

|                                                                                                                 |                                    |                                                                      |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------|----------------------------------------------------------------------|
|                                | (19) 대한민국특허청(KR)<br>(12) 공개특허공보(A) | (11) 공개번호 10-2017-0107856<br>(43) 공개일자 2017년09월26일                   |
| (51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br>C08G 61/10 (2006.01) G01N 21/17 (2006.01)<br>G01N 21/47 (2006.01) G01N 21/64 (2006.01) |                                    | (71) 출원인<br>충남대학교산학협력단<br>대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)               |
| (52) CPC특허분류<br>C08G 61/10 (2013.01)<br>G01N 21/6402 (2013.01)                                                  |                                    | (72) 발명자<br>이택승<br>대전광역시 유성구 배울2로 78, 611동 2001호(관평동, 대덕테크노밸리6단지아파트) |
| (21) 출원번호                                                                                                       | 10-2016-0031716                    | 남궁호<br>충청북도 청주시 흥덕구 덕암로6번길 92 (봉명동)                                  |
| (22) 출원일자                                                                                                       | 2016년03월16일                        | (74) 대리인<br>특허법인충정                                                   |
| 심사청구일자                                                                                                          | 2016년03월16일                        |                                                                      |
| 기술이전 희망                                                                                                         | 기술양도                               |                                                                      |

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **로다민 유도체를 포함한 공액화 고분자 화합물, 이를 포함하는 센서 및 센서의 제조방법**

### (57) 요약

본 발명은 로다민 유도체의 도입으로 철 이온에 대한 선택성을 가지고 있는 고분자 화합물에 관한 것이다. 보다 상세하게는 공액화 고분자 화합물의 측쇄에 도입된 로다민 유도체가 철 이온과 착물을 형성하여 나타나는 형광변화로부터 철 이온에 대해 선택적인 검출이 가능한 고분자 화합물과 이를 이용한 센서 및 센서의 제조방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 로다민 유도체를 포함한 고분자 화합물은 철 이온을 선택적으로 감지할 수 있는 화학센서물질로서 박막 및 종이스트립 센서로 간편하게 제조하여 철 이온 검출에 널리 사용될 수 있다.

(52) CPC특허분류

*C08G 2261/94* (2013.01)

*G01N 2021/174* (2013.01)

*G01N 2021/4766* (2013.01)

---

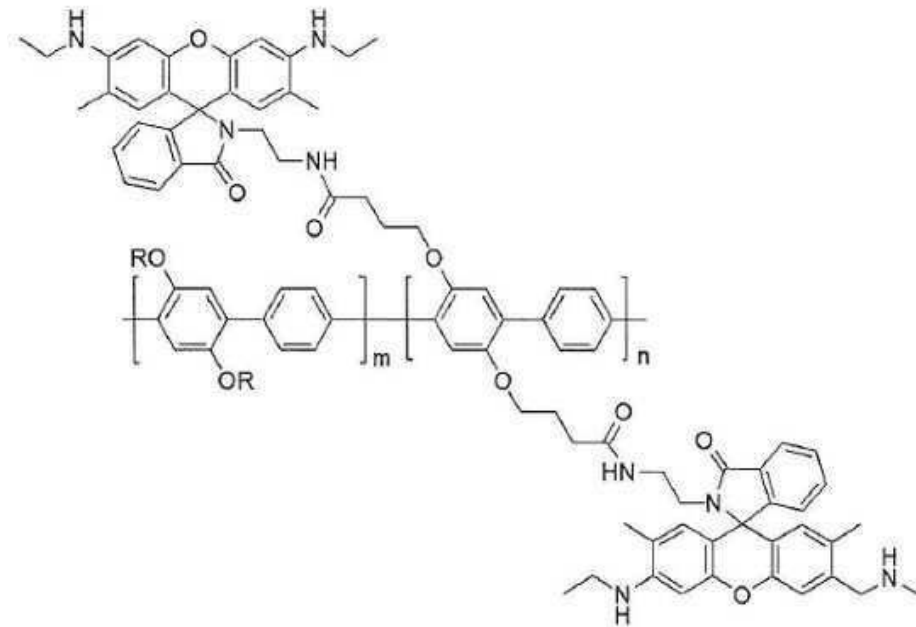
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

로다민 유도체가 측쇄로 도입된 하기 화학식 1로 표시되는 공액화 고분자 화합물.

[화학식 1]



여기서, 상기 화학식 1 중 R은 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 C1 내지 C20의 알킬기이고, m은 페닐렌 단위의 조성 몰분율을 나타내는 0에서 0.99의 값이며, n은 로다민이 측쇄로 도입된 페닐렌 단위의 조성 몰분율을 나타내는 것으로 1-m의 값이다.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 R은 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-도데실, n-에틸헥실, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, n-데실옥시, 2-에틸헥실옥시로부터 선택된 1종인 공액화 고분자 화합물.

