



등록특허 10-2112680



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년05월19일

(11) 등록번호 10-2112680

(24) 등록일자 2020년05월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C09K 11/02 (2006.01) C09K 11/88 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01) G01N 33/22 (2020.01)

(52) CPC특허분류

C09K 11/02 (2013.01)

C09K 11/883 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0005070

(22) 출원일자 2019년01월15일

심사청구일자 2019년01월15일

(56) 선행기술조사문헌

KR101478640 B1

(뒷면에 계속)

(73) 특허권자

창원대학교 산학협력단

경상남도 창원시 의창구 창원대학교 20(퇴촌동)

(72) 발명자

이용일

경상남도 창원시 성산구 원이대로 774, 503동 404호(상남동, 성원아파트)

토오픽 살라

경상남도 창원시 의창구 창이대로483번길 40-1(사림동)

(74) 대리인

김정수

전체 청구항 수 : 총 8 항

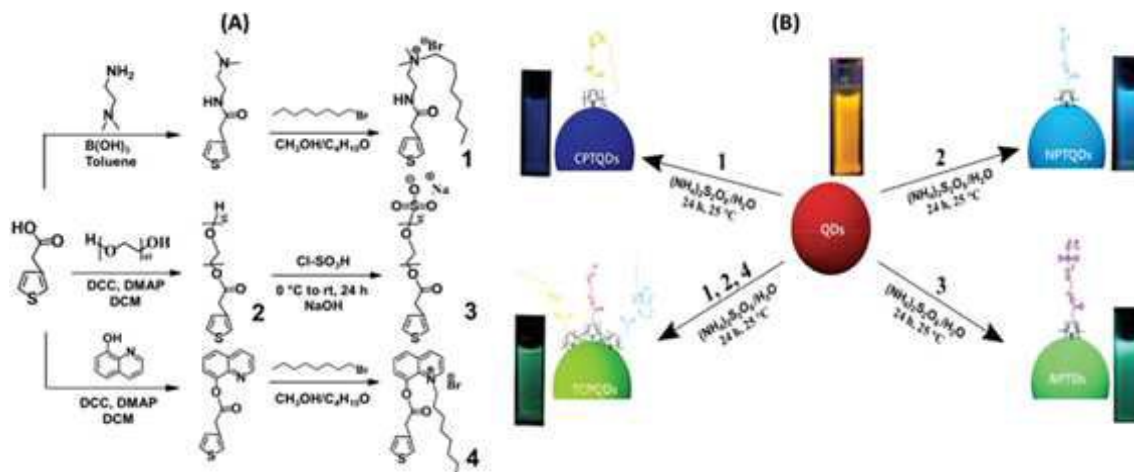
심사관 : 이동욱

(54) 발명의 명칭 니트로 방향족 화합물 폭발물 검출용 나노 하이브리드 복합체 및 이를 포함하는 초감도 형광 센서

(57) 요약

본 발명은 양자점(quantum dot, QD); 및 상기 양자점 표면에 코팅된 양쪽성 컨쥬게이션 폴리티오펜(amphiphilic conjugated polythiophene);을 포함하는 니트로 방향족 폭발물(nitroaromatic explosive) 검출용 나노 하이브리드 복합체 및 이를 포함하는 초감도 형광 센서에 대한 것으로서, 본 발명에 따른 나노 하이브리드 복합체를 폭발성 트리니트로페놀(TNP) 등의 니트로 방향족 폭발물 검출용 형광 센서에 적용하면 피코그램 수준의 초미량 농도의 폭발성 화합물을 빠른 시간 내에 간편하게 검출할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

G01N 21/64 (2013.01)

G01N 33/227 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020130134082 A

US20110015872 A1

J. ORG. CHEM. 2014, 79, 11619-11630

NANOSCALE, 2013, 5, 12018

ACC. CHEM. RES. 43, 2, 260-270

ACS OMEGA, 3, 12, 18251-18257

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711066426

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구(총연구비1.5억초과~3억이하)

