Trends Anal. Chem., 28, 925-942, 2009; S. Su, M. M. Ali, C. D. M. Filipe, Y. Li and R. Pelton, Biomacromolecules, 9, 935-941, 2008; A. W. Martinez, S. T. Phillips, M. J. Butte and G. M Whitesides, Angew. Chem., 46, 1318-1320, 2007). 따라서, 자극 감응형 물질들을 통해 형광 변화에 의한 화학 감지방법으로 금속이온을 감지하려는 연구가 용액상이나 종이상에서 다양하게 연구되고 있다.

[0007] 본 발명에서는 탄소나노입자에 로다민 유도체를 도입하여 알루미늄이온에 의한 스파이로락탐환의 개환을 통해 주게 (탄소나노입자)에서 방출되는 형광을 받게 (개환된 로다민)가 흡수하여, 받게의 보다 높은 형광강도를 얻을 수 있는 FRET현상을 이용하여 기존 로다민 유도체만의 금속이온 센서보다 용액상 또는 종이상에서 좋은 민감도와 선택성을 갖게 되었다. 또한, 본 발명에서는 용액상과 종이상에서의 구현을 통한 금속이온 검출 센서를 제조하였으며, 센서에 알루미늄 이온을 첨가해주면, 로다민 유도체와 알루미늄이온과 착물을 형성하게 되고 스파

이로락탐환이 개환되어 생기는 FRET현상을 통한 형광 강도의 변화를 통해 알루미늄이온의 정량 및 정성 분석이 가능하다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) (비특허 문헌 1) Luminescent Carbon Nanodots: Emergent Nanolights, S. N. Baker, and G. A. Baker, Angew. Chem. Int. Ed., 49, 6726-6744, 2010.

(비특허문헌 0002) (비특허 문헌 2) Carbon nanodots as fluorescence probes for rapid, sensitive, and label-free detection of Hg2+ and biothiols in complex matrices, L. Zhou, Y. Lin, Z. Huang, J. Ren and X. Qu, Chem. Commun., 48, 1147-1149, 2012.

(비특허문헌 0003) (비특허 문헌 3) Electrochemiluminescence of a nanoAg-carbon nanodot composite and its application to detect sulfide ions, Z. X. Wang, C. L. Zheng, Q. L. Li and S. N. Ding, Analyst, 139, 1751-1755, 2014.

(비특허문헌 0004) (비특허 문헌 4) A Long-Wavelength Fluorescent Chemodosimeter Selective for (Cu(II) Ion in Water, V. Dujols, F. Ford and A. W. Czarnik, J. Am. Chem. Soc., 119, 7386-7387, 1997.

(비특허문헌 0005) (비특허 문헌 5) A Rhodamine-Based Fluorescent and Colorimetric Chemodosimeter for the Rapid Detection of Hg2+ Ions in Aqueous Media, Y. K. Yang, K. J. Yook and J. Tae, J. Am. Chem. Soc., 127, 16760-16761, 2005.

(비특허문헌 0006) (비특허 문헌 6) b-Galactosidase-Based Colorimetric Paper Sensor for Determination of Heavy Metals, S. M. Z. Hossain and J. D. Brennan, Anal. Chem., 83, 8772-8778, 2011.

(비특허문헌 0007) (비특허 문헌 7) Energy transfer cassettes based on organic fluorophores: construction and applications in ratiometric sensing, L. J. Fan, M. M Hu, P. Zhan and X. J. Peng, Chem. Soc. Rev., 42, 29-43, 2013.

(비특허문헌 0008) (비특허 문헌 8) Metal Ion Induced FRET OFF-ON in Tren/Dansyl-Appended Rhodamine, M. H. Lee, H. J. Kim, S. Yoon, N. Park and J. S. Kim, Org. Lett., 10, 213-216, 2008.

(비특허문헌 0009) (비특허 문헌 9) Bioactive paper provides a low-cost platform for diagnostics, R. Pelton, Trends. Anal. Chem., 28, 925-942, 2009.