#### 청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 공액화 고분자 화합물은 수평균 분자량이 3,000 내지 100,000인 공액화 고분자 화합물.

#### 청구항 4

청구항 1에 기재된 공액화 고분자 화합물을 포함하는 센서.

#### 청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 센서는 박막 센서 또는 종이스트립 센서인 것을 특징으로 하는 센서.

## 청구항 6

청구항 5에 있어서,

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

## 청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 금속이온은 철 이온인 것을 특징으로 하는 센서.

## 청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 철 이온이 로다민 유도체가 측쇄로 도입된 공액화 화합물에 착물을 형성하고, 이에 따라 스파이로락탐 환의 개환으로 인한 형광변화를 통해 상기 철 이온을 측정하는 것을 특징으로 하는 센서.

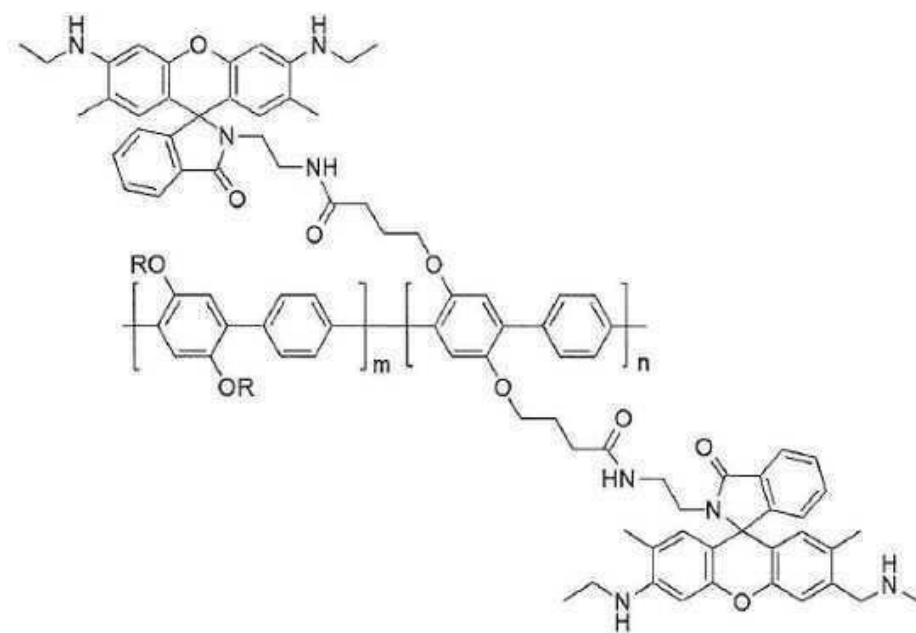
## 청구항 9

로다민 유도체가 측쇄로 도입된 하기 화학식 1로 표시되는 공액화 고분자 화합물을 제조하는 단계;

상기 제조된 공액화 고분자 화합물을 클로로포름에 용해시키는 단계; 및

상기 공액화 고분자 화합물이 용해된 클로로포름을 유리 슬라이드에 캐스팅하는 단계를 포함하는 박막 센서의 제조방법.

[화학식 1]



여기서, 상기 화학식 1 중 R은 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 C1 내지

C20의 알킬기이고, m은 페닐렌 단위의 조성 몰분율을 나타내는 0에서 0.99의 값이며, n은 로다민이 측쇄로 도입된 페닐렌 단위의 조성 몰분율을 나타내는 것으로 1-m의 값이다.

#### 청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 R은 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-도데실, n-에틸헥실, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, n-데실옥시, 2-에틸헥실옥시로부터 선택된 1종인 박막 센서의 제조방법.

