



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0090570
(43) 공개일자 2019년08월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 31/00 (2006.01) B01D 21/00 (2006.01)
G01N 21/31 (2006.01)
(52) CPC특허분류
G01N 31/00 (2013.01)
B01D 21/009 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0009428
(22) 출원일자 2018년01월25일
심사청구일자 2018년01월25일

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
이형일
울산광역시 남구 신북로79번길 14, 103동 804호(무거동, 롯데캐슬)
박재민
울산광역시 남구 굴화3길 13, 208동 1203호(무거동)
(74) 대리인
특허법인다나

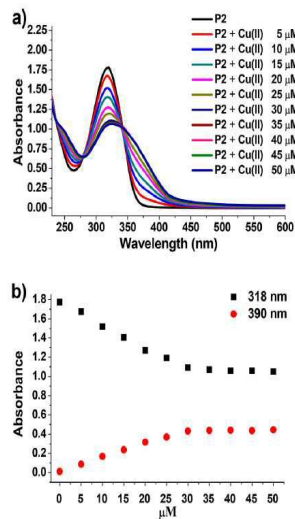
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 선택적 구리 이온의 검출 및 분리가 가능한 고분자 기반 색센서

(57) 요약

본 발명은 구리(Cu)를 검출할 수 있는 고분자 기반 색센서 및 이를 이용한 구리의 검출 및/또는 분리방법에 관한 것으로, 상기 색센서는 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하여 수용액에서 사용이 용이하고, 전이금속(II) 이온, 특히 구리 이온(Cu^{2+})이 μM 수준으로 소량 존재하여도 높은 감도와 선택성으로 정확하게 검출할 수 있다. 또한, 상기 색센서는 수용액 pH 조건에 따라 ON/OFF가 가능하고, 구리 이온(Cu^{2+})의 선택적 분리가 쉬우며, 용액상은 물론 필름과 같은 고체상으로도 이용 가능하여 휴대성이 높은 형태로 제품에 적용 가능한 이점이 있으므로 수용액에 존재하는 구리의 검출 및/또는 분리가 필요한 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 21/314 (2013.01)

G01N 2021/3155 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2017003861

부처명 미래부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업

연구과제명 원자전이 라디칼 중합을 이용한 자극 감응형 블록 공중합체의 합성: 외부 자극에 의해 제어 가능한 대상물의 선택적 검출

기 여 율 1/1

주관기관 울산대학교 산학협력단

연구기간 2017.03.01 ~ 2018.02.28

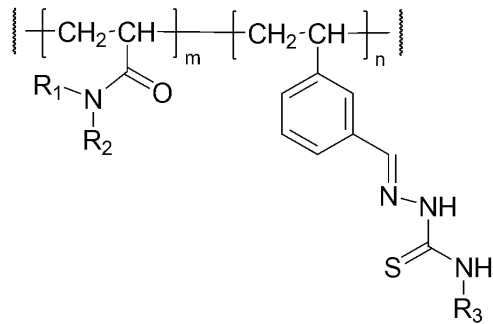
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 색센서:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₂는 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

R₃은 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며,

m 및 n은 각 반복단위의 몰 비율로서 m+n=100이며, m은 80 내지 99이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

R₃은 탄소수 6 내지 14의 아릴기이며,

m은 산화수가 2가인 구리 이온, 아연 이온, 니켈 이온, 납 이온, 크롬 이온, 코발트 이온, 철 이온, 카드뮴 이온 및 망간 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 이온이고,

m은 85 내지 99인 색센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기이고,

R₃은 페닐기, 나프틸기 또는 바이페닐기이며,

m은 85 내지 95인 색센서.

청구항 4

제1항에 있어서,

색센서의 수평균 분자량이 1,000 내지 300,000인 색센서.

청구항 5

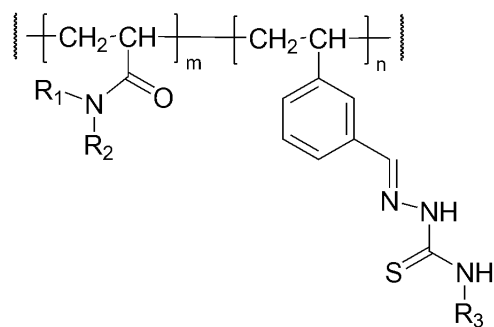
제1항에 있어서,

색센서의 분자량 분포도(PDI)가 1.0 내지 1.3인 색센서.

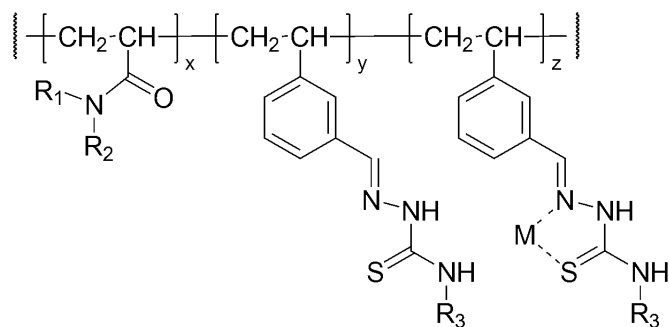
청구항 6

전이금속 이온을 포함하는 용액과 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 색센서를 혼합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물을 형성하는 단계를 포함하는 전이금속의 검출방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

R_3 은 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며,

M은 산화수가 2가인 구리 이온, 아연 이온, 니켈 이온, 납 이온, 크롬 이온, 코발트 이온, 철 이온, 카드뮴 이온 및 망간 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 이온이고,

m 및 n은 각 반복단위의 몰 비율로서 $m+n=100$ 이며, m은 80 내지 99이고,

x, y 및 z는 각 반복단위의 몰 비율로서, $x+y+z=100$ 이며, x는 80 내지 99이고, $1 \leq y+z \leq 20$ 이 되,

y는 0 이상 20 미만이며, z는 0을 제외한다.

청구항 7

제6항에 있어서,

화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 색센서는,

UV-vis 흡광도 측정 시 250 내지 800nm 파장 범위에서 310nm 내지 320nm에서 흡수극대를 갖고,

380nm 내지 420nm 파장 범위에서의 광 흡수 면적이 전체 광 흡수 면적의 5% 미만인 것을 특징으로 하는 전이금속의 검출방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물은,

UV-vis 흡광도 측정 시 250 내지 800nm 파장 범위에서 320nm 내지 335nm에서 흡수극대를 갖고,

380nm 내지 420nm 파장 범위에서의 광 흡수 면적이 전체 광 흡수 면적의 5% 이상인 것을 특징으로 하는 전이금속의 검출방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

전이금속 이온을 포함하는 용액의 pH는 7 이상인 것을 특징으로 하는 전이금속의 검출방법.

청구항 10

제6항에 있어서,

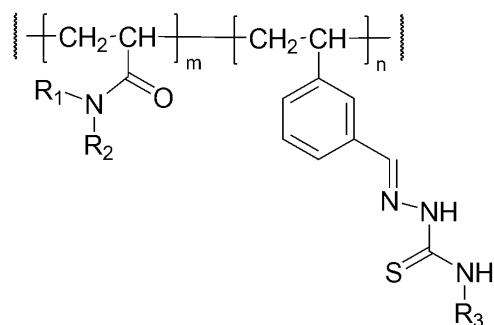
전이금속 이온은 구리 이온(Cu^{2+})인 것을 특징으로 하는 전이금속의 검출방법.

청구항 11

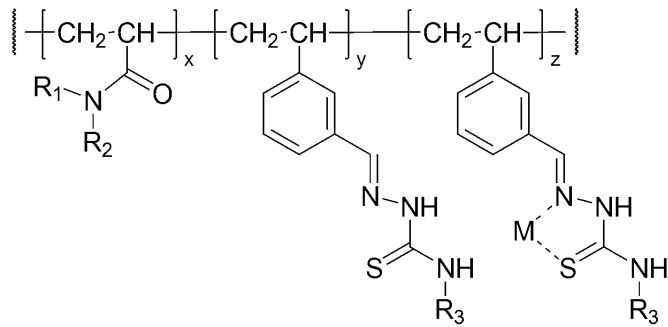
전이금속 이온을 포함하는 용액과 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 색센서를 혼합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물의 형태로 전이금속 이온을 고정하는 단계; 및

화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물을 열처리하여 석출시키는 단계를 포함하는 전이금속의 분리방법:

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 2에서,

R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

R_3 은 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며,

M은 산화수가 2가인 구리 이온, 아연 이온, 니켈 이온, 납 이온, 크롬 이온, 코발트 이온, 철 이온, 카드뮴 이온 및 망간 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 이온이고,

m 및 n은 각 반복단위의 몰 비율로서 $m+n=100$ 이며, m은 80 내지 99이고,

x, y 및 z는 각 반복단위의 몰 비율로서, $x+y+z=100$ 이며, x는 80 내지 99이고, $1 \leq y+z \leq 20$ 이 되,

y는 0 이상 20 미만이며, z는 0을 제외한다.