(비특허문헌 0010) (비특허 문헌 10) Microgel-Based Inks for Paper-Supported Biosensing Applications, S. Su, M. M. Ali, C. D. M. Filipe, Y. Li and R. Pelton, Biomacromolecules, 9, 935-941, 2008.

(비특허문헌 0011) (비특허 문헌 11) Patterned Paper as a Platform for Inexpensive, Low-Volume, Portable Bioassays, A. W. Martinez, S. T. Phillips, M. J. Butte and G. M Whitesides, Angew. Chem., 46, 1318-1320, 2007.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 본 발명은 로다민이 도입된 탄소나노입자 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

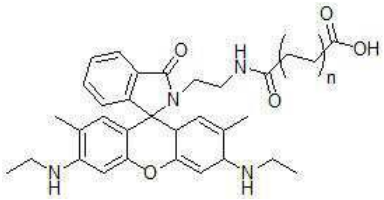
[0010] 또한, 본 발명은 색채 및 형광변화로써 감지신호를 나타낼 수 있도록 알루미늄이온이 로다민 유도체와 결합하여 스파이로락탐 환이 개환되도록 유도했으며, 이로 인해 로다민이 도입된 탄소나노입자의 형광변화 및 색채변화를 이용하여 알루미늄 이온을 선택적이고 정량적으로 검출하는 방법을 용액상 및 종이상에서 제공하는 것도 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 전술한 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 표면에 아민기가 도입된 탄소나노입자와 하기 화학식 2로 표시되는

로다민 유도체의 카르복실산의 아마이드 결합으로 인해 로다민이 도입된 탄소나노입자를 제공한다.

[0012] [화학식 2]

[0013] 

[0014] 상기 화학식 2에서,

[0015] n은 1 내지 3의 정수이다.

[0016] 또한, 본 발명은 아크릴산과 에틸렌다이아민을 혼합한 후, 조사하여 표면에 아민기가 도입된 탄소나노입자를 제조하는 단계; 및 상기 표면에 아민기가 도입된 탄소나노입자와 상기 화학식 2로 표시되는 스파이로락탐 환에 카르복실산이 도입된 로다민 유도체를 DMSO에 녹인 후, DCC와 DMAP를 첨가하여 교반하여 표면에 로다민이 도입된 탄소나노입자를 제조하는 단계를 포함하는 로다민이 도입된 탄소나노입자의 제조방법도 제공한다.

[0017] 아울러, 본 발명은 상기 로다민이 도입된 탄소나노입자를 포함하는 센서도 제공한다.

[0018] 이때, 상기 센서는 형광 광도계를 이용한 금속이온의 정량 및 정성 분석용인 것이 바람직하다.

[0019] 또한, 상기 금속이온은 알루미늄 이온인 것이 바람직하다.

[0020] 여기서, 상기 센서는 상기 알루미늄 이온이 스파이로락탐 환에 카르복실산이 도입된 로다민 유도체에 착물을 형성하게 됨에 따라 스파이로락탐환의 개환으로 인한 형광변화를 통해 측정하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 로다민이 도입된 탄소나노입자를 바탕으로 하는 형광 변화 시스템을 통해 알루미늄 이온을 선택적으로 감지할 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명은 탄소나노입자에 도입된 아민기와 로다민 유도체에 도입된 카복실산의 아마이드 결합을 통해 로다민이 도입된 탄소나노입자를 제조하였고, 검출한계를 향상 시키기 위해 탄소 나노입자와 로다민 간의 FRET현상을 통한 형광효율 증대를 이용하였다. 이를 용액상과 종이상에 도입함으로써 검출하고자 하는 물질의 선택성 및 민감도를 증가시킬 수 있는 센서 재료로 응용할 수 있다.