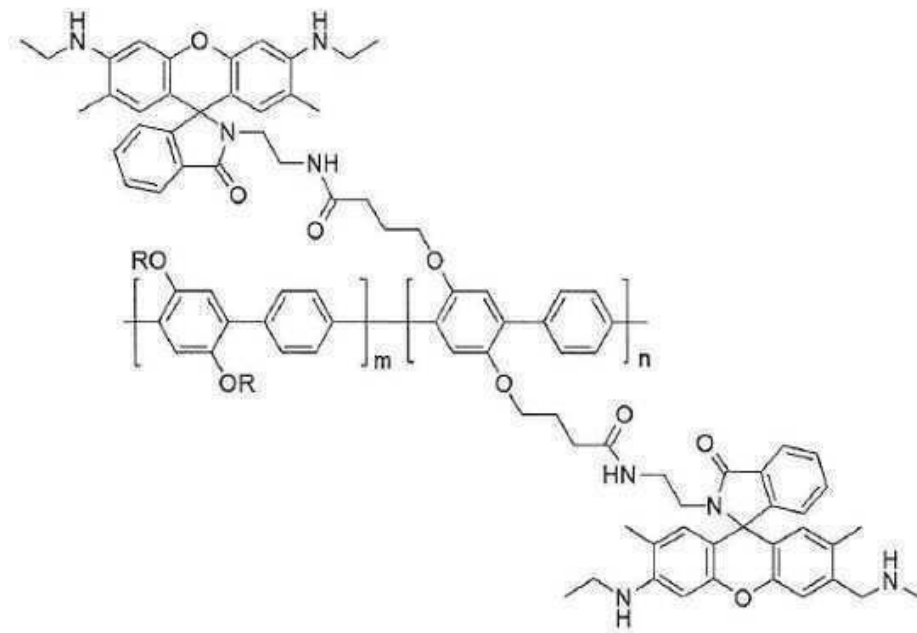
#### 청구항 11

로다민 유도체가 측쇄로 도입된 하기 화학식 1로 표시되는 공액화 고분자 화합물을 제조하는 단계;

상기 제조된 공액화 고분자 화합물을 테트라하이드로퓨란에 용해시키는 단계; 및

상기 공액화 고분자 화합물이 용해된 테트라하이드로퓨란에 셀룰로오스 여과지를 침지시킨 후 꺼내어 건조시키는 단계를 포함하는 철 이온을 검출하기 위한 종이스트립 센서의 제조방법.

[화학식 1]



여기서, 상기 화학식 1 중 R은 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 C1 내지 C20의 알킬기이고, m은 페닐렌 단위의 조성 몰분율을 나타내는 0에서 0.99의 값이며, n은 로다민이 측쇄로 도입된 페닐렌 단위의 조성 몰분율을 나타내는 것으로 1-m의 값이다.

#### 청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 R은 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-도데실, n-에틸헥실, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, n-데실옥시, 2-에틸헥실옥시로부터 선택된 1종인 박막 센서의 제조방법. 종이스트립 센서의 제조방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 공액화 고분자 화합물에 관한 것으로서, 보다 구체적으로는 로다민 유도체가 측쇄로 도입된 공액화 고분자 화합물, 이를 포함하는 센서 및 센서의 제조방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0003] 현재 고분자는 널리 이용되고 있는 폴리스타이렌 폴리에틸렌과 같은 범용적인 고분자뿐만 아니라 공액화 고분자를 이용하는 유기박막트랜지스터 (organic thin film transistor), 유기발광소자 (organic light emitting diode), 화학·바이오 센서(chemical·biosensor) 등 전기적특성과 발광특성을 이용하는 전자재료 및 분석화학 등과 같은 특정분야의 재료로서 주목 받고 있다 (비특허문헌 1 내지 3 참조).

[0004] 화학·바이오센서로서 공액화 고분자는 많은 가능성을 가지고 있다. 그 이유로 공액화 고분자는 고분자 주위의 환경 변화에 따라 고분자 화합물의 특성이 변화하기 때문이다. 이러한 변화는 환경뿐만 아니라 특정 분자 혹은 이온에 대하여 선택적인 변화가 일어나며, 고분자 화합물이 특정 물질에 의해 전도성, 색 또는 형광 변화를 나타내기 때문에 화학·바이오센서로서 이용이 가능하다. 게다가 공액화 고분자는 저분자에 비하여 작은 변화에도 민감하게 반응하는 민감성을 장점으로 가지고 있다. 최근 화학·바이오센서 분야에서 공액화 고분자는 물질 검출을 쉽게 식별할 수 있도록 감지물질에 대한 색 및 형광변화를 이용하는 연구가 진행되고 있다 주로 특정 분자 혹은 이온이 공액화 고분자의 주쇄 혹은 측쇄와 상호작용을 함으로서 발생하는 형광변화를 감지하는데 이용하고 있다. 측쇄에 연결된 크라운 에테르와 금속 이온 간의 상호작용으로부터 형광변화를 이용하여 이온을 감지하는 것이 대표적이다 (비특허문헌 4 내지 8 참조).

[0005] 철 이온은 인간의 체내에 존재하는 헤모글로빈에도 포함되어 있는 금속으로 신체대사 작용에 있어서 중요한 역할을 하고 있다. 하지만, 철 이온이 과량 존재할 경우, 이온의 산화환원 과정에서 발생하는 활성산소가 세포를 파괴하는 역할을 하게 된다. 이러한 경우, 동맥경화증 혹은 알츠하이머병을 유발하는 요인이 된다고 알려져 있다 (비특허문헌 9 참조).

