



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월07일

(11) 등록번호 10-1509400

(24) 등록일자 2015년03월31일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 33/20 (2006.01) G01N 21/75 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0092464

(22) 출원일자 2014년07월22일

심사청구일자 2014년07월22일

(56) 선행기술조사문헌

Sreejith et al., J. Mater. Chem., 2008, 18, 264-274\*

Chen et al., Dyes and Pigments, 2000, 46, 93-99

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

손영아

대전광역시 유성구 지족로 343, 211동 2201호(지족동, 반석마을아파트)

(74) 대리인

특허법인한벗

전체 청구항 수 : 총 4 항

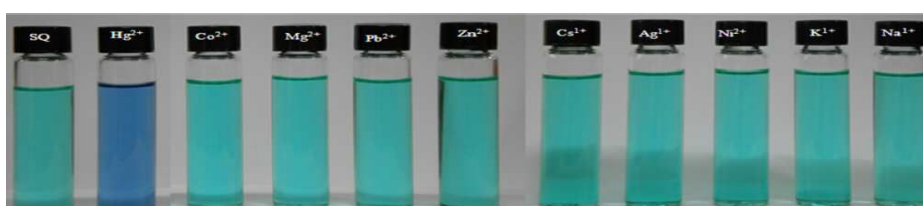
심사관 : 남의호

(54) 발명의 명칭 수은 이온 검출용 화학센서

(57) 요약

본 발명은 수은 이온 선택성을 가지는 화합물을 포함하는 수은 이온 검출용 화학센서에 관한 것이다.

대표도 - 도1



## 명세서

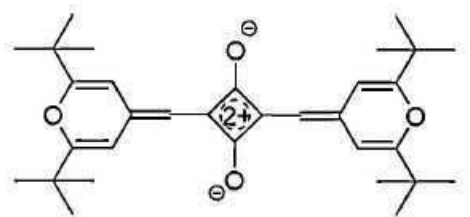
### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하고,

하기 화학식 1로 표시되는 화합물에서 수은 이온이 결합되는 위치가 시클로부텐 고리의 산소 음이온인 수은 이온 검출용 화학센서.

[화학식 1]



#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 화합물 1당량을 기준으로 상기 수은 이온이 0.1 내지 2 당량으로 결합되는 수은 이온 검출용 화학센서.

#### 청구항 4

삭제

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

극성용매를 더 포함하는 수은 이온 검출용 화학센서.

#### 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 극성용매는 물, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 테트라히드로푸란, 메틸에틸 케톤, N-메틸-2-피롤리돈, 아세토니트릴 및 N,N-디메틸 포름아미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 수은 이온 검출용 화학센서.

## 발명의 설명

### 기술분야

[0001] 본 발명은 수은 이온을 선택적으로 검출할 수 있는 신규 화학센서에 관한 것이다.

### 배경기술

[0002] 수은은 맹독성 오염물질로서 주변 환경 속에 많이 존재하고 있다. 구체적으로 수은은 물에 잘 용해되는 이온형태( $Hg^{2+}$ )로 전환되어 수질 오염을 일으키며, 이렇게 오염된 수질에 생존하는 어류, 또는 이 수질을 이용하여 생

산되는 농산물에 쉽게 축적된다.

[0003] 상기 이온형태의 수은은 먹이 사슬을 통해 사람에게까지 축적이 이루어지며, 먹이사슬의 마지막 단계인 사람에게 축적되는 오염량은 상당히 높은 수준이 된다. 따라서 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )의 존재 유무를 모니터링하기 위한 화학 센서에 대한 관심이 높아지고 있다.

[0004] 종래에는 수은 이온을 선택적으로 인식하는 다양한 화학센서들이 제안된 바 있다. 구체적으로 인광 화합물을 이용한 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ ) 검출 화학센서, 또는 형광 화합물을 이용한 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ ) 검출 화학센서 등을 들 수 있다(특허문헌 1 및 2 참조).

[0005] 그러나 상기 화학센서들은 ppm 단위 미만의 수은 이온을 검출하지 못하거나, 다른 금속 이온의 간섭을 받을 경우 수은 이온을 선택적으로 검출하지 못하는 문제점이 있었다. 따라서 수은 이온에 대한 높은 선택성을 가지는 화학센서의 개발이 여전히 요구되고 있는 실정이다.

## 선행기술문헌

### 특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제2010-0106005호  
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제2009-0070860호

## 발명의 내용

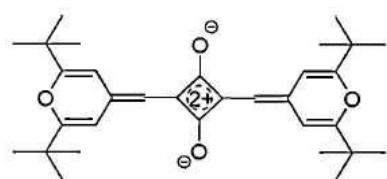
### 해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 상기한 문제점을 해결하기 위해 수은 이온에 대한 높은 선택성을 가지는 화합물을 포함하는 수은 이온 검출용 화학센서를 제공하는 것을 목적으로 한다.

### 과제의 해결 수단

[0008] 상기한 목적을 달성하기 위해 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 수은 이온 검출용 화학센서를 제공한다.

[0009] [화학식 1]



[0010]  
[0011] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에는 수은 이온이 결합될 수 있다.