[0023] 또한, 본 발명에 따른 센서는 여러 금속이온들 중에서 알루미늄이온을 선택적으로 감지한다는 것과 수용액상 및 종이에서 육안으로 식별이 가능한 형광의 변화를 통해서 손쉽게 활용이 가능할 뿐만 아니라 종이센서의 경우 휴대도 가능하다는 것을 특징으로 한다. 기존 센서 재료의 민감성, 안전성을 갖고 있으며, 경제성 및 휴대성 등의 센서 기능에 필수적인 기능까지 모두 가지고 있다. 따라서 금속이온 검출 분야에서 센서 재료로서 다양하게 적용될 수 있다.

[0024] 이를 바탕으로 탄소나노입자를 사용하여 알루미늄 이온에 국한되지 않고, 다른 금속이온과의 선택적인 형광변화를 통해 정량 및 정성 분석하는데 응용할 수 있고, 다른 분야로의 응용성이 뛰어난 센서 재료의 제조에 대하여 본 발명에서 설명하고자 한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

[0026] 1. 로다민이 도입된 탄소나노입자 및 이의 제조방법

[0027] 본 발명은 표면에 아민기가 도입된 탄소나노입자와 로다민 유도체의 카르복실산의 아마이드 결합으로 인해 로다민이 도입된 탄소나노입자를 제공한다.

[0028] 이러한 로다민이 도입된 탄소나노입자의 제조방법은, 탄소나노입자를 제조하는 단계; 및 상기 탄소나노입자와 로다민 유도체를 교반하여 로다민이 도입된 탄소나노입자를 제조하는 단계를 포함하나, 이에 한정되는 것은 아

니다.

[0029] 이하, 상기 로다민이 도입된 탄소나노입자의 제조방법을 상세하게 설명한다.

[0030] 먼저, 탄소나노입자를 제조한다. 이때, 상기 탄소나노입자의 제조방법은 특별히 한정되지 않으나, 제조물질의 종류와 비율을 조절하여 다양한 크기와 다양한 작용기의 탄소나노입자를 제조할 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 아크릴산과 에틸렌다이아민의 혼합물에 마이크로파를 조사하여 표면에 아민기가 도입된 탄소나노입자를 제조할 수 있다.

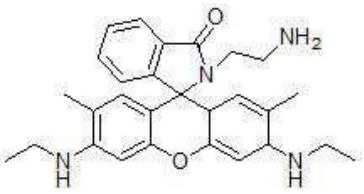
[0032] 본 발명에서는 탄소나노입자의 제조를 위하여 아크릴산과 에틸렌다이아민 화합물을 사용하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 탄소나노입자는 여러 가지 방법에 의해 제조될 수 있으며, 상기 화합물의 제조방법에 의해 본 발명이 제한되는 것은 아니다.

[0033] 또한, 상기 탄소나노입자의 크기는 50 내지 100 nm인 것이 바람직하나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 이후, 스파이로락탐 환에 카르복실산이 도입된 로다민 유도체를 제조한다.

[0035] 상기 스파이로락탐 환에 카르복실산이 도입된 로다민 유도체는 하기 화학식 1로 표시되는 스파이로락탐 환에 아민기가 도입된 로다민 유도체와 숙신산, 아디프산 및 수베린산으로 이루어진 군에서 선택된 1종을 혼합한 뒤, 1-ethyl-3-[3-dimethylaminopropyl]carbodiimide hydrochloride (EDC)와 N-hydroxysuccinimide (NHS)를 첨가하여 교반하여 제조될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] [화학식 1]

[0037] 

[0038] 이때, 상기 스파이로락탐 환에 아민기가 도입된 로다민 유도체는 로다민 6G을 에탄올에 녹인 후, 에틸렌다이아민을 첨가한 후 환류함으로써 제조될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0039] 상기와 같은 방법으로 인하여 제조된 스파이로락탐 환에 카르복실산이 도입된 로다민 유도체는 하기 화학식 2로 표시될 수 있다.

[0040] [화학식 2]

[0041] 

[0042] 상기 화학식 2에서, n은 1 내지 3의 정수이다.

[0043] 이후, 상기 탄소나노입자와 상기 화학식 2의 로다민 유도체의 아마이드 결합을 통해 로다민이 도입된 탄소나노입자를 제조한다.