[0006] 로다민은 형광 색소로 알려져 있지만, 로다민 유도체들은 금속이온을 감지하는 물질로서 알려져 있다. 로다민의 구조내 스파이로락탐을 포함하는 유도체들은 금속 이온과의 착물을 형성하여 스파이로락탐이 개환되는 변화를 통해 금속 이온을 감지하게 된다. 스파이로락탐을 포함하는 로다민 유도체는 색과 형광이 없지만, 금속 이온과 착물이 형성되어 개환된 유도체는 분홍색과 형광이 발생된다. 이러한 변화로부터 로다민 유도체를 사용하여 정량적으로 금속 이온을 검출하는 연구가 진행되고 있다 (비특허문헌 10 내지 14 참조).

[0007] 본 발명에서는 공액화 고분자의 주쇄에 로다민 유도체를 측쇄로 도입하여 철 이온이 유도체와 착물을 형성함으로써 스파이로락탐이 개환되어 방출되는 로다민의 형광 및 고분자의 형광을 동시에 이용하여 철 이온을 감지하였다. 또한, 본 발명에서는 금속이온 검출 센서를 박막 센서와 종이스트립 센서로 각각 제조하였다. 각각 제조된 센서는 유기용매에서와 수용액에서 철 이온의 존재에 따라 형광이 변화됨으로써 철 이온을 감지할 수 있다. 철 이온은 로다민의 형광을 발현시킬 뿐만 아니라, 공액화 고분자 자체의 형광을 감소시켜, 이에 따른 주쇄와 로다민의 형광 강도의 변화를 통해 철 이온의 정량 및 정성 분석이 가능하였다.

## 선행기술문헌

### 비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) Light-emitting-diodes based on conjugated polymers, J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, Nature 347, 539-541, 1990
- (비특허문헌 0002) Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics, C. D. Dimitrakopoulos, P. R. L. Malenfant, Adv. Mater. 14, 99-117, 2002
- (비특허문헌 0003) Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, J. Appl. Phys. 93, 3693-3723, 2003
- (비특허문헌 0004) Conjugated polymerbased chemical sensors, D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M.

Swager, Chem. Rev. 100, 2537-2574, 2000

(비특허문헌 0005) Chemical sensors based on amplifying fluorescent conjugated polymers, S. W. Thomas III, G. D. Joly, T. M. Swager, Chem. Rev. 107, 1339-1386, 2007

(비특허문헌 0006) Soluble polymeric dual sensor for temperature and pH value, C. Pietsch, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, Angew. Chem. Int. Ed., 48, 5653-5656, 2009

(비특허문헌 0007) Fluorescence chemosensor for metal ions using conjugated polymers, M. Kimura, T. Horai, K. Hanabusa, H. Shirai, Adv. Mater., 10, 459462, 1998

(비특허문헌 0008) Highly sensitive biological and chemical sensors based on reversible fluorescence quenching in a conjugated polymer, L. Chen, D. W. McBranch, H. L. Wang, R. Helgeson, F. Wudi, D. G. Whitten, PNAS, 96, 12287-12292, 1999

(비특허문헌 0009) Risks of copper and iron toxicity during aging in humans, G. J. Brewer, Chem. Res. Toxicol. 23, 319-326, 2010

(비특허문헌 0010) Synthesis of an amphiphilic copolymer bearing rhodamine moieties and its selfassembly into micelles as chemosensors for Fe<sup>3+</sup> in aqueous solution, Y. Wang, H. Wu, J. Luo, X. Liu, React. Funct. Polym. 72, 169-175, 2012

(비특허문헌 0011) Naphthalimide appended rhodamine derivative: through bond energy transfer for sensing of Hg<sup>3+</sup> ions, M. Kumar, N. Kumar, V. Bhalla, H. Singh, P. R. Sharma, T. Kaur, Org. Lett. 13, 1422-1425, 2011

(비특허문헌 0012) Colorimetric and fluorescent sensing of pyrophosphate in 100% aqueous solution by a system comprised of rhodamine B compound and Al<sup>3+</sup> complex, C. R. Lohani, J. Kim, S. Chung, J. Yoon, K. H. Lee, Analyst. 135, 2079-2084, 2010

(비특허문헌 0013) Rhodaminebased ratiometric fluorescence sensing for the detection of mercury(II) in aqueous solution, H. Liu, P. Yu, D. Du, C. He, B. Qiu, X. Chen, G. Chen, Talanta. 81, 433-437, 2010

(비특허문헌 0014) A new trend in rhodaminebased chemosensors: application of spirolactam ringopening to sensing ions, H. N. Kim, M. H. Lee, H. J. Kim, J. S Kim, J. Yoon, Chem. Soc. Rev., 37, 1465-1472, 2008