청구항 12

제11항에 있어서,

전이금속 이온을 포함하는 용액의 pH는 7 이상인 것을 특징으로 하는 전이금속의 분리방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

열처리 온도는 45°C 이상인 전이금속의 분리방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 구리(Cu)를 검출할 수 있는 고분자 기반 색센서 및 이를 이용한 구리의 검출 및/또는 분리방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 미량의 금속 이온을 효과적으로 검출 및 분리하는 것은 다양한 환경 및 생물학적 시스템에서 중요하다. 특히, 독성이 강한 중금속인 수은, 구리, 카드뮴, 납 이온에 대한 연구가 세계 각국의 연구진들에 의해 발표되어 왔다. 이들 중 구리 이온(Cu^{2+})은 인체 내에서 보조효소로 작용하는 중요한 생물학적 필수 금속 중의 하나이기 때문에 인체 내에서 구리 이온(Cu^{2+})의 결핍은 다양한 질병을 유발할 수 있다. 그러나, 인체 조직 내에 높은 농도의 구리 이온(Cu^{2+})이 축적되면 알츠하이머병(Alzheimers disease), 윌슨병(Wilsons disease) 등을 유발하게

된다. 따라서, 구리 이온(Cu^{2+})을 선택적으로 검출할 수 있는 센서의 개발은 생물학적으로 큰 기여를 할 수 있을 것으로 기대되고 있다.

[0004] 최근 구리 이온(Cu^{2+})을 감지하는 방법으로는 로다민 염료 같은 단분자 화합물을 이용한 균일 센서 시스템 등이 있다. 그러나, 개별 분자를 기반으로 하는 균일 센서 시스템은 금속에 대한 높은 선택성을 나타내는 이점이 있으나, 화학적 안정성이 낮고, 수중 조건에서의 사용 및 재활용이 어려운 한계가 있다.

[0005] 따라서, 소량의 구리 이온(Cu^{2+})에 대한 응답속도 및 감도가 우수할 뿐만 아니라 구리 이온(Cu^{2+})에 대한 선택성이 높고, 수중 조건에서의 적용 및 재활용이 용이한 센서의 개발이 절실히 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2011-0136367호
(특허문헌 0002) 대한민국 공개특허 제2016-0089217호

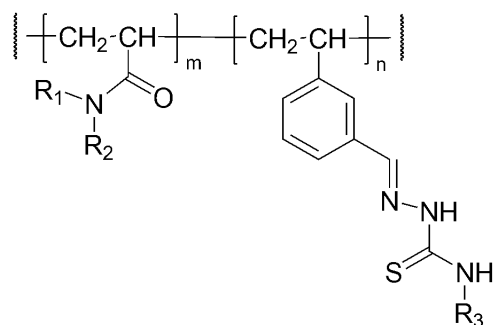
발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명의 목적은 전이금속(II) 이온의 농도가 낮을 경우에도 응답 속도 및 감도가 우수할 뿐만 아니라 특히, 구리 이온(Cu^{2+})을 높은 선택성으로 검출하고, 수중 조건에서의 적용 및 재활용이 용이하여 경제적인 색센서, 및 이를 이용한 구리 검출 및/또는 분리방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0010] 상기 과제를 해결하기 위하여,
[0011] 본 발명은 일실시예에서,
[0012] 하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 색센서를 제공한다:
[0013] [화학식 1]



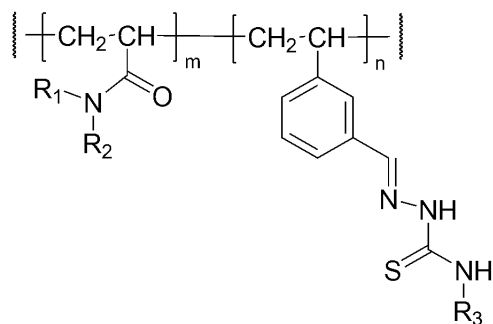
[0014]
[0015] 상기 화학식 1에서,
[0016] R_1 및 R_2 는 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,
[0017] R_3 은 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며,

[0018] m 및 n은 각 반복단위의 몰 비율로서 $m+n=100$ 이며, m은 80 내지 99이다.

[0020] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

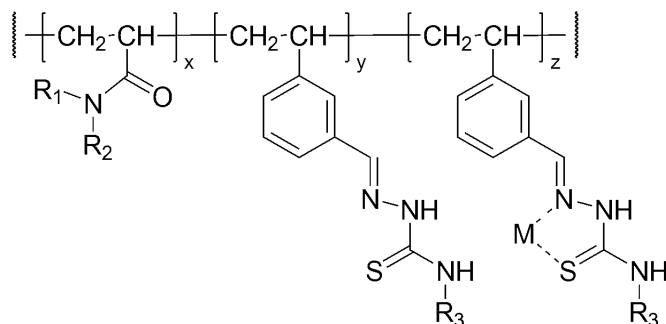
[0021] 전이금속 이온을 포함하는 용액과 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 색센서를 혼합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물을 형성하는 단계를 포함하는 전이금속의 검출방법을 제공한다:

[0022] [화학식 1]



[0023]

[0024] [화학식 2]



[0025]

[0026] 상기 화학식 1 및 2에서,

[0027] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

[0028] R_3 은 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며,

[0029] M은 산화수가 2가인 구리 이온, 아연 이온, 니켈 이온, 납 이온, 크롬 이온, 코발트 이온, 철 이온, 카드뮴 이온 및 망간 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 이온이고,

[0030] m 및 n은 각 반복단위의 몰 비율로서 $m+n=100$ 이며, m은 80 내지 99이고,

[0031] x, y 및 z는 각 반복단위의 몰 비율로서, $x+y+z=100$ 이며, x는 80 내지 99이고, $1 \leq y+z \leq 20$ 이 되,

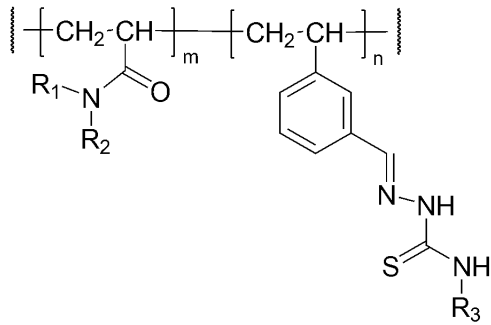
[0032] y는 0 이상 20 미만이며, z는 0을 제외한다.

[0034] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,

[0035] 전이금속 이온을 포함하는 용액과 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 색센서를 혼합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물의 형태로 전이금속 이온을 고정하는 단계; 및

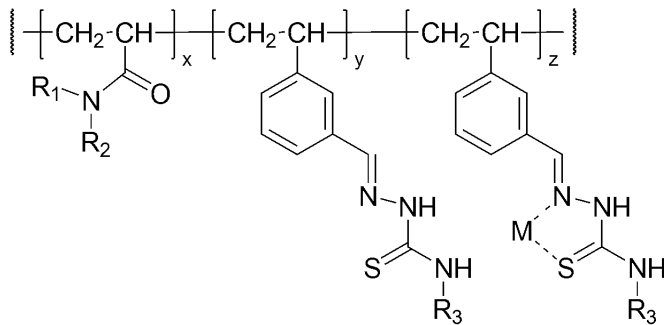
[0036] 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물을 열처리하여 석출시키는 단계를 포함하는 전이금속의 분리방법을 제공한다:

[0037] [화학식 1]



[0038]

[0039] [화학식 2]



[0040]

[0041] (상기 화학식 1 및 2에서, R_1 , R_2 , R_3 , M , m , n , x , y 및 z 는 상기에서 정의한 바와 같다).

발명의 효과

[0043]

본 발명에 따른 색센서는 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하여 수중에서 사용이 용이하고, 전이금속(II) 이온, 특히 구리 이온(Cu^{2+})이 μM 수준으로 소량 존재하여도 높은 감도와 선택성으로 정확하게 검출할 수 있다. 또한, 상기 색센서는 수중 pH 조건에 따라 ON/OFF가 가능하고, 구리 이온(Cu^{2+})의 선택적 분리가 쉬우며, 용액상은 물론 필름과 같은 고체상으로도 이용 가능하여 휴대성이 높은 형태로 제품에 적용 가능한 이점이 있으므로 수중에 존재하는 구리의 검출 및/또는 분리가 필요한 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0045]

도 1은 본 발명에 따른 색센서의 구리 이온(Cu^{2+}) 농도에 따른 UV-Vis 흡광도 변화를 도시한 그래프이다.

도 2는 본 발명에 따른 색센서의 pH 조건에 따른 UV-Vis 흡광도 변화 및 용액의 색상 변화를 도시한 이미지이다.

도 3은 본 발명에 따른 색센서의 전이금속의 종류 별 UV-Vis 흡광도 변화를 도시한 그래프이다.