[0044] 보다 상세하게는, 상기 탄소나노입자와 상기 스파이로락탐 환에 카르복실산이 도입된 로다민 유도체를 DMSO에 녹인 후, *N,N'*-Dicyclohexylcarboiimide(DCC)와 4-dimethylaminopyridine(DMAP)를 첨가하여 교반하여 표면에 로다민이 도입된 탄소나노입자를 제조할 수 있다.

[0045] 2. 로다민이 도입된 탄소나노입자 용액 센서

[0046] 본 발명은 상기 로다민이 도입된 탄소나노입자 용액 센서를 제공한다.

[0047] 본 발명의 센서는 형광 광도계를 이용한 금속 이온의 정량 및 정성 분석용으로, 상기 금속이온은 알루미늄인 것이 바람직하다.

[0048] 이하, 본 발명의 센서 및 이의 검출방법을 설명하면 하기와 같다.

[0049] 먼저, 로다민이 도입된 탄소나노입자를 에탄올에 분산시키고 알루미늄 이온을 첨가하게 되면, 탄소나노입자에 도입된 상기 화학식 2의 로다민 유도체에 알루미늄 이온이 착물을 형성하여 스파이로락탐환이 개환되며 로다민의 강한 형광이 방출하게 되고, FRET현상에 의해 탄소나노입자의 청색형광은 감소하는 동시에 청색형광 에너지가 로다민에 전달되어 로다민의 주황색 형광이 증가하게 되고, 착물을 형성하는 정도에 따른 색채 변화 및 형광 변화를 감지하여 알루미늄 이온의 농도를 분석할 수 있다.

[0050] 3. 로다민이 도입된 탄소나노입자 종이기반 센서

[0051] 본 발명은 상기 로다민이 도입된 탄소나노입자를 포함하는 종이기반 센서를 제공한다.

[0052] 본 발명의 센서는 형광 광도계를 이용한 금속 이온의 정량 및 정성 분석용으로 상기 금속이온은 알루미늄인 것이 바람직하다.

[0053] 이하, 본 발명의 센서 및 이의 검출방법을 설명하면 하기와 같다.

[0054] 먼저, 로다민이 도입된 탄소나노입자를 여과지에 흡착시키고 알루미늄 이온을 첨가하게 되면, 탄소나노입자에 도입된 상기 화학식 2의 로다민 유도체에 알루미늄 이온이 착물을 형성하여 스파이로락탐환이 개환되면서 로다민의 강한 형광이 방출하게 되고, FRET현상에 의해 탄소나노입자의 청색형광은 감소하는 동시에 청색형광에너지가 로다민에 전달되어 로다민의 주황색 형광이 증가하게 되고, 착물을 형성하는 정도에 따른 색채 변화 및 형광 변화를 감지하여 알루미늄 이온의 농도를 분석할 수 있다.

[0055] 이와 같은 발명의 센서는 용액상과 종이상에서 알루미늄 이온을 감지할 수 있는 센서로써 유용하다. 또한 상기 알루미늄 이온의 선택적 형광 감지 방법은 형광 광도계를 이용하여 측정되는 것을 특징으로 한다.

[0056] 이하, 제조예 및 응용예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 그러나 제조예 에서 사용한 아크릴산과 에틸렌다이아민의 몰 비율에 국한된 것은 아니며, 알루미늄이온 감지를 위한 로다민 유도체를 함유하는 탄소나노입자면 가능하다.

[0057] **[제조예 A] 로다민 유도체의 제조**

[0058] **[제조예 A-1] 화학식 1의 로다민 유도체**

[0059] 로다민 6G (4.80 g, 10 mmol)을 에탄올 60 mL에 녹인 후, 에틸렌다이아민 (5 mL, 0.749 mmol)를 첨가한 후 12시간 동안 70 ℃에서 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 낮은 압력하에 에탄올을 제거하였다. 얻어진 고체를 아세토나이트릴에 재결정하고 여과시킨 뒤, 건조시켜 로다민 유도체를 얻었다.