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

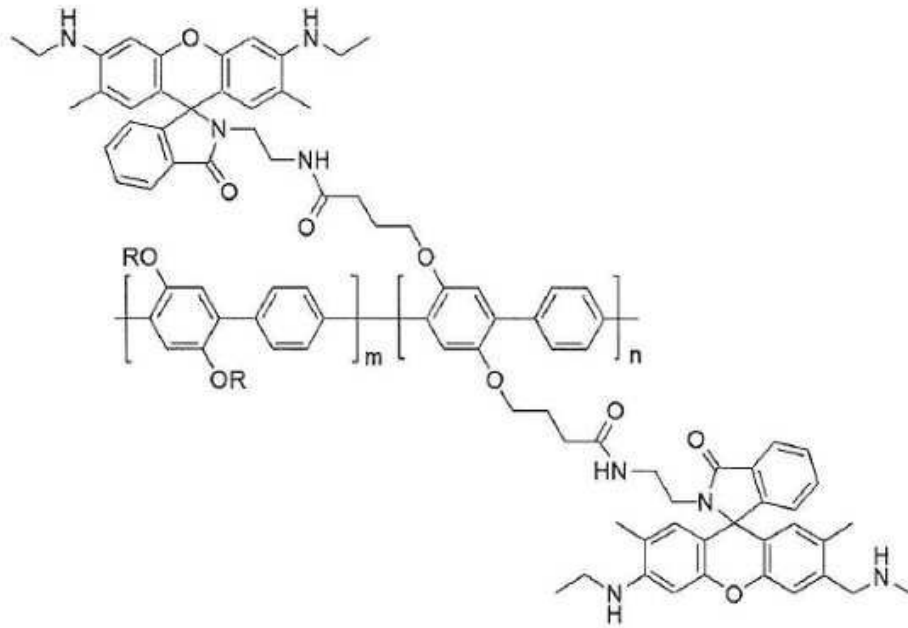
[0010] 본 발명은 유기용매 및 수용액 상에서 철 이온을 감지하기 위하여 로다민 유도체를 측쇄에 도입하고, 로다민 유도체로부터 철 이온이 유도체와 결합하여 스파이로라탐 환이 열림으로써 색변화 및 형광변화로 감지신호를 나타낼 수 있도록하는 공액화 고분자를 제공하는데 그 목적이 있다.

[0011] 또한, 본 발명은 로다민 유도체가 측쇄로 도입된 공액화 고분자 화합물의 색변화 및 형광 변화를 통해 금속 이온 중 철 이온을 선택적이고 정량 및 정성적으로 검출할 수 있는 박막 및 종이스트립센서 및 그 제조방법을 제공하는데 또 다른 목적이 있다.

### 과제의 해결 수단

[0013] 상기한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면에 따른 공액화 고분자 화합물은 로다민 유도체가 측쇄로 도입된 하기 화학식 1로 표시된다.

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] 여기서, 상기 화학식 1 중 R은 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 C1 내지 C20의 알킬기이고, m은 페닐렌 단위의 조성 몰분율을 나타내는 0에서 0.99의 값이며, n은 로다민이 측쇄로 도입된 페닐렌 단위의 조성 몰분율을 나타내는 것으로 1-m의 값이다.

[0017] 상기 R은 구체적으로 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-도데실, n-에틸헥실, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, n-데실옥시, 2-에틸헥실옥시로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 한다.

[0018] 상기 로다민을 포함한 공액화 고분자 화합물은 수평균 분자량이 3,000 내지 100,000인 것을 특징으로 한다.

[0019] 아울러, 본 발명은 철 이온을 검출하기 위한 박막 또는 종이 상에서의 센서로 제공될 수 있다.

[0020] 이때, 상기 센서는 형광 광도계를 이용한 금속 이온의 정량 및 정성 분석용인 것이 바람직하다.

[0021] 또한, 상기 금속 이온은 철 이온인 것이 바람직하다.

[0022] 여기서, 상기 센서는 철 이온이 상기 공액화 고분자 화합물의 측쇄에 도입된 로다민 유도체와 착물을 형성하게 됨에 따라 스펙트로락탐의 개환으로 인한 형광변화 및 고분자 주쇄의 형광변화를 통해 박막 또는 종이스트립 센서 상에서 철 이온을 선택적으로 검출하는 것을 특징으로 한다.

### 발명의 효과

[0024] 이상과 같이, 본 발명에 따른 로다민 유도체를 포함하는 공액화 고분자 화합물은 철 이온이 로다민 유도체와 착물을 형성하는 것을 이용하여 철 이온을 선택적으로 형광 검출할 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명에 따른 센서는 여러 금속이온들 중에서 철 이온을 선택적으로 감지할 수 있고, 색변화와 형광 변화를 통해 육안으로 손쉽게 감지할 수 있다.

[0026] 아울러, 본 발명에 따른 센서는 박막 및 종이 스트립 형태로 제작되어 휴대성 및 가공성이 용이한 장점이 있다.