연구과제명 혁신적인 색소감광 업컨버전 나노입자를 이용한 초감도 및 고선택적인 분광분석 시스템의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 창원대학교

연구기간 2018.03.01 ~ 2019.02.28

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

양자점(quantum dot, QD); 및

상기 양자점 표면에 코팅된 양쪽성 컨쥬게이션 폴리티오펜(amphiphilic conjugated polythiophene);을 포함하는 니트로 방향족 폭발물(nitroaromatic explosive) 검출용 나노 하이브리드 복합체.

청구항 2

제1항에 있어서,

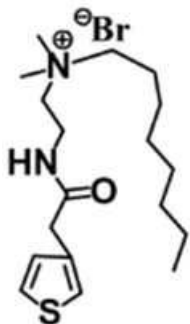
상기 양자점은 카드뮴 텔루라이드(CdTe) 양자점인 것을 특징으로 하는 니트로 방향족 폭발물 검출용 나노 하이브리드 복합체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 양쪽성 컨쥬게이션 폴리티오펜은, 하기 화학식 1로 표시되는 단량체를 중합한 양이온성 폴리티오펜인 것을 특징으로 하는 니트로 방향족 폭발물 검출용 나노 하이브리드 복합체:

[화학식 1]

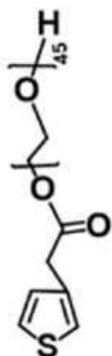


청구항 4

제1항에 있어서,

상기 양쪽성 컨쥬게이션 폴리티오펜은, 하기 화학식 2로 표시되는 단량체를 중합한 비이온성 폴리티오펜인 것을 특징으로 하는 니트로 방향족 폭발물 검출용 나노 하이브리드 복합체:

[화학식 2]

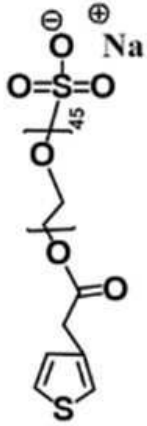


청구항 5

제1항에 있어서,

상기 양쪽성 컨쥬게이션 폴리티오펜은, 하기 화학식 3으로 표시되는 단량체를 중합한 음이온성 폴리티오펜인 것을 특징으로 하는 니트로 방향족 폭발물 검출용 나노 하이브리드 복합체:

[화학식 3]

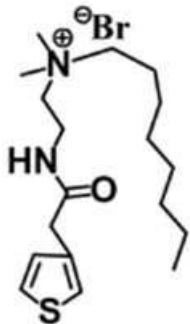


청구항 6

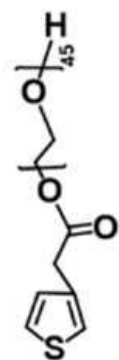
제1항에 있어서,

상기 양쪽성 컨쥬게이션 폴리티오펜은, 하기 화학식 4 내지 화학식 6으로 표시되는 단량체를 공중합한 티오펜 공중합체인 것을 특징으로 하는 니트로 방향족 폭발물 검출용 나노 하이브리드 복합체:

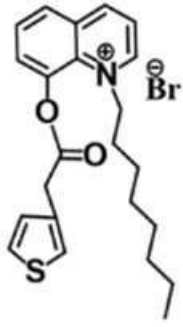
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 6]



청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 나노 하이브리드 복합체를 포함하는 니트로 방향족 화합물 폭발물 검출용 형광 센서.

청구항 8

제7항에 있어서,

피코그램(picogram) 수준의 2,4,6-트리니트로 페놀(2,4,6-trinitrophenol, TNP)의 육안 검출이 가능한 것을 특징으로 하는 니트로 방향족 화합물 폭발물 검출용 형광 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 2,4,6-트리니트로 페놀(TNP) 등의 니트로 방향족 화합물 폭발물의 검출을 위한 센서용 소재로 사용될 수 있는 나노 하이브리드 복합체 및 이를 포함하는 초감도 형광 센서에 대한 것이다.