[0060] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.95 ppm (dd, 1H), 7.47 ppm (dd, 2H), 7.08 ppm (dd, 1H), 6.36 ppm (s, 2H,), 6.25 ppm (s, 2H), 3.53 ppm (t, 2H), 3.23 ppm (q, 4H), 2.37 ppm (t, 2H), 1.92 ppm (s, 6H), 1.34 ppm (t, 6H).

[0061] **[제조예 A-2] 화학식 2의 로다민 유도체 (n = 1)**

[0062] 제조예 A-1에서 제조된 화학식 1의 로다민 유도체 (0.2 g, 0.4 mmol)와 숙신산 (0.05 g, 0.4 mmol) 을 습기가 제거된 DMF에 녹인 후 1-ethyl-3-[3-dimethylaminopropyl]carbodiimide hydrochloride (EDC, 0.08 g, 0.4 mmol)와 N-hydroxysuccinimide (NHS, 0.05 g, 0.4 mmol)를 습기가 제거된 DMF에 녹여 첨가한 뒤, 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 후 낮은 압력하에 DMF를 제거 한 뒤, 컬럼 정제를 통해 로다민 유도체를 얻었다.

[0063] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.95 ppm (dd, 1H), 7.47 ppm (dd, 2H), 7.08 ppm (dd, 1H), 6.36 ppm (s,

2H,), 6.25 ppm (s, 2H), 3.53 ppm (t, 2H), 3.23 ppm (q, 4H), 2.95 ppm (t, 2H), 2.88 ppm (t, 2H), 2.37 ppm (t, 2H), 1.92 ppm (s, 6H), 1.34 ppm (t, 6H).

[0064] **[제조예 A-3] 화학식 2의 로다민 유도체 (n = 2)**

[0065] 제조예 A-1에서 제조된 상기 화학식 1의 로다민 유도체 (0.2 g, 0.4 mmol)과 아디프산 (0.06 g, 0.4 mmol)을 습기가 제거된 DMF에 녹인 후 EDC (0.08 g, 0.4 mmol)와 NHS (0.05 g, 0.4 mmol)를 습기가 제거된 DMF에 녹여 첨가한 뒤, 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 후 낮은 압력하에 DMF를 제거 한 뒤, 컬럼 정제를 통해 로다민 유도체를 얻었다.

[0066] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.95 ppm (dd, 1H), 7.47 ppm (dd, 2H), 7.08 ppm (dd, 1H), 6.36 ppm (s, 2H,), 6.25 ppm (s, 2H), 3.53 ppm (t, 2H), 3.23 ppm (q, 4H), 2.95 ppm (t, 2H), 2.88 ppm (t, 2H), 2.76 ppm (q, 2H), 2.64 ppm (q, 2H), 2.37 ppm (t, 2H), 1.92 ppm (s, 6H), 1.34 ppm (t, 6H).

[0067] **[제조예 A-4] 화학식 2의 로다민 유도체 (n = 3)**

[0068] 제조예 A-1에서 제조된 상기 화학식 1의 로다민 유도체 (0.2 g, 0.4 mmol)와 수베린산 (0.07 g, 0.4 mmol) 을 습기가 제거된 DMF에 녹인 후 EDC (0.08 g, 0.4 mmol)와 NHS (0.05 g, 0.4 mmol)를 습기가 제거된 DMF에 녹여 첨가한 뒤, 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 후 낮은 압력하에 DMF를 제거 한 뒤, 컬럼 정제를 통해 로다민 유도체를 얻었다.

[0069] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) δ = 7.95 ppm (dd, 1H), 7.47 ppm (dd, 2H), 7.08 ppm (dd, 1H), 6.36 ppm (s, 2H,), 6.25 ppm (s, 2H), 3.53 ppm (t, 2H), 3.23 ppm (q, 4H), 2.95 ppm (t, 2H), 2.88 ppm (t, 2H), 2.76 ppm (q, 2H), 2.64 ppm (q, 2H), 2.54 ppm (q, 2H), 2.43 ppm (q, 2H), 2.37 ppm (t, 2H), 1.92 ppm (s, 6H), 1.34 ppm (t, 6H).