[0012] 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 수은 이온이 결합되는 비율은 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 1당량 대비 상기 수은 이온 0.1 내지 2당량일 수 있다.

[0013] 또 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에서 상기 수은 이온이 결합되는 위치는 시클로부텐 고리의 산소 음이온일 수 있다.

[0014] 한편 본 발명의 수은 이온 검출용 화학센서는 극성용매를 더 포함할 수 있으며, 상기 극성용매는 물, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 테트라히드로푸란, 메틸에틸 케톤, N-메틸-2-피롤리돈, 아세토니트릴 및 N,N-디메틸 포름아미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있다.

## 발명의 효과

[0015] 본 발명의 수은 이온 검출용 화학센서는 수은 이온에 대한 높은 선택성 및 우수한 감도를 가지고 있기 때문에

여러 중금속 이온에 수은 이온이 섞여 있더라도 수은 이온의 존재 유무를 용이하게 검출할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

도 1 내지 도 9는 본 발명의 실험예를 설명하기 위한 것이다.

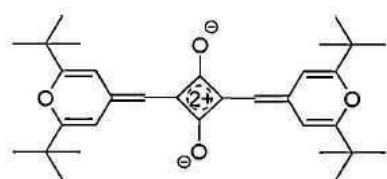
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명의 수은 이온 검출용 화학센서는 피릴륨-스쿠아레인(pyrylium-squaraine)계 화합물을 포함한다.

본 발명의 수은 이온 검출용 화학센서에 포함되는 피릴륨-스쿠아레인(pyrylium-squaraine)계 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

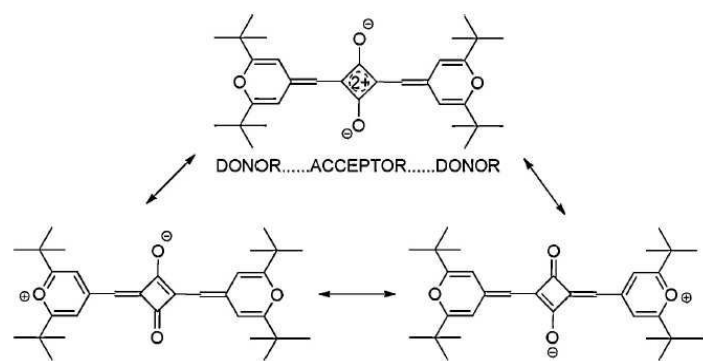
[화학식 1]



일반적으로 피릴륨-스쿠아레인계 화합물은 구조가 심플하고 장파장의 빛(근적외선)을 흡수하는 능력으로 인해 주로 광전 변화 소자에 적용하였다. 이러한 피릴륨-스쿠아레인계 화합물이 여러 금속 이온들 중에서도 수소 이온과의 결합성이 우수하다는 점은 인식하지 못하고 있었으나, 피릴륨-스쿠아레인계 화합물을 여러 금속 이온과 반응시킨 결과, 수소 이온에 대해서만 선택적으로 반응한다는 것을 발견하게 되어 본 발명을 완성하게 되었다.

특히, 피릴륨-스쿠아레인계 화합물 중에서도 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 하기 그림 1과 같이 DONOR-ACCEPTOR-DONOR 구조를 가지고 있어 전자의 이동이 자유로우며, 시클로부탄 고리(cyclobutene ring ( $C_4O_2$ )) 내의 산소 음이온의 음전하를 수소 이온의 양전하가 공격하는 루트를 통해 수소 이온의 결합이 가능하기 때문에 수소 이온에 대한 검출 감도가 높다. 즉, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물에 수소 이온이 결합되는 위치는 시클로부텐 고리의 산소 음이온 부분인 것이다.

[그림 1]



한편 상기 화학식 1로 표시되는 화합물과, 수소 이온이 결합하는 결합 비율은 특별히 한정되지 않으나, 화학식 1로 표시되는 화합물 1 당량을 기준으로 수소 이온이 0.1 내지 2 당량으로 결합되는 것이 바람직하며, 2 당량으로 결합되는 것이 더욱 바람직하다.

이러한 화학식 1로 표시되는 화합물은 수소 이온과 결합하여 복합물을 형성하게 되며, 형성된 복합물은 그 자체, 또는 극성용매 내에서 색 변화 또는 흡광도 세기 변화가 일어나는 반응특성을 가지게 된다.

따라서 본 발명의 수은 이온 검출용 화학센서는 이러한 반응특성(수소 이온에 대한 높은 선택성)을 가지는 화합물을 포함함에 따라 수은 이온의 함유량이 미량이거나, 여러 금속 이온에 수은 이온이 혼합되어 있더라도 수은

이온의 검출 능력이 우수하다.

[0029] 한편 본 발명의 수는 이온 검출용 화학센서는 수는 이온 검출 특성을 높이기 위해 극성용매를 더 포함할 수 있다. 이러한 극성용매는 특별히 한정되지 않으나, 물, 에틸 아세테이트, 이소프로필 아세테이트, 테트라히드로푸란, 메틸에틸 케톤, N-메틸-2-피롤리돈, 아세토니트릴 및 N,N-디메틸 포름아미드로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것이 바람직하다.