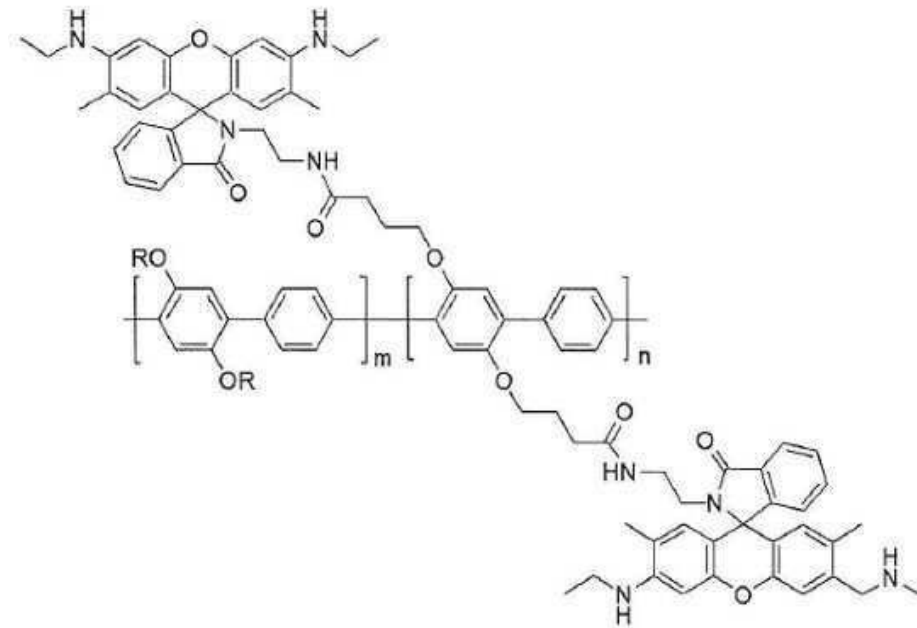
### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은 로다민 유도체가 측쇄로 도입된 형광 공액화 고분자 화합물, 이를 포함하는 센서 및 센서의 제조방법에 관한 것으로서, 로다민 유도체를 측쇄로 포함하는 형광 공액화 고분자 화합물을 이용한 박막 및 종이스트립 센서를 이용하여, 철 이온의 농도에 따라 형광이 변화하는 화학센서 및 이를 이용하여 철 이온을 선택적으로 형

광 검출방법에 관한 것이다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따른 로다민을 측쇄로 포함하는 공액화 고분자 화합물은 화학식 1로 표시되는 중합단위를 가진다.

[0030] [화학식 1]



[0031]

[0032] 상기 화학식 1에서, R은 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄의 C1 내지 C20의 알킬기이고, m은 페닐렌 단위의 조성 몰분율을 나타내는 0에서 0.99의 값이며, n은 로다민이 측쇄로 도입된 페닐렌 단위의 조성 몰분율을 나타내는 것으로 1-m의 값이다.

[0033] 상기 R은 구체적으로 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-도데실, n-에틸헥실, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, n-데실옥시, 1,2-에틸헥실옥시로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 한다.

[0034] 본 발명에 따른 상기 로다민을 포함한 공액화 고분자 화합물의 분자량은 원칙적으로는 제한이 없으나, 수평균 분자량으로 3,000 내지 100,000이 바람직하고, 그 용도에 요구되는 특성에 따라 그 범위를 적절히 조절하여 사용할 수 있다.

[0035] 상기 화학식 1의 로다민 유도체를 포함하는 공액화 고분자 화합물은 공지의 여러가지 방법에 의해 제조될 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에서는 스파이로락탐 환이 도입된 로다민 유도체의 아민을 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimide hydrochloride (EDC)와 N-hydroxysuccinimide (NHS)를 사용하여 카복실산을 포함하는 다이브로모벤젠과 아마이드 결합을 형성하여 제조한 로다민을 포함하는 단량체를 조성 몰분율을 다르게 하여 스즈키 커플링 반응에 제조하였으나, 반드시 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036] 상기 로다민을 측쇄로 포함하는 공액화 고분자는 페닐렌 구조로부터 단파장 형광(청색)이 나타나는 특징을 가지며, 이에 따라 상기 로다민을 측쇄로 포함하는 공액화 고분자 화합물은 철 이온을 검출하는 데 유용하게 된다.

[0037] 즉, 측쇄에 존재하는 로다민 유도체는 철 이온과 착물을 형성하고, 이로 인해 유도체의 스파이로락탐 환이 열리면서 로다민의 형광이 발현되며, 착물을 형성하는 과정에서 철 이온에 의해 고분자 주쇄의 형광이 감소하게 된다. 따라서 상기 공액화 고분자가 함유된 박막 또는 종이스트립 센서를 철 이온에 노출시키게 되면 주쇄인 페닐렌의 형광이 감소함과 동시에 측쇄에 도입된 로다민 형광은 증가하게 되고, 이러한 형광변화를 철 이온 감지 신호로 사용할 수 있게 된다.