도 4는 본 발명에 따른 색센서의 구리 이온(Cu^{2+}) 분리 여부를 평가한 실험결과이다:

(a) 구리 이온(Cu^{2+})의 존재 여부에 따른 (a) 색센서의 UV-Vis 투과율

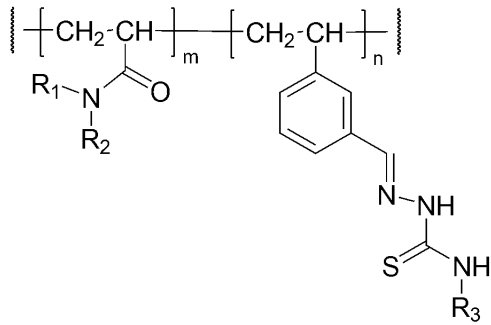
(b) 구리 이온(Cu^{2+})의 존재 여부에 따른 색센서의 온도별 용액 내 입자 크기

(c) 색센서를 이용한 전이금속(II) 이온 분리 시 전이금속(II) 이온 종류 별 금속용액, 상등액 및 침전물에 잔류하는 전이금속(II) 이온 농도를 도시한 그래프.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0046] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 상세한 설명에 상세하게 설명하고자 한다.
- [0047] 그러나, 이는 본 발명을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0048] 본 발명에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0049] 또한, 본 발명에서 첨부된 도면은 설명의 편의를 위하여 확대 또는 축소하여 도시된 것으로 이해되어야 한다.
- [0051] 본 발명에서 "몰부"란, 색센서 전체에 포함된 반복단위의 몰 비율을 나타내는 말로서, 색센서 전체를 100몰에 대한 각 반복단위의 몰수/몰 비율을 나타낼 경우 "몰%"와 동일할 수 있다.
- [0053] 본 발명은 구리(Cu)를 검출할 수 있는 고분자 기반 색센서 및 이를 이용한 구리의 검출 및/또는 분리방법에 관한 것이다.
- [0054] 미량의 금속 이온을 효과적으로 검출 및 분리하는 것은 다양한 환경 및 생물학적 시스템에서 중요하다. 특히, 독성이 강한 중금속인 수은, 구리, 카드뮴, 납 이온에 대한 연구가 세계 각국의 연구진들에 의해 발표되어 왔다. 이들 중 구리 이온(Cu^{2+})은 인체 내에서 보조효소로 작용하는 중요한 생물학적 필수 금속 중의 하나이기 때문에 인체 내에서 구리 이온(Cu^{2+})의 결핍은 다양한 질병을 유발할 수 있다. 그러나, 인체 조직 내에 높은 농도의 구리 이온(Cu^{2+})이 축적되면 알츠하이머병(Alzheimers disease), 윌슨병(Wilsons disease) 등을 유발하게 된다. 따라서, 구리 이온(Cu^{2+})을 선택적으로 검출할 수 있는 센서의 개발은 생물학적으로 큰 기여를 할 수 있을 것으로 기대되고 있다.
- [0055] 이와 관련하여, 최근 구리 이온(Cu^{2+})을 감지하는 방법으로는 로다민 염료 같은 단분자 화합물을 이용한 균일 센서 시스템 등이 있다. 그러나, 개별 분자를 기반으로 하는 균일 센서 시스템은 금속에 대한 높은 선택성을 나타내는 이점이 있으나, 화학적 안정성이 낮고, 수중 조건에서의 사용 및 재활용이 어려운 한계가 있다.
- [0056] 이에, 본 발명은 구리(Cu)를 검출할 수 있는 고분자 기반 색센서를 제공한다.
- [0057] 본 발명에 따른 색센서는 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하여 수중에서 사용이 용이하고, 전이금속(II) 이온, 특히 구리 이온(Cu^{2+})이 μM 수준으로 소량 존재하여도 높은 감도와 선택성으로 정확하게 검출할 수 있다. 또한, 상기 색센서는 수중 pH 조건에 따라 ON/OFF가 가능하고, 구리 이온(Cu^{2+})의 선택적 분리가 쉬우며, 용액상은 물론 필름과 같은 고체상으로도 이용 가능하여 휴대성이 높은 형태로 제품에 적용 가능한 이점이 있으므로 수중에 존재하는 구리의 검출 및/또는 분리가 필요한 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.
- [0059] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.
- [0061] **색센서**
- [0062] 본 발명은 일실시예에서, 하기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 색센서를 제공한다:

[0063] [화학식 1]



[0064]

[0065] 상기 화학식 1에서,

[0066] R_1 및 R_2 는 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

[0067] R_3 은 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며,

[0068] m 및 n 은 각 반복단위의 몰 비율로서 $m+n=100$ 이며, m 은 80 내지 99이다.

[0070] 구체적으로, 상기 화학식 1에서,

[0071] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소 또는 탄소수 1 내지 4의 알킬기이고,

[0072] R_3 은 탄소수 6 내지 14의 아릴기이며,

[0073] m 은 산화수가 2가인 구리 이온, 아연 이온, 니켈 이온, 납 이온, 크롬 이온, 코발트 이온, 철 이온, 카드뮴 이온 및 망간 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 이온이고,

[0074] m 은 85 내지 99일 수 있다.

[0076] 보다 구체적으로, 상기 화학식 1에서,

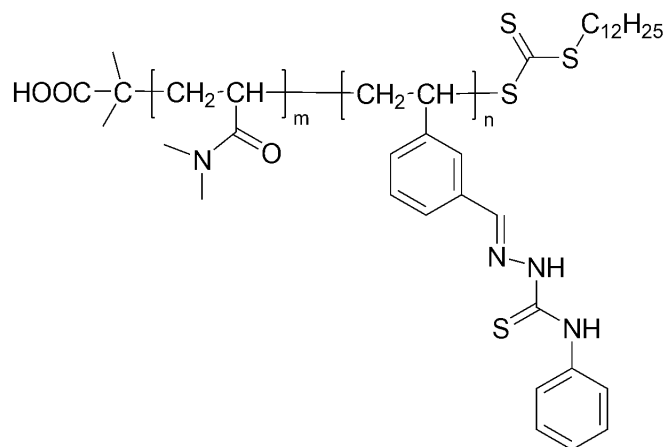
[0077] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 수소, 메틸기, 에틸기, 프로필기 또는 이소프로필기이고,

[0078] R_3 은 페닐기, 나프틸기 또는 바이페닐기이며,

[0079] m 은 85 내지 95일 수 있다.

[0081] 하나의 예로서, 상기 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 색센서는 하기 화학식 3으로 나타내는 화합물을 포함할 수 있다:

[0082] [화학식 3]



[0083]

[0084] 상기 화학식 3에서, m 및 n은 각 반복단위의 몰 비율로서 $m+n=100$ 이며, m은 88 내지 92이다.

[0086] 본 발명에 따른 색센서는 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함함으로써 전이금속(II) 이온, 특히 구리 이온(Cu^{2+})이 소량 존재하여 높은 감도와 선택성으로 정확하게 검출 및/또는 분리할 수 있다.

[0087] 구체적으로, 상기 색센서는 알데하이드기를 포함하는 비닐 단량체와 아마이드기를 포함하는 아크릴 단량체가 중합된 공중합체에 티오세미카바존기(thiosemicarbazone group)를 갖는 화합물이 도입된 구조를 가질 수 있다. 예를 들어, 상기 색센서는 비닐벤즈알데하이드(VBA)와 아크릴 아마이드를 가역적 부가-분열 연쇄 이동 중합(reversible addition-fragmentation chain-transfer, RAFT)한 공중합체[p(DMA-co-VBA)]와 티오세미카바자이드(thiosemicarbazide) 화합물을 반응시켜 알데하이드기에 티오세미카바존기(thiosemicarbazone group)가 도입된 구조를 가질 수 있다.

[0088] 여기서, 아마이드기를 포함하는 아크릴 단량체는 전체 단량체의 80 mol% 이상으로 사용되어 중합된 색센서에 친수성을 부여하는 역할을 수행한다.

[0089] 또한, 알데하이드기를 포함하는 비닐 단량체는 중합되어 티오세미카바존기가 도입되는 자리를 제공하는 역할을 수행할 수 있고, 상기 알데하이드기에 도입되는 티오세미카바존기는 금속과 배위 결합하는 반응 자리를 제공하는 역할을 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 티오세미카바존기는 티오우레아기의 황 원소와 이미노기의 질소 원소의 고립 전자쌍을 이용하여 전이금속(II) 이온과 배위 결합하는 역할을 수행할 수 있다.

[0090] 한편, 본 발명에 따른 색센서는 기본 골격으로 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 공중합체를 함유하여 용액상(solution phase) 또는 고체상(solid phase)의 형태로 사용이 가능하다. 구체적으로, 상기 색센서는 용매에 용해된 용액형태로 사용 가능하고, 이때, 상기 용액은 물, 에탄올 등의 수성 용매를 포함할 수 있고, 디메틸 포름아마이드(DMF) 등의 유기용매를 포함할 수 있다. 또한, 상기 색센서는 필름이나 도막 등의 성형된 형태로도 사용 가능하며, 이 경우 필름이나 도막 형태의 색센서는 금속 여과용 필터나 패드로 사용될 수 있다.