[0030] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

# [재료 및 측정기기]

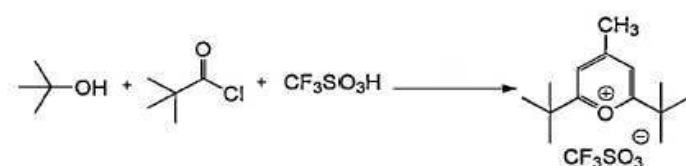
[0032] 하기 합성예의 화합물을 합성하기 위한 모든 용매 및 시약은 Sigma-Aldrich 및 Alfa-Aesar에서 구입하였으며, 추가의 정제 없이 사용하였다. 구체적으로 무기염  $Hg(ClO_4)_2 \cdot XH_2O$ ,  $Mg(ClO_4)_2$ ,  $CsClO_4$ ,  $AgClO_4$ ,  $Ni(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $KClO_4$ ,  $NaClO_4$ 는 Sigma-Aldrich에서,  $Co(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ,  $Pb(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $Zn(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 는 Alfa-Aesar에서 구입하였다.

[0033] NMR 스펙트라는 JNM-AL4000 spectrometer(operated at 400 ( $^1H$  NMR) MHz 및 100 ( $^{13}C$  NMR) MHz)로 기록하였다. 화학적인 이동( $\delta$  values)은 내부  $Me_4Si$  ( $^1H$  and  $^{13}C$  NMR)로부터 ppm 다운 필드(down field)로 기록하였다. 질량 스펙트라는 JEOL MStation(JMS-700) mass spectrometer로 기록하였으며, FTIR 스펙트라는 FTS-175C spectrometer (Bio-laboratories, Cambridge, USA)로 기록하였다. 녹는점(Melting points)은 Bamstadelectrothermal (UK) 장치로 측정하였으며, 원소 분석(Elemental analyses)은 Carlo Erba Model 1106 분석기를 사용하였다. UV-visible 흡수 스펙트라는 Agilent 8453 spectrophotometer로, 형광 방출 스펙트라는 Shimadzu RF-5301PC로 기록하였다. HOMO/LUMO 계산 및 모델링은 Material Studio 4.3의 DMol<sup>3</sup>를 적용하였다.

[0034] 한편 모든 실험은 표준 기압 및 상온에서 이루어졌다.

## [합성예 1] 화학식 1로 표시되는 화합물의 합성

[0036] 1. 2,6-디-t-부틸-4-메틸 피릴륨 트리플루오로메탄설페이트(2,6-di-t-butyl-4-methyl pyrylium trifluoromethanesulfonate)의 합성



[0037]

[0038] 500 mL의 3구 둥근 바닥 플라스크, 온도 탐침, 마그네틱 바 및 질소 주입 어댑터가 구비된 콘덴서(condenser)에 24 g(0.2 moles)의 피바로일 클로라이드(pivaloyl chloride)와 3.7 g(0.05 moles)의 무수 t-부틸 알코올을 투입한 후 교반하면서 85℃로 가열하였다. 다음, 15 g(0.1 moles)의 트리플루오로메탄설페익산을 추가로 투입한 후 2 내지 3분 동안 교반하여 혼합물을 제조하였다.

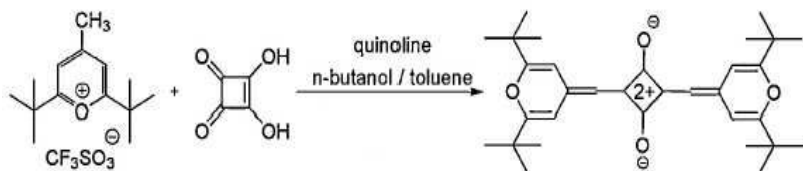
[0039] 이후 제조된 혼합물을 10분 동안 가열하여 온도를 95 내지 105℃로 상승시킴에 따라 갈색의 반응물을 얻어냈다. 다음 반응물을 자연스럽게 50℃로 식힌 후 아이스-솔트 베스(anice-salt bath)에서 -10℃로 냉각시켰다. 냉각된 반응물에 100 mL의 차가운 디에틸에테르(diethyl ether)를 부가하여 침전물을 형성시킨 후 흡인여과기(Buchner funnel)로 여과하여 고체 생성물을 수집하였다. 수집된 고체 생성물을 디에틸에테르(3×100 mL)로 세정하고, 오산화 인(P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)으로 건조시켜 10.57 g의 2,6-디-t-부틸-4-메틸 피릴륨 트리플루오로메탄설페이트를 합성하였다 (Yield 59%).