[0038] 로다민을 측쇄로 포함하는 공액화 고분자의 철 이온에 대한 박막에서 화학적 검출능력을 확인하기 위하여, 본 발명의 일 실시예에서는 증류수에 수세한 유리 슬라이드에 상기 화학식 1의 고분자 화합물의 용액을 캐스팅하여 박막을 제조하였다. 상기 제조된 박막을 철 이온이 포함된 에탄올 용액상에 침지하여 고분자 박막의 형광변화를 통해 철 이온에 대한 감지능력을 확인할 수 있었다.

[0039] 또한, 로다민을 측쇄로 포함하는 공액화 고분자의 철 이온에 대한 종이스트립에서 화학적 검출 능력을 확인하기

위하여, 본 발명에서는 지름 0.5 cm의 종이 여과지를 고분자 용액에 침지시켜 종이스트립 센서를 제조하였다. 상기 제조된 종이스트립 센서를 철 이온이 포함된 수용액에 침지시켜 형광변화를 관찰하였고, 이를 통해 철 이온에 대한 감지능력을 확인할 수 있었으며, 이러한 종이 스트립은 간편하고 손쉽게 철 이온을 감지할 수 있는 센서로서 유용하다.

[0041] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지는 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다.

[0042] 이들 실시예는 예시적인 목적일 뿐 본 발명에 이에 한정되는 것은 아니며, 로다민 유도체를 즉왜로 도입할 수 있는 공액화 고분자와 이를 사용하여 철 이온을 감지할 수 있는 모든 센서 및 선택적 형광 검출방법에 적용할 수 있다. 또한, 본 발명의 실시예에서 사용한 로다민을 측색로 포함하는 공액화 고분자 화합물을 포함하는 센서에 국한된 것은 아니며, 철 이온 감지를 위한 로다민 유도체가 같은 분자쇄에 존재하는 고분자 화합물을 포함하는 공액화 고분자 화합물을 포함하는 센서이면 가능하다.

#### [0044] [제조예 1] 로다민을 측색로 포함하는 공액화 고분자 화합물(화학식 1)의 제조

[0045] 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸록시)벤젠 0.34 g (0.68 mmol)과 1,4-벤젠다이보론산 0.28 g (0.83 mmol)과 로다민 유도체를 포함하는 단량체 0.1 g (0.076 mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.0438 g (0.038 mmol)을 습기가 제거된 THF 3 ml와 toluene 3 ml에 녹인 후 2 M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 4 ml와 물 2 ml를 첨가한 후 aliquat 336을 2~3 방울 넣고 30시간 동안 95 °C(에서 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 메탄올에 부어 고체를 석출시킨 다음, 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻은 고체를 메탄올, 아세톤, 물의 순서대로 차례로 세척하고 건조하여 분자량이 10,000 이상인 공액화 고분자 화합물을 얻었다. 이를 원소분석 한 결과, m은 0.86의 몰분율을, n은 0.14의 몰분율을 차지하는 것을 알 수 있었다.

[0046] <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CHCl<sub>3</sub>) δ=7.7~6.2 ppm(10H 방향족), 3.9~2.9 ppm(9H, 알킬기), 2.2~1.6 ppm(15H, 알킬기), 1.4~1.2 ppm(30H, 알킬기), 1.1~0.8 ppm(10H 알킬기)

#### [0048] [제조예 2] 박막 센서의 제조

[0049] 박막 센서 제조를 위해 가로 및 세로 길이가 각각 2.5 cm인 정사각형의 유리 슬라이드를 준비하였다. 상기 제조예 1의 고분자 화합물을 클로로포름 1 ml 에 용해(1 wt%)시킨 후 증류수에 수세한 유리 슬라이드에 캐스팅을 하여 박막을 만들었다. 철 이온 농도에 따른 박막 센서의 형광변화를 관찰하기 위하여 철 이온을 에탄올에 용해시켜 희석하였다. 철 이온 용액의 농도 범위는 1.56X10<sup>4</sup> 몰농도에서 1.0X10<sup>-2</sup> 몰농도까지 2 배씩 증가하였다. 상기의 고분자로 제조한 박막 센서를 농도가 다른 철 이온 용액 3ml 에 2시간 동안 침지시킨 후 박막 센서의 형광변화를 형광 광도계를 이용하여 관찰하였다.