배경 기술

[0002] 미량의 화학 폭발물은 국가보안이나 범죄수사에 핵심 과제로 2,4,6-트리니트로 페놀(2,4,6-trinitrophenol, TNP)은 매우 폭발적인 화합물로서 폭발적인 성격 때문에 공공 장소에서의 폭발물질의 모니터링은 매우 중요한 일이다. 또한, 물에 대한 용해도가 높은 TNP는 주요 독성 오염물질로서 토양 및 지하수에 가혹하게 영향을 주어 심각한 건강 위험을 초래하기 때문에, 일시적으로 TNP에 노출되면 눈과 피부에 자극을 일으키고 장기 노출은 신장 및 호흡기를 손상시킨다. 따라서, 신속하고 민감하며 선택적이고 현장에서 폭발물질의 흔적 탐지를 위한 초감도 분석시스템이 세계적으로 주목받고 있다.

[0003] 그동안 몇 가지 분석 방법이 제안되어 왔으나, 값이 비싸고 민감도가 낮으며 분석시간이 오래 걸리고 복잡해서 현장 탐지를 수행할 수 없다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0004] (특허문헌 0001) 한국 등록특허 제10-1597023호(등록일: 2016.02.17)
 (특허문헌 0002) 한국 등록특허 제10-1707100호(등록일: 2017.02.09)
 (특허문헌 0003) 미국 공개특허 제2016-0005989호(공개일: 2016.01.07)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명이 해결하고자 하는 기술적 과제는, TNP 등과 같은 니트로 방향족 폭발물의 피코그램(picogram) 수준의

초미량 검출이 가능한 고감도 및 선택적 센서용 신규 소재를 제공하는 것이다.

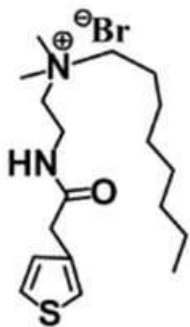
과제의 해결 수단

[0006] 상기 기술적 과제를 달성하기 위해, 본 발명은 양자점(quantum dot, QD); 및 상기 양자점 표면에 코팅된 양쪽성 컨쥬게이션 폴리티오펜(amphiphilic conjugated polythiophene);을 포함하는 니트로 방향족 폭발물(nitroaromatic explosive) 검출용 나노 하이브리드 복합체를 제안한다.

[0007] 또한, 상기 양자점은 카드뮴 텔루라이드(CdTe) 양자점인 것을 특징으로 하는 니트로 방향족 폭발물 검출용 나노 하이브리드 복합체를 제안한다.

[0008] 또한, 상기 양쪽성 컨쥬게이션 폴리티오펜은, 하기 화학식 1로 표시되는 단량체를 중합한 양이온성 폴리티오펜인 것을 특징으로 하는 니트로 방향족 폭발물 검출용 나노 하이브리드 복합체를 제안한다:

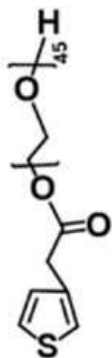
[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 또한, 상기 양쪽성 컨쥬게이션 폴리티오펜은, 하기 화학식 2로 표시되는 단량체를 중합한 비이온성 폴리티오펜인 것을 특징으로 하는 니트로 방향족 폭발물 검출용 나노 하이브리드 복합체를 제안한다:

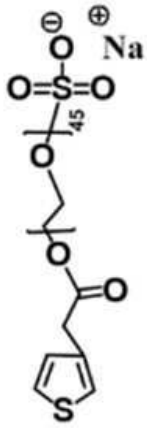
[0012] [화학식 2]



[0013]