[0040] \* 녹는점: 163 내지 165℃

[0041] \*  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.52 (s, 18H,  $2\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 2.83 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 7.83 (s, 2H, Ar) ppm

[0042] \*  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  24.5, 27.9, 38.7, 120.3, 176.6, 185.6 ppm

[0043] 2. 화학식 1로 표시되는 화합물의 합성



[0044]

[0045] 80 mL의 n-부탄올과 20 mL의 톨루엔에 712 mg(0.002 moles)의 피릴륨염(pyrylium salt), 114 mg(0.001 moles)의 스쿼릭산(squaric acid) 및 258 mg(0.236 mL, 0.002 moles)의 퀴놀린(quinoline)이 투입된 혼합물을 3 내지 5시간 동안 환류시켰다. 이후 혼합물을 상온으로 냉각시키고, 회전증발기(rotary evaporator)로 용매(solvent)를 제거하여 침전물을 얻었다. 얻어진 침전물을 흡인여과기(Buchner funnel)로 여과하여 고체 생성물을 수집한 후 디에틸에테르( $3 \times 100$  mL)로 세정하였다. 세정된 고체 생성물을 컬럼 크로마토그래피(chloroform:methanol = 99:1 (v/v))로 정제하여 0.303 g의 화학식 1로 표시되는 화합물(이하, 'SQ 화합물'이라 함)을 합성하였다(Yield 62%).

[0046] \* 녹는점: 243 내지 245 $^{\circ}\text{C}$

[0047] \* IR.  $\nu_{\text{max}}$  in  $\text{cm}^{-1}$  (in KBr): 2968, 2929, 2868, 1641, 1602, 1570, 1489, 1450, 1348, 1271, 1211, 1111, 1078, 929

[0048] \*  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  1.27 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 1.34 (s, 18H,  $\text{C}(\text{CH}_3)_3$ ), 5.81 (s, 2H, olefin), 6.20 (s, 2H, Ar), 8.65 (s, 2H, Ar) ppm

[0049] \*  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  27.8, 27.9, 36.3, 36.6, 104.3, 108.5, 109.1, 149.5, 170.4, 171.3, 180.7 ppm

[0050] \* EI-MS (m/z): 490 [M] $^{+}$ (100)

[0051] \* Elemental Analysis calcd (%) for  $\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_4$ : C 78.31, H 8.63

[0052] \* found: C 77.98, H 8.76.

[0053] [실시에 1] 화학 센서 제조

[0054]  $1 \times 10^{-3}$  M의 저장액인 아세토니트릴에 상기 합성에 1의 SQ 화합물을  $3.0 \times 10^{-5}$  M 농도로 투입하여 청록색의 아세토니트릴 용액을 제조하였다.

[0055] [실험예 1] 금속 이온에 따른 선택성 평가

[0056] 실시예 1의 아세토니트릴 용액에 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ ), 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ), 마그네슘 이온( $\text{Mg}^{2+}$ ), 납 이온( $\text{Pb}^{2+}$ ), 주석 이온( $\text{Zn}^{2+}$ ), 세슘 이온( $\text{Cs}^{+}$ ), 은 이온( $\text{Ag}^{+}$ ), 니켈 이온( $\text{Ni}^{2+}$ ), 칼륨 이온( $\text{K}^{+}$ ) 및 나트륨 이온( $\text{Na}^{+}$ )을 각각  $6.0 \times 10^{-5}$  M 농도로 투입한 후 용액의 색 변화를 관찰하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다.

[0057] 도 1을 참조하면, 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 투입된 아세토니트릴 용액만이 푸른색으로 변한 것을 확인할 수 있다. 이러한 점은 합성에 1의 SQ 화합물이 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )에 선택적으로 반응한다는 것을 뒷받침한다.

[0058] [실험예 2] UV-visible 흡수 스펙트라 분석

[0059] 실시예 1의 아세토니트릴 용액(시료 1)과, 실시예 1의 아세토니트릴 용액에 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ ), 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ), 마그네슘 이온( $\text{Mg}^{2+}$ ), 납 이온( $\text{Pb}^{2+}$ ), 주석 이온( $\text{Zn}^{2+}$ ), 세슘 이온( $\text{Cs}^+$ ), 은 이온( $\text{Ag}^+$ ), 니켈 이온( $\text{Ni}^{2+}$ ), 칼륨 이온( $\text{K}^+$ ) 및 나트륨 이온( $\text{Na}^+$ )을 각각  $6.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  농도로 투입한 용액(시료 2 내지 11)의 UV-visible 흡수 스펙트라를 분석하였으며, 그 결과를 도 2에 나타내었다.

[0060] 도 2를 참조하면, 흡수 스펙트라(absorption spectra)는 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 투입된 경우만이 다르게 나타났다. 구체적으로, 실시예 1의 아세토니트릴 용액의 흡수 스펙트라 피크는 각각 641 nm 및 697 nm이며, 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 부가될 경우 흡수 스펙트라 피크의 강도는 심색단의 이동에 따라 각각 682 nm 및 708 nm로 감소하였고, 840 nm에서 새로운 피크가 발견되었다. 이러한 점은 합성에 1의 SQ 화합물이 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )에 선택적으로 반응한다는 것을 뒷받침한다.

[0061] 한편 실시예 1의 아세토니트릴 용액에 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )을 0 내지  $7.1 \times 10^{-5} \text{ M}$  농도로 투입한 후 UV-visible 흡수 스펙트라를 분석하였으며, 그 결과를 도 3에 나타내었다.