[0091] 이때, 상기 색센서의 수평균 분자량은 특별히 제한되는 것은 아니나 1,000 내지 300,000일 수 있다. 보다 구체적으로 색센서의 수평균 분자량은 1,000 내지 200,000; 1,000 내지 100,000; 1,000 내지 50,000; 50,000 내지 150,000; 100,000 내지 200,000; 200,000 내지 300,000; 5,000 내지 50,000; 10,000 내지 50,000; 20,000 내지 40,000; 30,000 내지 40,000; 30,000 내지 35,000; 35,000 내지 40,000; 31,000 내지 34,000; 32,000 내지 35,000; 33,000 내지 35,000; 1,000 내지 30,000; 1,000 내지 20,000; 1,000 내지 10,000; 2,000 내지 20,000; 2,000 내지 10,000; 2,000 내지 8,000; 4,000 내지 6,000 또는 4,500 내지 5,500일 수 있다.

[0092] 또한, 상기 색센서의 분자량 분산도(M_w/M_n , polymer dispersity index, PDI)가 1.0 내지 1.3일 수 있고, 구체적으로는 1.0 내지 1.25, 1.0 내지 1.2, 1.0 내지 1.15, 1.0 내지 1.1, 1.05 내지 1.1, 1.05 내지 1.15, 1.1 내지 1.25, 1.15 내지 1.25, 1.2 내지 1.25, 또는 1.15 내지 1.2일 수 있다.

[0093] 본 발명의 색센서는 수평균 분자량과 분자량 분산도를 상기 범위로 조절함으로써 색센서의 형태 변형 시 색센서의 고형분 및 점도 제어가 용이하므로 공정성을 개선할 수 있다.

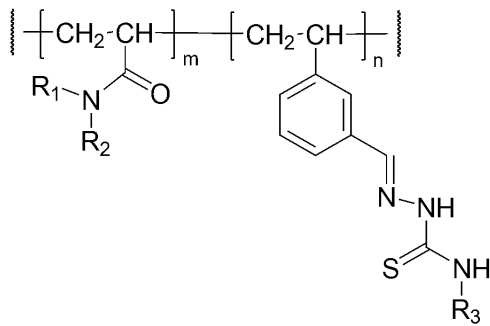
[0095] 본 발명에 따른 색센서는 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함함으로써 전이금속(II) 이온, 특히 구리 이온(Cu^{2+})이 소량 존재하여 높은 감도와 선택성으로 정확하게 검출 및/또는 분리할 수 있으므로, 구리 이온(Cu^{2+})의 검출을 위한 화학센서, 의료용 바이오 센서 등에 사용할 수 있고, 구리 이온(Cu^{2+})의 분리를 위한 멤브레인, 필터, 분리막, 흡착패드 등에 유용하게 사용될 수 있다.

[0097] 전이금속의 검출방법

[0098] 또한, 본 발명은 일실시예에서,

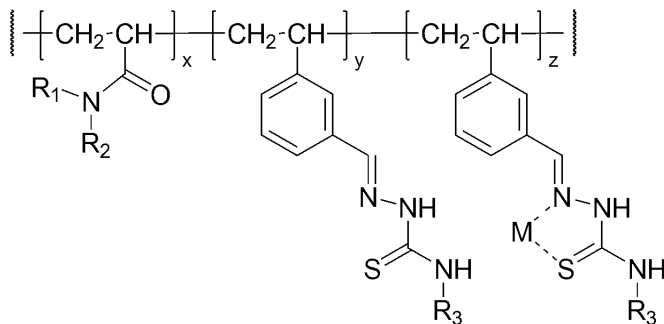
[0099] 전이금속 이온을 포함하는 용액과 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 색센서를 혼합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물을 형성하는 단계를 포함하는 전이금속의 검출방법을 제공한다:

[0100] [화학식 1]



[0101]

[0102] [화학식 2]



[0103]

[0104] 상기 화학식 1 및 2에서,

[0105] R_1 및 R_2 는 서로 독립적으로 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

[0106] R_3 은 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며,

[0107] M은 산화수가 2가인 구리 이온, 아연 이온, 니켈 이온, 납 이온, 크롬 이온, 코발트 이온, 철 이온, 카드뮴 이온 및 망간 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 이온이고,

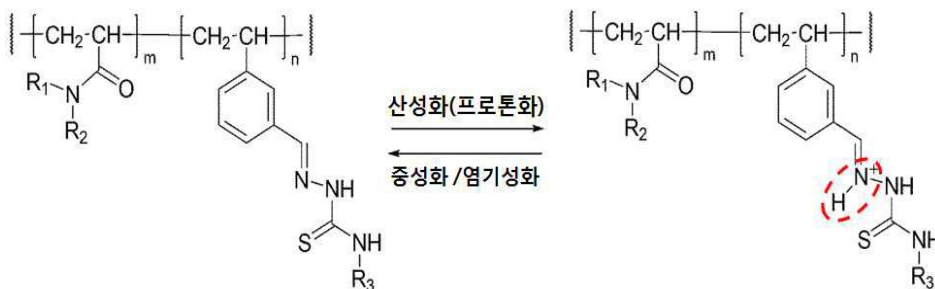
[0108] m 및 n은 각 반복단위의 몰 비율로서 $m+n=100$ 이며, m은 80 내지 99이고,

[0109] x, y 및 z는 각 반복단위의 몰 비율로서, $x+y+z=100$ 이며, x는 80 내지 99이고, $1 \leq y+z \leq 20$ 이되,

[0110] y는 0 이상 20 미만이며, z는 0을 제외한다.

[0112] 본 발명에 따른 전이금속의 검출방법은 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 본 발명의 색센서를 이용하여 용액 내 존재하는 전이금속 이온을 높은 감도와 선택성으로 신속하게 검출할 수 있다.

- [0113] 구체적으로, 상기 색센서는 화학식 1로 나타내는 반복단위에 티오세미카바존기를 포함하는데, 상기 티오세미카바존기는 티오우레아기의 황 원소와 이미노기의 질소 원소의 고립 전자쌍을 가져 전이금속(II) 이온과 배위 결합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물을 쉽게 형성할 수 있으므로 1mM 이하, 보다 구체적으로는 0.001mM 내지 0.5mM 농도로 수중에 용해된 전이금속(II) 이온에 대해서도 높은 감도로 검출할 수 있다.
- [0114] 이때, 상기 색센서는 전이금속(II) 이온과의 배위결합 시 자외선(UV) 파장범위에 존재하던 광 흡수파장 범위가 가시광선 영역까지 적색 이동(red shift)하므로 전이금속(II) 이온의 존재 여부를 색상 변화를 통하여 육안으로 확인이 가능하다.
- [0115] 하나의 예로서, 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 색센서는 UV-vis 흡광도 측정 시 250 내지 800nm 파장 범위에서 자외선(UV) 영역인 310nm 내지 320nm, 또는 315nm 내지 320nm에서 흡수극대를 갖고, 가시광선 영역인 380nm 내지 420nm 파장 범위에서의 광 흡수 면적이 전체 광 흡수 면적의 5% 미만 또는 3% 이하일 수 있다.
- [0116] 그러나, 상기 색센서와 전이금속(II) 이온이 배위 결합한 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물은 UV-vis 흡광도 측정 시 320nm 내지 335nm, 또는 325nm 내지 330nm에서 흡수극대를 갖고, 가시광선 영역인 380nm 내지 420nm 파장 범위에서의 광 흡수 면적이 전체 광 흡수 면적의 5% 이상, 구체적으로는 5% 내지 50%, 5% 내지 40%, 10% 내지 30% 또는 15% 내지 25%일 수 있다.
- [0118] 또한, 본 발명의 색센서는 전이금속(II) 이온이 용해된 용액의 pH 조건에 따라 구조가 변할 수 있으며, 이에 따라 전이금속(II) 검출을 위한 색센서의 ON/OFF 제어가 가능하다.
- [0119] 구체적으로, 상기 색센서의 티오세미카바존기는 전이금속(II) 이온과의 접촉 시 티오우레아기의 황 원소와 이미노기의 질소 원소를 이용하여 전이금속(II) 이온을 착화, 즉 배위 결합이 유도되는데, 상기 배위 결합은 티오우레아기의 신 형태(syn conformation)로의 구조 변화를 통하여 이루어지므로 전이금속(II) 이온을 능동적으로 검출할 수 있다. 그러나 색센서의 프로톤화(H^+)가 진행되면 티오세미카바존기의 이미노 질소 원소에 프로톤(H^+)이 첨가되어 전이금속(II) 이온의 배위 결합에 필요한 고립 전자쌍을 이용할 수 없게 되고, 동시에 신 형태(syn form)의 4차 양이온을 형성하므로 전이금속(II) 이온을 감지할 수 없게 된다.
- [0120] 따라서, 티오세미카바존기와 전이금속(II) 이온과의 배위 결합 시 pH가 낮을 경우 티오세미카바존기에 프로톤(H^+)이 첨가되어 전이금속(II) 이온과의 배위 결합을 위한 반응 자리가 사라지므로 산성을 나타내는 pH 7 미만에서는 전이금속(II) 이온에 대한 검출이 어려우나, pH 7 이상에서는 전이금속(II) 이온의 검출이 용이하므로, 전이금속(II) 이온과의 접촉 시 pH 조건에 따라 색센서의 ON/OFF가 가능할 수 있다.