[0014] 또한, 상기 양쪽성 컨쥬게이션 폴리티오펜은, 하기 화학식 3으로 표시되는 단량체를 중합한 음이온성 폴리티오펜인 것을 특징으로 하는 니트로 방향족 폭발물 검출용 나노 하이브리드 복합체를 제안한다:

[0015] [화학식 3]



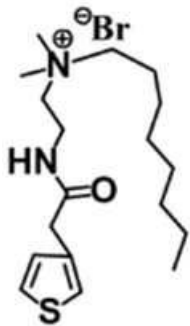
[0016]

[0017]

또한, 상기 양쪽성 컨쥬게이션 폴리티오펜은, 하기 화학식 4 내지 화학식 6으로 표시되는 단량체를 공중합한 티오펜 공중합체인 것을 특징으로 하는 니트로 방향족 폭발물 검출용 나노 하이브리드 복합체를 제안한다:

[0018]

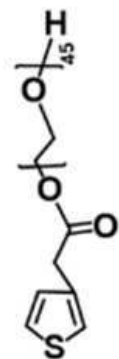
[화학식 4]



[0019]

[0020]

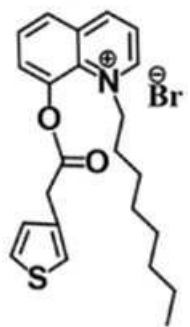
[화학식 5]



[0021]

[0022]

[화학식 6]



[0023]

[0024]

그리고, 본 발명은 발명의 다른 측면에서 상기 나노 하이브리드 복합체를 포함하는 니트로 방향족 화합물 폭발

물 검출용 형광 센서를 제안한다.

[0025] 또한, 피코그램(picogram) 수준의 2,4,6-트리니트로 페놀(2,4,6-trinitrophenol, TNP)의 육안 검출이 가능한 것을 특징으로 하는 니트로 방향족 화합물 폭발물 검출용 형광 센서를 제안한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따른 나노 하이브리드 복합체를 폭발성 트리니트로페놀(TNP) 등의 니트로 방향족 폭발물 검출용 형광 센서에 적용하면 피코그램 수준의 초미량 농도의 폭발성 화합물을 빠른 시간 내에 간편하게 검출할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027] 도 1(A)는 다양한 양쪽성 티오펜 단량체의 합성 반응식이고, 도 1(B)는 인시츄(*in situ*) 중합법을 통한 다색 발광 양쪽성 컨쥬게이션 폴리티오펜 코팅 CdTe QD의 합성 모식도이다.

도 2(a) 내지 도 2(d)는 각각 CdTe QD, CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 UV-vis 흡수 스펙트럼, 다른 여기 파장에서의 PL 스펙트럼, XRD 패턴 및 TGA 분석 결과이다.

도 3(A)는 PBS 용액(pH 7.4) 내의 나노 하이브리드의 TEM 이미지 및 DLS를 사용한 크기 분포 측정 결과이고 [a,f) CdTe QD, b,g) CPTQD, c,h) NPTQD d,i) APTQD 및 e,m) TCPQD], 도 3(B)의 a는 400 및 600 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 의 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD와 각 나노 하이브리드에 포함된 QD 함량과 동등한 함량의 코팅되지 않은 QD의 존재 하에서의 HeLa 세포의 세포 생존력(cell viability) 측정 결과이고, 도 3(B)의 b 및 c는 각각 TNP 존재 하에서 CPTQD, NPTQD, APTQD, TCPQD 센서의 형광 소광에 대한 pH의 영향 및 인큐베이션 시간(incubation time)의 영향을 측정한 결과이다(TNP와 센서의 농도는 각각 $5.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 및 $10.0 \times 10^{-6} \text{ M}$ 임).