[0062] 도 3을 참조하면, 0부터 2.8 당량까지 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 투입된 아세토니트릴 용액은 641 nm 및 697 nm 피크에서 흡수 밴드 강도가 점차 감소하는 것을 알 수 있었다. 또한 840 nm에서 새로운 피크가 발견되었으며, 등흡수점(isosbestic points)은 각각 620 nm 및 732 nm로 나타났다. 이러한 점은 합성에 1의 SQ 화합물에 2개의 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 안정적으로 결합되어 복합물(complex)이 형성되었다는 것을 뒷받침한다.

[0063] 구체적으로 합성에 1의 SQ 화합물의 시클로부텐( $\text{C}_4\text{O}_2$ )의 산소 음이온 (diolate oxygen anion)에 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 결합되면 분자 내 전하 전달(intramolecular charge transfer) 특성이 증가하게 되고, 이에 따라 최대 흡수(absorption maxima)에서 적색 편이(red shift)가 나타나게 된다. 또한, 840 nm에서 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )의 농도가 0 내지 2 당량일 경우 흡수 피크 강도는 점차 증가하였지만, 2 당량을 초과할 때는 흡수 피크 강도가 감소하였다. 또, 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )의 농도가 2 당량을 초과할 경우 실시예 1의 아세토니트릴 용액은 보라색으로 변하게 되었다.

[0064] 이러한 점을 바탕으로, 최대 흡광도(maximum absorbance)에서 Job's plot method를 사용하여 합성에 1의 SQ 화합물과 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )의 결합 비율을 결정하였으며, 그 결과를 도 4에 나타내었다.

[0065] 도 4를 참조하면, 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )의 몰 분율(mole fraction)이 0.66에 도달할 때 합성에 1의 SQ 화합물과 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 1:2 결합을 형성하게 됨을 알 수 있었다. 이러한 점은 합성에 1의 SQ 화합물에 2개의 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 결합할 때 안정적인 복합물을 이룬다는 것을 뒷받침한다.

[0066] [실험예 3] 형광 방출 스펙트라(Fluorescence Emission Spectra) 분석

[0067] 실시예 1의 아세토니트릴 용액(시료 1)과, 실시예 1의 아세토니트릴 용액에 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ ), 코발트 이온( $\text{Co}^{2+}$ ), 마그네슘 이온( $\text{Mg}^{2+}$ ), 납 이온( $\text{Pb}^{2+}$ ), 주석 이온( $\text{Zn}^{2+}$ ), 세슘 이온( $\text{Cs}^+$ ), 은 이온( $\text{Ag}^+$ ), 니켈 이온( $\text{Ni}^{2+}$ ), 칼륨 이온( $\text{K}^+$ ) 및 나트륨 이온( $\text{Na}^+$ )을 각각  $6.0 \times 10^{-5} \text{ M}$  농도로 투입한 용액(시료 2 내지 11)의 형광 방출 스펙트라를 분석하였으며, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0068] 도 5를 참조하면, 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 부가된 경우 방출 피크는 683 nm에서 나타났으나, 실시예 1의 아세토니트릴 용액(시료 1)과, 이 용액에 다른 금속 이온이 투입된 용액(시료 3 내지 11)은 동일한 방출 행동(emission behavior)이 나타난 것을 확인할 수 있었다. 이러한 점은 합성에 1의 SQ 화합물이 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )에 선택적으로

반응한다는 것을 뒷받침한다.

[0069] 한편 실시예 1의 아세토니트릴 용액에 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )을 0 내지  $6 \times 10^{-5} \text{ M}$  농도로 투입한 후 형광 방출 스펙트라를 분석하였으며, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0070] 도 6을 참조하면, 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )의 농도를 0 내지 2.8 당량으로 조절하여 투입한 결과, 초기 683 nm에서 방출 피크가 나타나지 않았고, 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )의 농도가 증가함에 따라 683 nm에서 방출 피크의 강도가 점차 증가함을 알 수 있다. 특히, 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )의 농도가  $6 \times 10^{-5} \text{ M}$ 에 도달할 경우 방출 피크 강도는 약 400 fold까지 증가하였다.

#### [0071] [실험예 4] NMR 스펙트라 분석

[0072] 합성에 1의 SQ 화합물 및 상기 합성에 1의 SQ 화합물에 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 결합된 복합물의 NMR 스펙트라를 분석하였으며, 그 결과를 하기 표 1 및 도 7에 나타내었다.

표 1

|                             | SQ 화합물(a)                       | SQ 화합물에 1 당량의 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 결합된 복합물(b) | SQ 화합물에 2 당량의 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 결합된 복합물(c) |
|-----------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| t-butyl protons             | $\delta$ 1.266 및 $\delta$ 1.312 | $\delta$ 1.404 및 $\delta$ 1.481                     | $\delta$ 1.408 및 $\delta$ 1.487                     |
| Ha protons (Olefin protons) | $\delta$ 5.734                  | $\delta$ 7.998                                      | $\delta$ 8.028                                      |
| Hb protons                  | $\delta$ 6.472                  | $\delta$ 6.402                                      | $\delta$ 6.446                                      |
| Hc protons                  | $\delta$ 8.635                  | $\delta$ 8.391                                      | $\delta$ 8.387                                      |

[0074] 상기 표 1 및 도 7을 참조하면, Ha protons은 수소 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )의 농도에 따라  $\delta$  5.734에서  $\delta$  8.028로 변화하였으며, 피란 고리(pyran ring)에 존재하는 Hb protons는  $\delta$  6.472에서  $\delta$  6.446로 변화하였고, Hc Protons는 수소 결합된 산소 음이온의 영향으로  $\delta$  8.635에서  $\delta$  8.387로 변화하였다. 이러한 결과는 각 protons 사이의 전자 밀도(electron density)가 증가했다는 것을 뒷받침한다.