- [0121]
- [0123] 한편, 본 발명에 따른 전이금속의 검출 방법은 산화수가 2가인 전이금속 이온을 검출할 수 있다. 예를 들어, 상기 검출방법은 수중(물, H_2O) 또는 알코올과 같은 친수성 용매에 용해되어 산화수가 2가인 구리 이온(Cu^{2+}), 아연 이온(Zn^{2+}), 니켈 이온(Ni^{2+}), 납 이온(Pb^{2+}), 크롬 이온(Cr^{2+}), 코발트 이온(Co^{2+}), 철 이온(Fe^{2+}), 카드뮴 이온(Cd^{2+}), 망간 이온(Mn^{2+}) 등을 검출할 수 있다. 하나의 예로서, 본 발명에 따른 전이금속의 검출방법은 구리 이온(Cu^{2+})을 검출하는데 사용될 수 있다.

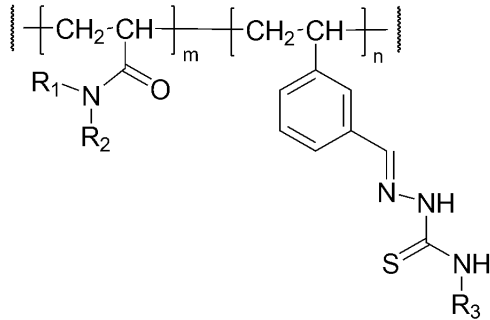
[0125] 전이금속의 분리방법

[0126] 나아가, 본 발명은 일실시예에서,

[0127] 전이금속 이온을 포함하는 용액과 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 색센서를 혼합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물의 형태로 전이금속 이온을 고정하는 단계; 및

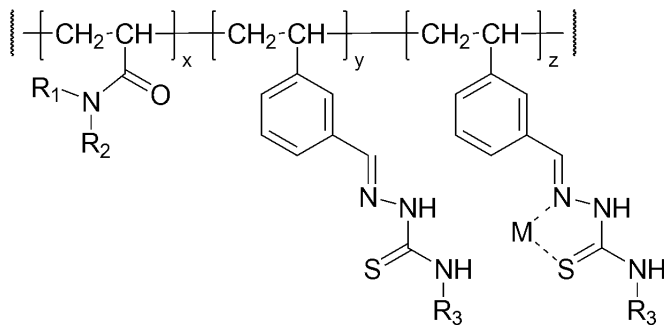
[0128] 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물을 열처리하여 석출시키는 단계를 포함하는 전이금속의 분리방법을 제공한다:

[0129] [화학식 1]



[0130]

[0131] [화학식 2]



[0132]

[0133] 상기 화학식 1 및 2에서,

[0134] R₁ 및 R₂는 서로 독립적으로 각각 수소 또는 탄소수 1 내지 6의 알킬기이고,

[0135] R₃은 탄소수 6 내지 20의 아릴기이며,

[0136] M은 산화수가 2가인 구리 이온, 아연 이온, 니켈 이온, 납 이온, 크롬 이온, 코발트 이온, 철 이온, 카드뮴 이온 및 망간 이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 전이금속 이온이고,

[0137] m 및 n은 각 반복단위의 몰 비율로서 m+n=100이며, m은 80 내지 99이고,

[0138] x, y 및 z는 각 반복단위의 몰 비율로서, x+y+z=100이며, x는 80 내지 99이고, 1≤y+z≤20이되,

[0139] y는 0 이상 20 미만이며, z는 0을 제외한다.

[0141] 본 발명의 전이금속 분리방법은 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 색센서와 화학식 2의 반복단위를 포함하는 화합물의 임계용액온도(critical solution temperature, CST)의 편차를 이용한 것으로, 전이금속 이온을 포함하는 용액과 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 색센서를 혼합하여 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물의 형태로 전이금속 이온을 고정하고, 전이금속 이온을 고정하는 화학식 2의 화합물을 열처리하여 석출시킴으로써 전이금속 이온을 분리할 수 있다.

[0142] 구체적으로, 열 상전이는 친수성/소수성 균형을 지배하는 공중합체의 단량체 조성에 의해 영향을 받는다. 화학식 1로 나타내는 반복단위 중 아크릴아마이드로부터 유도되는 단위는 친수성이므로 100 ℃ 이하의 저임계용액온도(lower critical solution temperature, LCST)를 갖지 않는다. 그러나, 소수성을 나타내는 티오세미카바존기 함유 단위는 중합체 사슬을 따라 낮은 몰 비율로 중합함으로써 색센서가 저임계용액온도(LCST)를 갖게 한다.

[0143] 또한, 상기 색센서는 전이금속(II) 이온이 배위 결합함으로써 저임계용액온도(LCST)가 변할 수 있으며, 이러한 변화에 의해 유도되는 색센서와 배위 결합 화합물간의 임계용액 온도 편차를 이용하여 용액 중에 잔류하는 전이금속(II) 이온을 효과적으로 분리할 수 있다.

[0144] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 색센서의 저임계용액온도(LCST)는 $37 \pm 2^\circ\text{C}$ 일 수 있고, 상기 색센서와 전이금속(II) 이온, 구체적으로 구리 이온(Cu^{2+})이 배위 결합된 화학식 2의 반복단위를 갖는 화합물의 저임계용액온도(LCST)는 $47 \pm 20^\circ\text{C}$ 일 수 있다.

[0146] 한편, 본 발명의 전이금속 분리방법은 전이금속(II) 이온이 배위 결합하는 pH 조건에 따라 화학식 1로 나타내는 반복단위를 갖는 색센서의 구조가 변할 수 있고, 이에 따라 색센서와 전이금속(II) 이온간의 배위 결합이 이뤄지지 않을 수 있으므로, 전이금속 이온을 포함하는 용액의 pH를 특정 범위로 제어하는 것이 바람직하다. 구체적으로, 상기 전이금속 이온을 포함하는 용액의 pH는 7 이상일 수 있고, 보다 구체적으로는 pH 7 내지 14; pH 7 내지 12; pH 7 내지 11; pH 7 내지 10; pH 7 내지 9; pH 7 내지 8; pH 8 내지 14; pH 9 내지 14; pH 9.5 내지 14; pH 10 내지 14; pH 8 내지 11; 또는 pH 9 내지 11일 수 있다.

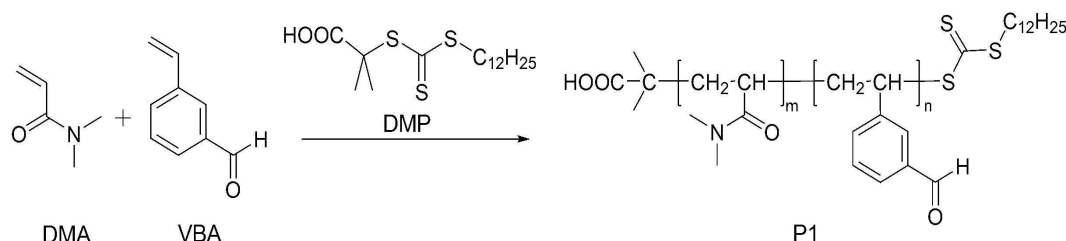
[0148] 나아가, 상기 열처리 온도는 전이금속(II) 이온이 용해된 용매의 끓는점보다 낮고, 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물이 석출되는 온도라면 특별히 제한되지 않고 적용될 수 있다. 구체적으로, 상기 열처리 온도는 45°C 이상일 수 있고, 보다 구체적으로, 45°C 내지 100°C ; 45°C 내지 90°C ; 45°C 내지 80°C ; 45°C 내지 70°C ; 45°C 내지 50°C ; 50°C 내지 90°C ; 50°C 내지 70°C ; 60°C 내지 100°C ; 80°C 내지 100°C ; 또는 50°C 내지 60°C 일 수 있다.

[0149] 하나의 예로서, 본 발명에 따른 전이금속의 분리방법은 전이금속(II) 이온으로서 구리 이온(Cu^{2+})을 분리하는 경우 $55 \pm 1^\circ\text{C}$ 에서 화학식 2로 나타내는 반복단위를 포함하는 화합물의 열처리를 수행할 수 있다.

[0151] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예에 의해 보다 상세히 설명한다.

[0152] 단, 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예 및 실험예에 한정되는 것은 아니다.

[0154] 제조예 1.