[0070] **[제조예 B] 로다민이 도입된 탄소나노입자의 제조**

[0071] **[제조예 B-1] 아민이 도입된 탄소나노입자의 제조**

[0072] 아크릴산 (4.49 g, 10 mmol)과 에틸렌다이아민 (5.35 mL, 80 mmol) 을 혼합한 뒤, 700 W 전자레인지에 7 분간 조사한다. 반응 후 상온으로 냉각하고 균일한 크기의 탄소나노입자를 얻기 위해 증류수 20 mL에 녹인 뒤 0.2 μm 실린지 필터를 통해 걸러낸 뒤 13000 MWCO 튜브를 통해 48시간 동안 투석한다. 얻어진 용액을 동결건조시켜 탄소나노입자를 얻었다. 이렇게 제조한 탄소입자를 입도분석기로 입자크기를 측정한 결과 10 nm에서 50 nm의 좁은 직경분포를 나타내는 것을 확인하였으며, 제타-전위 측정 결과 +30 mV 의 양전하를 나타내는 것을 확인하였다.

[0073] **[제조예 B-2] 로다민이 도입된 탄소나노입자의 제조**

[0074] 상기 [제조예 A-2]에서 제조된 로다민 유도체 (10 mg, 0.018 mmol)와 [제조예 B-1]에서 제조된 탄소나노입자 10 mg을 습기가 제거된 DMSO에 녹인 후 DCC (0.34 g, 1.64 mmol)와 DMAP (0.2 g, 1.64 mmol)를 습기가 제거된 DMSO에 녹여 첨가한 뒤 24시간 동안 상온에서 교반하였다. 반응 후 미반응 탄소나노입자를 제거하기 위해 다이클로로메테인과 물로 층분리하고, 다이클로로메테인층을 얻어 낮은 압력하에 다이클로로메테인을 제거 한 후 건조하여 로다민이 도입된 탄소나노입자를 얻었다. 이렇게 제조된 로다민이 도입된 탄소입자를 형광광도계로 측정한 결과, 탄소나노입자의 방출파장 410 nm 및 로다민의 방출파장 560 nm에서 형광이 방출하였으며, 적외선 분광법으로 확인 한 결과 화학식2의 로다민 유도체가 탄소나노입자에 도입되어 있음을 확인하였다.

[0075] **[제조예 B-3] 종이기반 로다민이 도입된 탄소나노입자 센서 제조**

[0076] [제조예 B-2]에서 제조된 로다민이 도입된 탄소나노입자 1 mg/mL 에탄올 용액에 0.25 cm 직경의 셀룰로스 여과

지를 5분간 침지 시킨 후 꺼내 상온에서 건조시킨다.

[0077] **[응용예] 로다민이 도입된 탄소나노입자의 알루미늄 센서로서의 감지 성능평가**

[0078] **[응용예 1] 로다민이 도입된 탄소나노입자 용액을 이용한 알루미늄 이온의 검출**

[0079] [제조예 B-2]에서 제조된 로다민이 도입된 탄소나노입자 용액의 알루미늄 이온에 대한 검출 능력을 확인하기 위하여, 에탄올에 용해된 알루미늄 이온의 농도 범위는 5×10^{-4}에서 2.5×10^{-3} 몰농도로 1.5배씩 증가하였다. 에탄올에 용해된 로다민이 도입된 탄소나노입자에 알루미늄 이온 용액에 노출하고 20분 뒤, 로다민이 도입된 탄소나노입자 용액의 형광변화를 형광 광도계를 이용하여 관찰하였다.

[0080] 형광 광도계를 이용하여 관찰한 결과, 로다민이 도입된 탄소나노입자가 노출되는 알루미늄 이온의 농도가 증가할수록 로다민이 도입된 탄소나노입자의 형광변화가 관찰되었다. 알루미늄 이온이 노출되면, 노출하기 전 보다 탄소나노입자의 방출파장 410 nm 의 청색 형광강도가 66 % 감소하고 로다민의 방출파장 560 nm 의 주황색 형광이 700 % 증가하는 것을 알 수 있었으며. 이는 365 nm UV 램프하에서 육안으로도 식별이 가능하다.