#### [0075] [실험예 5] FTIR(Fourier transform infrared spectroscopy) 스펙트라 분석

[0076] 합성에 1의 SQ 화합물 및 상기 합성에 1의 SQ 화합물에 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 결합된 복합물의 FTIR 스펙트라를 분석하였으며, 그 결과를 도 8에 나타내었다. 이때, A는 합성에 1의 SQ 화합물의 분석 결과이고, B는 합성에 1의 SQ 화합물에 1 당량의 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 결합된 복합물의 분석 결과이며, C는 합성에 1의 SQ 화합물에 2 당량의 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 결합된 복합물의 분석 결과이다.

[0077] 도 8을 참조하면, 합성에 1의 SQ 화합물은 약  $1640 \text{ cm}^{-1}$ 에서 강한 흡광 피크를 나타냈다. 이러한 결과는 안정적인 쌍성 이온을 가지는 cyclobutene 1,3-diolate anion moiety에 의한 것이다. 또한 합성에 1의 SQ 화합물의 FTIR 스펙트라는 약  $1700 \text{ cm}^{-1}$ 에서 C=O 스트레칭 진동(stretching vibration)이 나타나지 않는 반면, 시클로부텐 고리의 C=C 스트레칭 진동이 나타났다.

[0078] 한편 합성에 1의 SQ 화합물에 1 당량의 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 결합된 복합물의 FTIR 스펙트라는 약  $1716 \text{ cm}^{-1}$ 에서 새로운 피크가 나타났으며, 약  $1625 \text{ cm}^{-1}$ 에서 C=C 스트레칭 진동은 감소하였다. 이러한 점은 시클로부텐 고리의 산소 이온에 하나의 수소 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 결합되었다는 것을 뒷받침한다.

[0079] 또한 합성에 1의 SQ 화합물에 2 당량의 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 결합된 복합물의 FTIR 스펙트라는 약  $1629 \text{ cm}^{-1}$ 에서 시

클로부텐 고리의 C=C 스트레칭 진동에 대한 변화가 적었으며, 산소 음이온에 따른 피크( $1718\text{cm}^{-1}$ )의 스트레칭 강도는 감소하였다. 이러한 점은 남아있는 산소 이온에 수소 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 하나 더 결합되었다는 것을 뒷받침한다.

[0080] [실험예 6] 합성예 1의 화합물과 수소 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )의 결합에 따른 HOMO/LUMO 평가

[0081] 합성예 1의 화합물과, 상기 합성예 1의 화합물에 2 당량의 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 결합된 복합물의 HOMO/LUMO 에너지 레벨을 Material Studio 4.3로 평가평가하였으며, 그 결과를 도 9에 나타내었다. 이때, A는 합성예 1의 SQ 화합물의 결과이고, B는 합성예 1의 SQ 화합물에 2 당량의 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 결합된 복합물의 결과이다.

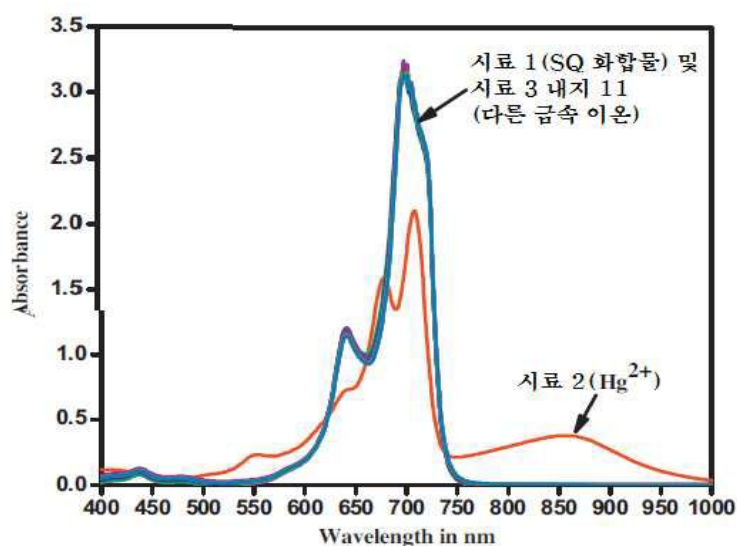
[0082] 도 9를 참조하면, 합성예 1의 SQ 화합물과, 합성예 1의 SQ 화합물에 2 당량의 수은 이온( $\text{Hg}^{2+}$ )이 결합된 복합물의 HOMO 및 LUMO 레벨 사이의 에너지 갭은 각각 0.963 eV 및 0.108 eV로 나타났다. 이러한 HOMO/LUMO 평가를 통해 합성예 1의 SQ 화합물의 스쿼릴리움 모이어티(squarylium moiety)는 전자 부족이 크며, 이에 따라 엑셉트 용량(acceptor capacity)이 크다는 것을 알 수 있었다.