[0155]

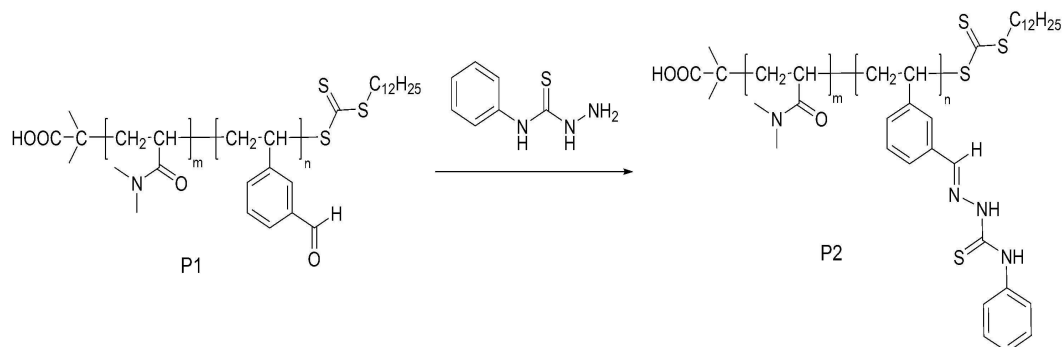
[0156] 3-비닐벤즈알데하이드 (VBA, 0.257 ml, 2.02 mmol), 디메틸아크릴아마이드 (DMA, 5ml, 48.52 mmol), 2-(도데실티오카보노티오닐티오)-2-메틸프로피온산 DMP, 184.4g, 0.505 mmol), AIBN (4.15mg, 0.0253 mmol) 및 1,3,5-트리옥산(0.0455g, 0.505 mmol)을 디메틸 포름아마이드 (DMF, 5ml)에 용해시키고, $70 \pm 2^\circ\text{C}$, 아르곤 (Ar) 분위기 하에서 4시간 동안 교반하여 가역적 부가-분열 연쇄 이동 중합(reversible addition-fragmentation chain-transfer, RAFT)을 수행하였다. 중합이 완료되면 반응물을 공기 중에 노출시켜 반응을 퀸칭시키고, 디에틸 에테르를 이용하여 침전물을 형성한 후, 형성된 침전물을 여과하여 생성물을 얻었다. 얻은 생성물은 디에틸 에테르로 재침전시켜 정제하고, $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 진공 건조시켜 중합체 P1 (Poly(DMA-co-VBA), 2.3 g, DMA 및 VBA 반복단위 몰분율: $m/n = 90 \pm 2/10 \pm 2$)을 얻었다.

[0157] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 9.95 (1H, s, -CHO); 7.75-7.55 (2H, s, Ar-H); 7.55-7.28 (2H, s, Ar-

H); 2.85 (6H, s, $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$).

[0158] GPC 측정: $M_n = 4,200 \text{ g/mol}$, 및 분자량 분포(PDI, M_w/M_n) = 1.08.

[0160] 실시예 1.



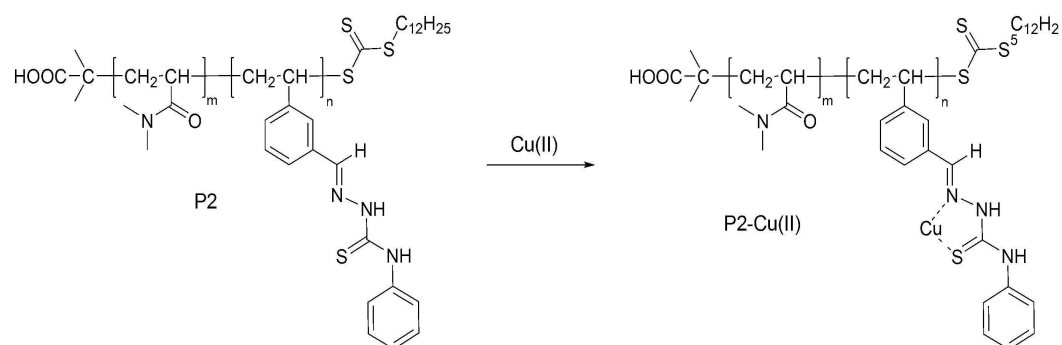
[0161]

[0162] 제조예 1에서 얻은 중합체 **P1** (0.69g, 1.759 mmol) 및 4-페닐티오세미카바자이드(4-phenylthiosemicarbazide, 0.294g, 1.759 mmol)를 테트라하이드로퓨란(THF, 50ml)에 용해시키고, $80 \pm 2^\circ\text{C}$ 에서 밤샘 환류 교반하였다. 반응이 완료되면 용매를 증발 건조시키고, 디에틸 에테르를 이용하여 잔류물로부터 침전물을 형성한 후, 형성된 침전물을 여과하여 생성물을 얻었다. 얻은 생성물은 디에틸 에테르로 재침전시키는 과정을 3회 반복 수행하여 정제하고, $30 \pm 2^\circ\text{C}$ 의 오븐에서 진공 건조시켜 중합체 **P2** (Poly(DMA-co-PVHC), 0.63g, DMA 및 VBA 반복단위 몰분율: $m/n = 90 \pm 2/10 \pm 2$)를 얻었다.

[0163] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , δ in ppm): 11.20-10.0 (1H, s, $-\text{NH}$); 10.0-9.0 (1H, s, $-\text{NH}$); 8.60-7.80 (1H, s, $-\text{CHN}-$); 7.80-6.80 (9H, m, ArH).

[0164] GPC 측정: $M_n = 5,100 \text{ g/mol}$, 및 분자량 분포(PDI, M_w/M_n) = 1.18.

[0166] 실시예 2.



[0167]

[0168] 실시예 1에서 얻은 중합체 **P2** (3.0ml, 0.01 중량%, 이때, 티오세미카바존기의 용액 내 몰수: 약 0.0152mmol)를 pH 7.4 ± 0.1 인 4-(2-하이드로에틸)-1-피페라진에탄설폰산 (HEPES) 버퍼에 약 $50 \pm 1 \mu\text{M}$ 의 농도로 용해시켰다. 이와 별도로, HEPES 버퍼에 구리 이온(Cu^{2+})이 5-50 mM 용해된 용액을 각각 준비하고, 준비된 각 구리 이온(Cu^{2+}) 용액을 중합체 **P2**가 용해된 용액(이하, "**P2** 용액"라 함)에 첨가한 후 220nm 내지 600nm 범위에서 혼합 용액의 UV-Vis 흡광도를 관찰하였다.

[0169] 그 결과, 도 1의 (a) 및 (b)에 나타낸 바와 같이 **P2** 용액은 $318 \pm 2\text{nm}$ 에서 흡수극대가 나타났다. 그러나, 구리 이온(Cu^{2+}) 용액이 첨가된 혼합용액은 첨가된 구리 이온(Cu^{2+}) 용액의 농도가 높아질수록 $318 \pm 2\text{nm}$ 에서의 흡수 피크 강도가 약해지면서 전체 흡수 밴드가 넓어지고(broad), $350 \pm 2\text{nm}$ 에서 등전위점을 갖는 $328 \pm 2\text{nm}$ 에서 흡수 극대가 나타났으며, $390 \pm 2\text{nm}$ 에서도 광흡수를 나타내어 육안으로 용액의 색상 변화(무색→황색)을 확인할 수 있었

다. 아울러, 380nm 내지 420nm 파장 범위에서의 광 흡수 면적이 전체 광 흡수 면적의 약 22%인 것으로 나타났다.

[0170] 이러한 결과로부터, 본 발명에 따른 중합체 **P2**는 화학식 1로 나타내는 반복단위에 티오세미카바존기를 포함하여 구리 이온(Cu^{2+})과 배위 결합이 가능하고, 구리 이온(Cu^{2+})과 배위 결합 시 색센서의 흡수극대를 적색 이동(red shift)하므로 전이금속(II) 이온의 존재여부에 따른 색센서의 색상 변화를 육안으로 확인할 수 있음을 의미하는 것이다.

[0172] 실험예 1.

[0173] 본 발명에 따른 색센서의 pH 감응여부를 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0175] 실시예 1에서 얻은 중합체 **P2**를 pH가 각각 2, 7 및 10인 버퍼에 각각 용해(이때, 티오세미카바존이기의 용액 농도: 약 5~50 μM)시키고, 220nm 내지 600nm 범위에서 버퍼용액의 UV-Vis 흡광도를 관찰하였다.

[0176] 그런 다음, 구리 이온(Cu^{2+})이 50 μM 용해된 버퍼를 별도로 준비하고, 준비된 구리 이온(Cu^{2+}) 용액을 **P2** 용액에 혼합한 후 220nm 내지 600nm 범위에서 혼합 용액의 UV-Vis 흡광도를 관찰하였으며, 그 결과는 도 2에 나타났다.

[0178] 도 2에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 색센서는 pH 조건에 따라 전이금속(II) 이온의 감응 여부가 달라짐을 알 수 있다.

[0179] 구체적으로, 도 2의 (a)를 살펴보면, 구리 이온(Cu^{2+})이 혼합되지 않은 **P2** 용액은 pH에 상관없이 $318\pm 2\text{nm}$ 에서 흡수극대를 나타내는 반면, 구리 이온(Cu^{2+})이 첨가된 혼합용액은 pH가 7 및 10인 경우 색센서의 티오세미카바존기와 구리 이온(Cu^{2+})이 배위 결합하여 흡수 극대($328\pm 2\text{nm}$)가 적색 이동하나 pH가 2인 경우 흡수 극대의 이동이 관찰되지 않았다.