#### [0051] [제조예 3] 종이스트립 센서의 제조

[0052] 종이스트립 센서 제조를 위해 지름이 5 mm 인 셀룰로오스 여과지를 준비하였다. 제조예 1에서 제조된 공액화 고분자 화합물을 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)에 용해(1 mg/ml)시킨 후 준비된 셀룰로오스 여과지를 1분 동안 침지시켰다. 1분 경과 후 셀룰로오스 여과지를 꺼내 건조하여 종이스트립 센서를 제조하였다. 철 이온 농도에 따른 종이스트립 센서의 형광변화를 관찰하기 위하여 철 이온을 물에 용해시켜 희석하였다. 철 이온 수용액의 농도 범위는 6.25X10<sup>-4</sup> 몰농도에서 1.0X10<sup>2</sup> 몰농도까지 2 배씩 증가하였다. 상기의 고분자로 제조한 종이스트립 센서를 농도가 다른 철 이온 용액 1 ml 에 5분 동안 침지시킨 후 종이스트립 센서의 형광변화를 형광 광도계를 이용하여 관찰하였다.

#### [0054] [실시예 1] 공액화 고분자를 함유하는 박막 센서를 이용한 철 이온의 검출

[0055] 상기 제조예 2 에서 제조한 박막 센서의 철 이온에 따른 형광변화는 형광 광도계를 이용하여 관찰하였다. 제조한 박막 센서는 철 이온 농도에 따라 점차적인 형광 변화를 나타냈다. 철 이온 용액에 2시간 동안 침지한 박막 센서는 침지하기 전보다 청색 형광의 세기는 감소하고, 560 nm 주황색 형광의 세기는 증가하였다. 철 이온의 농도가 0에서  $1.0 \times 10^{-2}$  몰농도로 증가할수록 박막 센서의 415 nm 청색 형광이 73% 감소하였고, 555 nm 주황색 형광이 226% 증가하였다. 즉, 철 이온이 측쇄에 도입된 로다민과 착물을 형성하게 되면, 스피로라카탐 환이 열리면서 로다민의 형광이 발생되고 착물이 형성된 철 이온에 의해 주쇄인 페닐렌 구조의 형광이 감소하게 된다. 그 결과, 박막 센서의 415 nm 청색 형광이 감소하고, 55 nm 주황색 형광이 증가하는 변화가 나타났으며, 이의 형광 변화는 UV 램프 하에서 육안으로 식별 가능하였다.

[0057] **[실시예 2] 공액화 고분자를 함유하는 종이스트립 센서를 이용한 철 이온의 검출**

[0058] 상기 제조예 3 에서 제조한 종이스트립 센서의 철 이온에 따른 형광변화는 형광 광도계를 이용하여 관찰하였다. 제조한 종이스트립 센서는 철 이온 농도에 따라 점차적인 형광 변화를 나타냈다. 철 이온 수용액에 5분 동안 침지한 종이스트립 센서는 침지하기 전보다 415 nm 청색 형광의 세기는 감소하고, 560 nm 주황색 형광의 세기는 증가하였다. 철 이온의 농도가 0에서  $1.0 \times 10^2$  몰농도로 증가할수록 종이스트립 센서의 415 nm 청색 형광이 73% 감소하였고, 555 nm 주황색 형광이 151% 증가하였다. 즉, 철 이온이 측쇄에 도입된 로다민과 착물을 형성하게 되면, 스피로라카탐 환이 열리면서 로다민의 형광이 발생되고 착물이 형성된 철 이온에 의해 주쇄인 페닐렌 구조의 형광이 감소하게 된다. 그 결과, 종이스트립 센서의 415 nm 청색 형광이 감소하고, 555 nm 주황색 형광이 증가하는 변화가 나타났으며, 이의 형광 변화는 UV 램프 하에서 육안으로 식별 가능하였다.

[0060] **[비교예] 공액화 고분자를 이용한 박막 센서에서 철 이온의 선택적 감지 성능평가**

[0061] 센서의 철 이온에 대한 선택성을 확인하기 위하여 철 이온 대신 다른 금속 이온인 구리, 카드뮴, 마그네슘, 수은, 니켈, 아연을 에탄올에 용해하여 같은 몰농도로 사용하였다. 제조예 2 에서 제조된 박막 센서를 각 용액에 2시간 동안 침지시킨 후 형광 변화를 형광광도계로 관찰하였다. 그 결과, 다른 금속이온들을 첨가하였을 경우 415 nm의 파장에서 형광은 평균 10 %만큼 감소하였으며, 560 nm 의 파장에서 형광이 나타나지 않는 것을 확인하였다. 이의 변화로부터 다른 금속 이온과 공액화 고분자의 상호작용이 없음을 확인할 수 있었고, 철 이온 농도에 따라 형광세기의 변화가 나타나기 때문에 철 이온에 대하여 선택적인 화학 센서로 이용될 수 있음을 확인하였다.

[0063] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.