## 도면

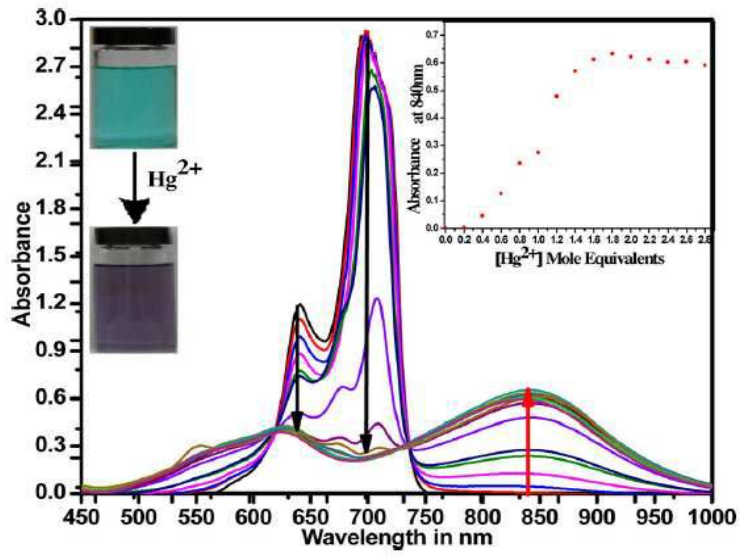
### 도면1



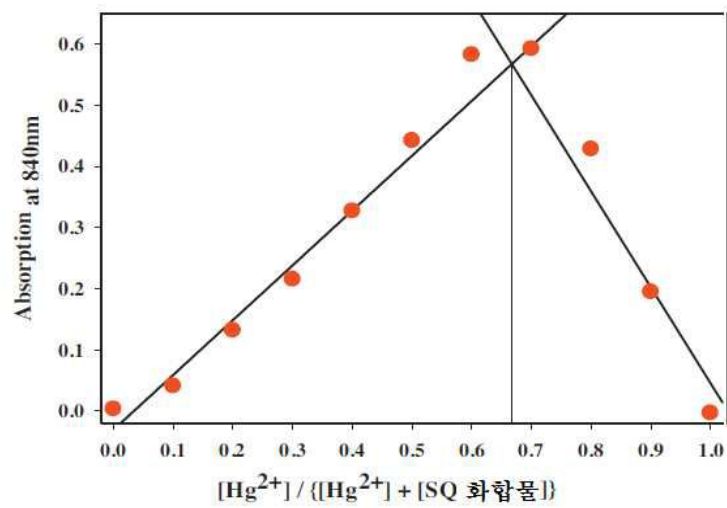
### 도면2



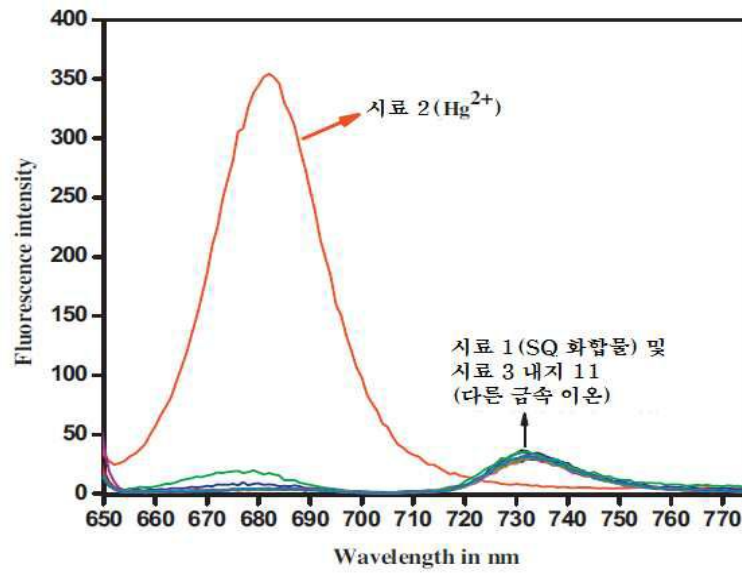
도면3