[0180] 또한, 도 2의 (b) 및 (c)를 살펴보면, 육안으로 확인 가능한 가시광 영역의 파장, 구체적으로 $390\pm 2\text{nm}$ 에서의 색센서의 광 흡수도를 살펴보면 pH7 및 10인 혼합용액은 첨가되는 구리 이온(Cu^{2+})의 농도가 짙어짐에 따라 광 흡수도가 증가하는 것으로 확인되었다. 이에 반해, pH2인 혼합용액은 $390\pm 2\text{nm}$ 에서의 광 흡수도가 변화가 미미하였다.

[0181] 이러한 결과로부터, 색센서의 티오세미카바존기와 전이금속(II) 이온과의 배위 결합 시 pH가 낮을 경우 티오세미카바존기에 프로톤(H^+)이 첨가되어 전이금속(II) 이온과의 배위 결합을 위한 반응 자리가 사라지므로 산성을 나타내는 pH 7 미만에서는 전이금속(II) 이온에 대한 검출이 어려우나, pH 7 이상에서는 전이금속(II) 이온의 검출이 용이함을 알 수 있다. 즉, 본 발명에 따른 색센서는 전이금속(II) 이온과의 접촉 시 pH 조건에 따라 색센서의 ON/OFF가 가능함을 알 수 있다.

[0183] 실험예 2.

[0184] 본 발명에 따른 색센서의 전이금속(II) 이온별 선택성을 평가하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0186] 실시예 1에서 얻은 중합체 **P2**를 티오세미카바존기의 농도가 50 μM 이 되도록 HEPES 완충용액(pH 7.4 ± 0.1 , 10ml)에 용해시키고, UV-Vis 분광기를 이용하여 200nm 내지 600nm 파장 범위에서의 흡광도를 측정하였다. 그 후, 용해 시 산화수가 2가인 전이금속 화합물, 구체적으로는 질화코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), 질화구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 질화철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$), 질화니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), 질화아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 질화카드뮴($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), 질화망간($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$), 질화납($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) 또는 질화크롬($\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$)을 각각 100 μM 의 농도로 용해시킨 HEPES 완충용액을 준비하고, 이를 앞서

제조한 **P2** 용액에 각각 $5\mu\text{l}$ 씩 첨가한 후 UV-Vis 분광기로 200nm 내지 600nm 파장 범위에서의 흡광도를 측정하고, 측정된 결과로부터 λ_{max} 를 도출하였다. 이때, 상기 λ_{max} 는 $\lambda_0 - \lambda_x$ 이고, λ_0 은 **P2** 용액(농도: $50\mu\text{M}$)의 최대 흡광도이고, λ_x 는 각 전이금속(II) 이온이 첨가된 용액의 최대 흡광도를 의미한다.

[0188] 그 결과, 도 3에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 색센서는 전이금속(II) 이온 중 구리 이온(Cu^{2+})에 대한 선택성이 높은 것을 알 수 있다.

[0189] 구체적으로, 도 3의 (b) 및 (c)를 살펴보면, 본 발명의 색센서가 용해된 **P2** 용액을 비롯하여 산화수가 2가인 아연, 니켈, 납, 크롬, 코발트, 철, 카드뮴 및 망간 이온이 첨가된 각 용액들은 모두 색센서의 티오세미카바존기와 전이금속(II) 이온들간의 결합이 이뤄지지 않아 $318\pm 2\text{nm}$ 에서 흡수극대를 갖는 것으로 나타났다. 그러나, 구리 이온(Cu^{2+})이 첨가된 용액의 경우 색센서의 흡수극대가 적색 이동(red-shift)한 것으로 나타났다. 또한, 구리 이온(Cu^{2+})이 첨가된 용액은 λ_{max} 가 12 ± 1 이나, 구리 이온(Cu^{2+}) 이외의 이온이 첨가된 용액은 0 내지 1인 것으로 확인되었다.

[0190] 이는 본 발명에 따른 색센서는 산화수가 2가인 금속 중 구리 이온(Cu^{2+})에 대한 선택성이 우수함을 나타내는 것이다.

[0192] 실험예 3.

[0193] 본 발명에 따른 색센서의 구리 이온(Cu^{2+}) 분리 여부를 확인하기 위하여 하기와 같은 실험을 수행하였다.

[0195] 가) 색센서의 저임계용액온도(LCST) 평가

[0196] 실시예 1에서 얻은 중합체 **P2**를 HEPES 완충용액(pH 7.4 ± 0.1 , 10mL)에 1 중량% 첨가하여 **P2** 용액(10mL , 티오세미카바존기의 농도= $50\mu\text{M}$)을 준비하였다. 또한, 이와 별도로 준비된 **P2** 용액에 질화구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$)를 용해시켜 혼합용액(구리 이온(Cu^{2+})의 농도: $50\mu\text{M}$)을 제조하였다.

[0197] 그런 다음, **P2** 용액과 혼합용액의 용해도의 열적 전이를 확인하기 위하여 UV-Vis 분광기를 이용하여 각 용액의 온도 별 650nm 에서 광 투과율 변화를 측정하였다. 또한, **P2** 용액과 혼합용액의 농도를 10mg/mL 로 조절하고, 동적 광산란(DLS)법을 이용하여 각 용액에 존재하는 입자의 크기를 측정하였으며, 이때, 광산란(DLS) 데이터는 가열 사이클 동안에 실시간으로 기록되었다. 측정된 결과를 도 4에 나타내었다.

[0199] 도 4에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 색센서는 구리 이온(Cu^{2+})과의 배위 결합 여부에 따라 상(phase) 전이가 되는 저임계용액온도(LCST) 범위가 상이한 것을 알 수 있다.

[0200] 구체적으로, 도 4의 (a)를 살펴보면, **P2** 용액은 입자의 크기가 증가되는 온도는 약 $38\pm 2^\circ\text{C}$ 이나 구리 이온(Cu^{2+})이 첨가된 혼합용액은 입자의 크기가 약 $47\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 증가하는 것을 확인할 수 있다.

[0201] 또한, 도 4의 (b)를 살펴보면, **P2** 용액의 광 투과율(650nm)은 약 $38\pm 2^\circ\text{C}$ 이하의 온도에서는 거의 100%를 나타내나 약 $38\pm 2^\circ\text{C}$ 를 넘어서면 0%로 감소하는 것으로 나타났다. 이에 반해, 혼합용액의 광 투과율(650nm)은 이러한 현상이 약 $47\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 나타나는 것을 확인할 수 있다.

[0202] 이러한 결과로부터 본 발명에 따른 색센서는 구리 이온(Cu^{2+})과 배위 결합하기 이전에는 약 $38\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 저임계용액온도(LCST)를 나타내나, 구리 이온(Cu^{2+})과 배위 결합을 하는 경우 결합된 구리 이온(Cu^{2+})으로 인한 배위 착물 형성 효과에 따라 색센서의 열적 상전이가 유도되어 약 $47\pm 2^\circ\text{C}$ 에서 저임계용액온도(LCST)를 나타냄을 의미한다.

[0204] 나) 구리 이온(Cu^{2+})의 분리여부 평가

[0205] 9개의 바이알에 용해 시 산화수가 2가인 전이금속 화합물, 구체적으로는 질화코발트($\text{Co}(\text{NO}_3)_2$), 질화구리($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), 질화철($\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$), 질화니켈($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$), 질화아연($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$), 질화카드뮴($\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$), 질화망간($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$), 질화납($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$) 또는 질화크롬($\text{Cr}(\text{NO}_3)_2$)을 0.5mg씩 각각 투입하고, 탈이온수(10ml)로 용해시켜 금속용액(전이금속(II) 이온의 농도: 50 ppm)을 제조하였다. ICP-OES를 이용하여 제조된 금속용액에 용해된 각 전이금속(II) 이온의 농도를 측정된 다음, 제조된 금속용액에 실시예 1에서 얻은 중합체 **P2** (0.1 g, 용액 내 티오세미카바존기의 농도: 0.5mM)를 첨가하고, 혼합 용액을 교반한 후, $55 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 30초 동안 가열하여 침전물을 형성하였다. 침전물과 상등액을 분리하여 상등액에 잔존하는 각 전이금속(II) 이온의 농도를 ICP-OES로 측정하였다. 또한, 침전물을 10ml의 차가운 탈이온수에 재용해시키고, 재용해된 용액의 전이금속(II) 이온 농도를 ICP-OES로 측정하였으며, 금속용액, 상등액 및 침전물 내에 존재하는 각 전이금속(II) 이온의 농도를 도 4의 (c) 및 표 1에 나타내었다.