[0081] **[응용예 2] 로다민이 도입된 탄소나노입자의 종이기반 센서를 이용한 알루미늄 이온의 검출**

[0082] [제조예 B-3]에서 제조된 로다민이 도입된 탄소나노입자 종이센서 스트립에 알루미늄 이온 용액을 떨어뜨린 후 형광변화를 형광광도계로 측정하였다. 형광광도계를 이용하여 관찰한 결과, 알루미늄 이온의 농도가 0 에서 1×10^{-2} 몰농도로 증가 할수록 종이센서 스트립에서 점차적인 형광 변화가 관찰되었다. 410 nm 청색형광의 세기는 75 % 감소하였고, 560 nm 주황색형광의 세기는 600 % 증가하였다. 이는 365 nm UV램프 하에서 육안으로도 식별이 가능하다.

[0083] **[응용예 3] 로다민이 도입된 탄소나노입자 용액에 대한 선택적 감지 성능평가**

[0084] 제조예 B-2에서 제조된 로다민이 도입된 탄소나노입자의 알루미늄 이온에 대한 선택성을 확인하기 위하여, 알루미늄 이온 대신 다른 금속이온인 마그네슘, 구리, 카드뮴, 니켈, 수은, 아연, 철을 에탄올에 용해하여 같은 몰농도로 사용하였다. 제조예 B-2에 의하여 제조된 탄소나노입자를 에탄올에 용해 시킨 후, 금속이온을 첨가하여 20분 후 형광변화를 형광광도계를 이용하여 측정하였다. 그 결과, 350 nm에서 여기하였을 때, 알루미늄이온을 첨가하였을 경우 410 nm의 파장은 감소하고, 560 nm의 파장에서 형광증가를 확인하였다. 다른 금속이온들을 첨가하였을 경우 410 nm의 파장에서 형광은 변화가 없으며, 560 nm의 파장에서 형광이 나타나지 않거나 매우 약하다는 것을 확인하였다. 이상의 결과로 보아 로다민이 도입된 탄소나노입자 용액은 다른 금속이온들이 본 발명에서 사용된 시스템에 상호작용이 없으며, 알루미늄이온의 농도에 따라 형광세기의 변화가 나타나기 때문에 알루미늄 이온에 대하여 선택적인 화학 센서로 이용될 수 있음을 확인하였다.

[0085] **[응용예 4] 로다민이 도입된 탄소나노입자 종이센서 스트립의 선택적 감지 성능평가**

[0086] 센서물질의 알루미늄 이온에 대한 선택성을 확인하기 위해 알루미늄 이온대신 다른 금속 이온인 마그네슘, 구리, 카드뮴, 니켈, 수은, 아연, 철을 같은 몰농도로 사용하였다. 제조예 B-3에 의하여 제조된 종이센서 스트립에 금속이온 수용액에 침지시킨 뒤 20분 후 형광변화를 형광광도계를 이용하여 측정하였다. 그 결과, 350 nm에서 여기하였을 때, 알루미늄이온을 첨가하였을 경우 410 nm의 파장은 감소하고, 560 nm의 파장에서 형광증가를 확인하였다. 다른 금속이온들을 첨가하였을 경우 410 nm의 파장에서 형광은 변화가 없으며, 560 nm의 파장에서 형광이 나타나지 않거나 매우 약하다는 것을 확인하였다. 이상의 결과로 보아 로다민이 도입된 탄소나노입자 종이센서 스트립은 다른 금속이온들이 본 발명에서 사용된 시스템에 상호작용이 없으며, 알루미늄이온의 농도에 따라 형광세기의 변화가 나타나기 때문에 알루미늄 이온에 대하여 선택적인 화학 센서로 이용될 수 있음을 확인하였다.