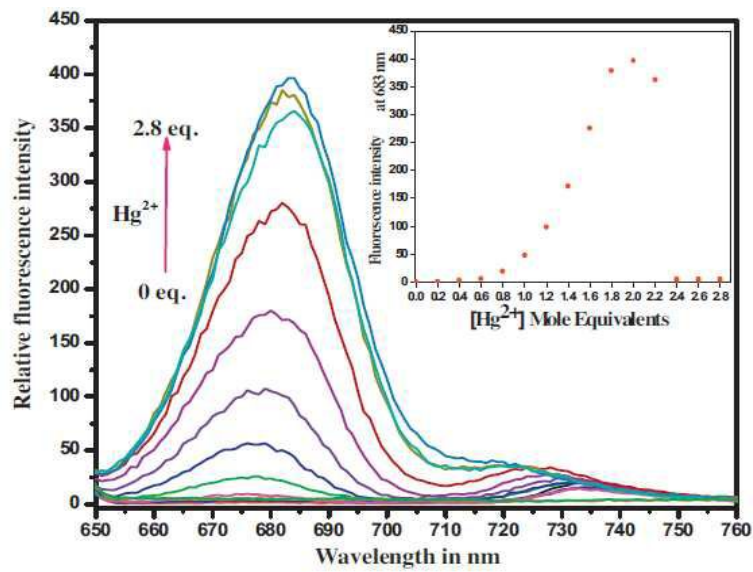
도면4



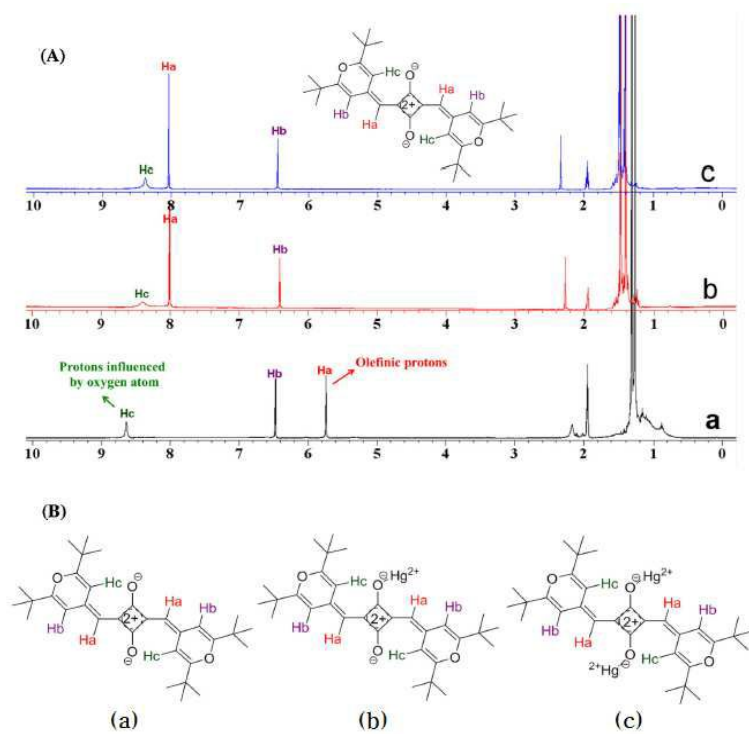
도면5



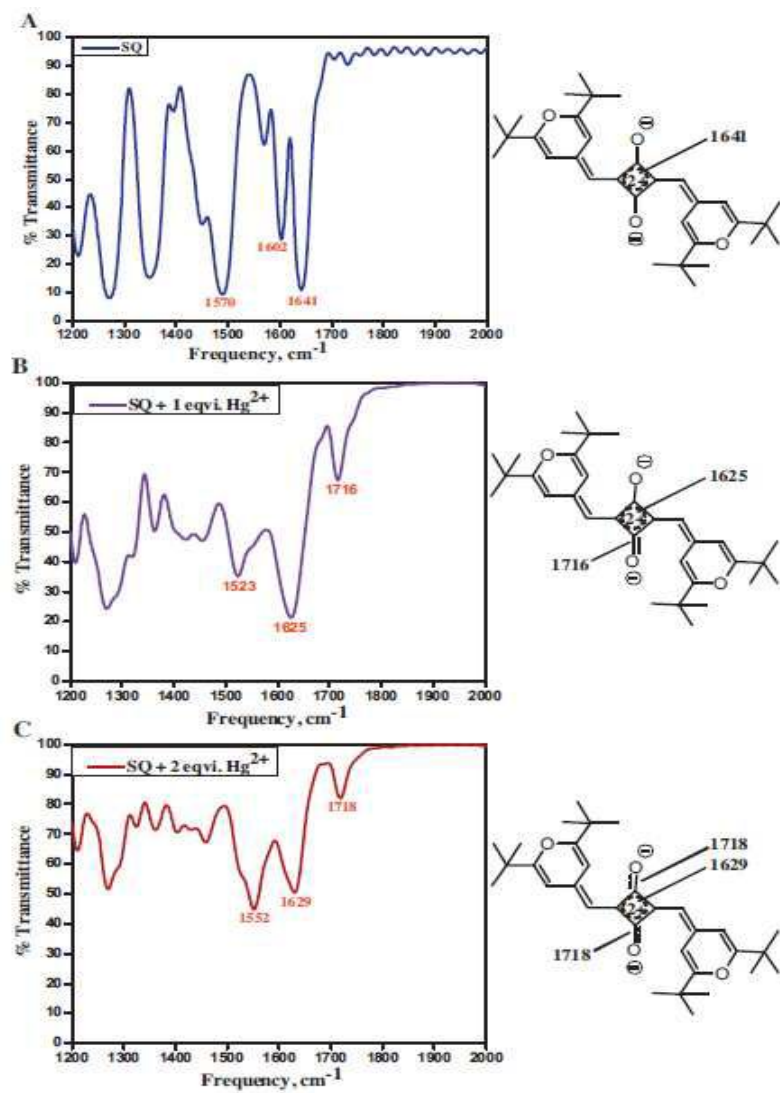
도면6



도면7



도면8



도면9