표 1

	전이금속(II) 이온의 농도 [ppm]			금속이온 분리율
	금속 용액 내	상등액 내	침전물 내	
구리(Cu^{2+})	49.81 ± 1	5.610 ± 1	42.71 ± 1	85.75%
코발트(Co^{2+})	48.51 ± 1	47.73 ± 1	1.216 ± 1	2.5%
크롬(Cr^{2+})	50.41 ± 1	50.17 ± 1	1.111 ± 1	2.2%
카드뮴(Cd^{2+})	39.81 ± 1	38.99 ± 1	0.7769 ± 0.5	1.95%
철(Fe^{2+})	31.76 ± 1	31.98 ± 1	0.6052 ± 0.5	1.9%
망간(Mn^{2+})	35.50 ± 1	35.52 ± 1	0.5857 ± 0.5	1.6%
니켈(Ni^{2+})	31.82 ± 1	30.67 ± 1	1.237 ± 1	3.9%
납(Pb^{2+})	44.56 ± 1	43.30 ± 1	1.095 ± 1	2.46%
아연(Zn^{2+})	40.68 ± 1	39.92 ± 1	0.8203 ± 0.5	2.01%

[0208] 도 4의 (c)와 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 색센서는 구리 이온(Cu^{2+})을 선택적으로 분리할 수 있음을 알 수 있다.

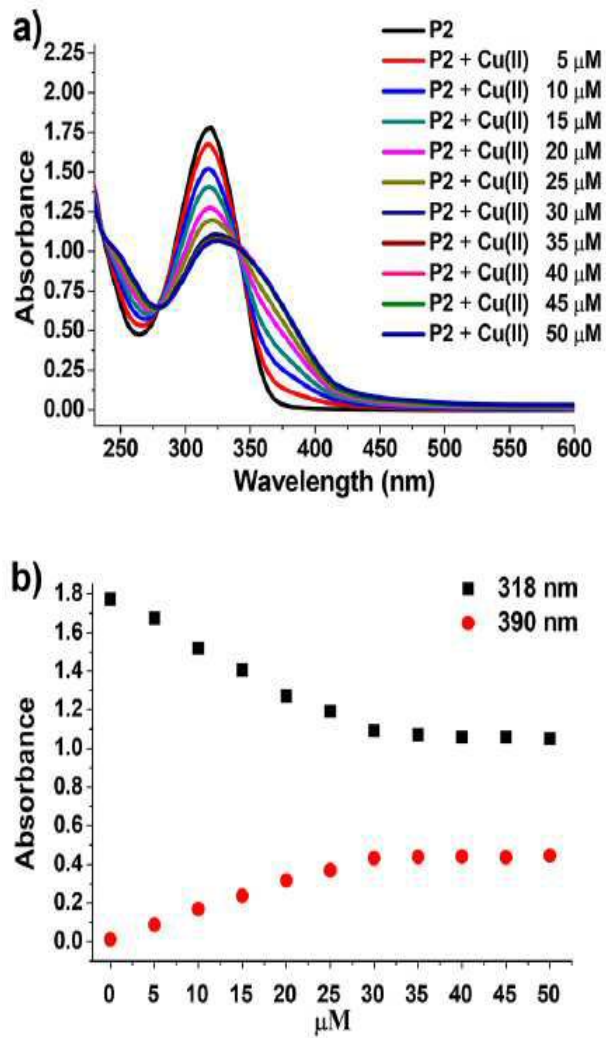
[0209] 구체적으로, 구리 이온(Cu^{2+})의 경우 $47 \pm 2^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 중합체 **P2**에 의해 석출된 침전물 내에 약 80% 이상의 구리 이온(Cu^{2+})이 포함된 것을 확인할 수 있다. 반면, 구리 이온(Cu^{2+}) 이외의 전이금속(II) 이온은 침전물에 4% 미만으로 함유된 것으로 확인할 수 있다.

[0210] 이는 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하는 본 발명의 색센서는 임계용액온도(LST, 약 $47 \pm 2^\circ\text{C}$) 이상에서 구리 이온(Cu^{2+})만을 선택적으로 검출 및 분리할 수 있음을 나타내는 것이다.

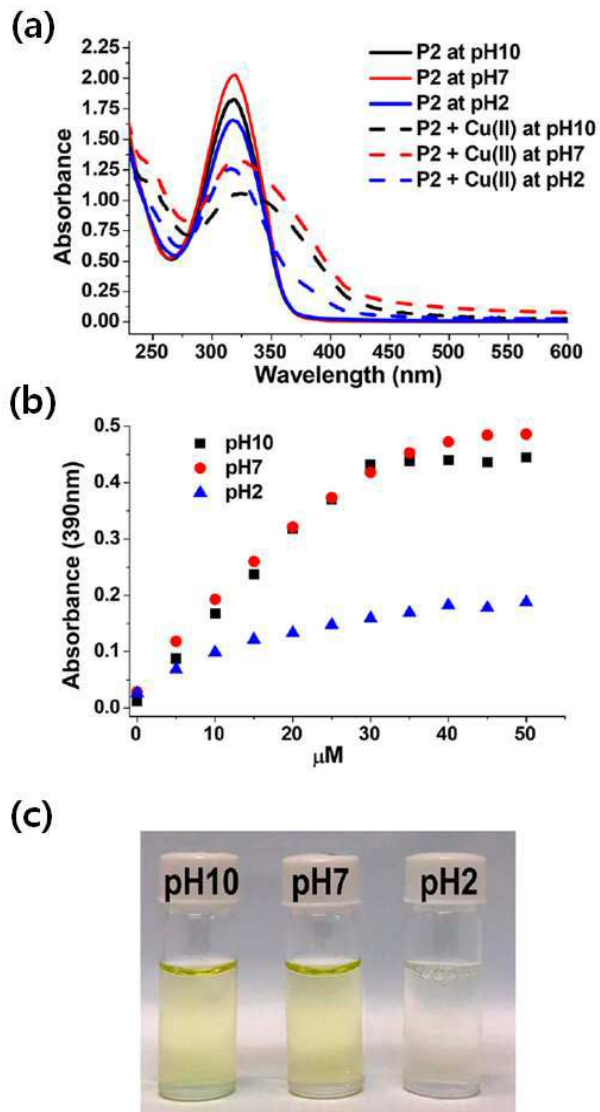
[0212] 따라서, 본 발명에 따른 색센서는 화학식 1로 나타내는 반복단위를 포함하여 수중에서 사용이 용이하고, 전이금속(II) 이온, 특히 구리 이온(Cu^{2+})이 μM 수준으로 소량 존재하여도 높은 감도와 선택성으로 정확하게 검출할 수 있다. 또한, 상기 색센서는 수중 pH 조건에 따라 ON/OFF가 가능하고, 구리 이온(Cu^{2+})의 선택적 분리가 쉬우며, 용액상은 물론 필름과 같은 고체상으로도 이용 가능하여 휴대성이 높은 형태로 제품에 적용 가능한 이점이 있으므로 수중에 존재하는 구리의 검출 및/또는 분리가 필요한 다양한 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

도면

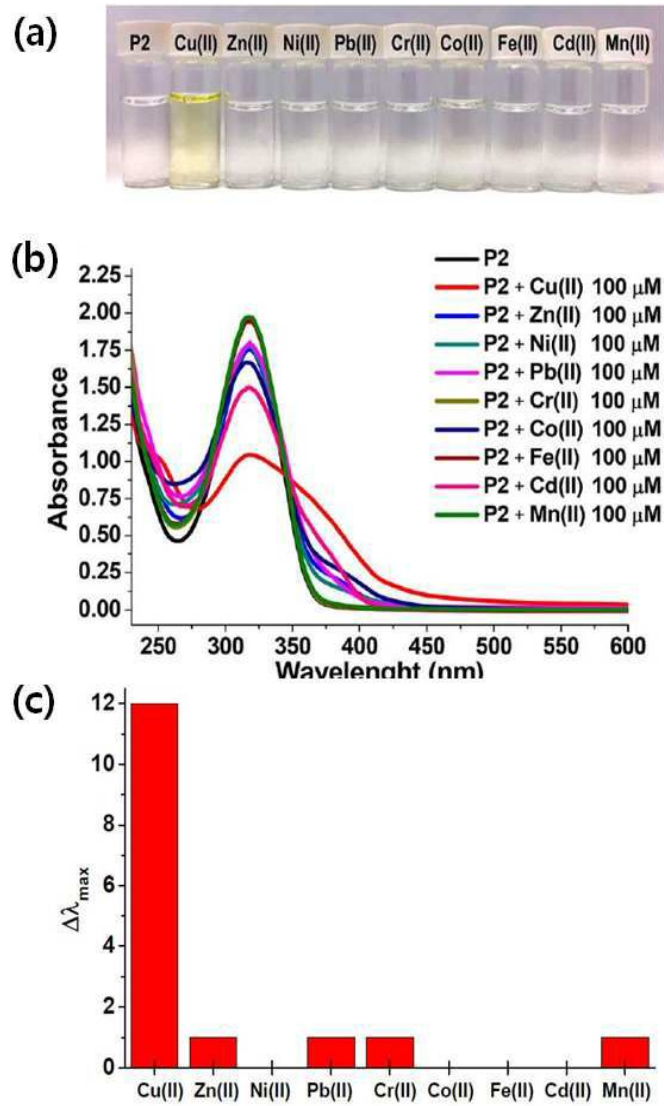
도면1



도면2



도면3



도면4