도 4(a) 내지 도 4(d)는 각각 다른 TNP의 농도(0-7, 0-20, 0-10 및 0-4 μM)의 PBS 완충 용액(pH 7.0) 내의 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 형광 발광 스펙트럼이다. 각 도면에서 우측 내삽도는 TNP 농도(nM)에 대해 도 시한 $I_0/I - 1$ 를 나타냈으며, 좌측 내삽도는 TNP를 첨가하기 전과 후에 PBS에서 센서 용액의 색상을 보여준다(365 nm의 UV 램프 조사).

도 5(A)의 a는 TCPQD의 S-V 플롯; b는 다른 니트로 방향족 화합물의 존재 하에서의 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD 센서의 선택성 분석 결과; c는 금속 이온의 존재 하에서의 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD 센서의 선택성 분석 결과이며, 도 5(B)의 a 내지 d는 각각 $10 \times 10^{-3} \text{ M}$ PBS (pH 7.0) 중 TNP 존재에 따른 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 시분해 붕괴(time-resolved decay) 측정 결과이다.

도 6(A)는 IFE와 분자 상호 작용 메커니즘을 통해 TNP를 검출하는 TCPQD 센서 사용의 모식도이며, 도 6(B)는 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 발광 스펙트럼과 다른 니트로 방향족 폭발물의 흡수 스펙트럼 간 스펙트럼 오버랩을 보여주는 스펙트럼 측정 결과이며, 도 6(C)는 PBS 완충 용액(pH 7.0)에서 TNP의 부재 및 존재 하에 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 제타 전위 분포도이다.

도 7(A)는 다양한 농도의 TNP 용액 10 μL 를 첨가하기 전과 후에 자외선 하에서의 형광 종이 테스트 스트립의 색을 보여주는 사진이고(a)물, b) 10^{-12} , c) 10^{-9} , d) 10^{-7} , e) 10^{-5} , f) 10^{-4} M), 도 7(B)는 TNP 검출을 위한 스마트폰 애플리케이션과 결합된 종이 스트립 기반의 시각 센서를 사용한 검정 곡선(calibration plot)이며, 도 7(C)의 a 및 b는 각각 일광(daylight)에서의 TCPQD 도핑 투명 키토산 필름 및 TNP 잔류물이 포함된 왼손 엄지 자국으로 인해 파장 365nm의 자외선 하에서 어두운 부분을 가지는 TCPQD 도핑 키토산 형광 필름을 보여주는 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명을 설명함에 있어서 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다.

[0029] 본 발명의 개념에 따른 실시예는 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있으므로 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본 명세서 또는 출원에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명의 개념에 따른 실시예를 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

- [0030] 본 명세서에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 설시된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0031] 이하, 실시예를 들어 본 발명에 대해 보다 상세하게 설명하기로 한다.
- [0032] 본 명세서에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 명세서의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되지 않는다. 본 명세서의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 명세서를 보다 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다.
- [0033] <실시예>
- [0034] 1. 나노 하이브리드의 합성
- [0035] 본 실시예에서는 공액 폴리티오펜(conjugated polythiophene)의 우수한 광 수확 특성, 낮은 독성 및 트리니트로페놀(TNP)과의 결합 특성을 양자점(QD)의 광안정성 및 도너 특성과 결합시키기 위해, 도 1에 도시한 바와 같이 폭발성 TNP 검출을 위한 새로운 나노 하이브리드 즉, 양이온성 폴리티오펜이 코팅된 양자점(CPTQD), 비이온성 폴리티오펜이 코팅된 양자점(NPTQD), 음이온성 폴리티오펜이 코팅된 양자점(APTQD) 또는 티오펜 공중합체로 코팅된 양자점(TCPQD)에 기반한 매우 감도가 높고 선택적인 센서를 제공하며, 이하 그 합성 과정에 대해 상세히 설명한다.
- [0036] (1) N-(2-(디메틸아미노)에틸)-2-(티오펜-3-일)아세트아미드 (*N-(2-(dimethylamino)ethyl)-2-(thiophen-3-yl)acetamide*) 합성
- [0037] 붕산(0.031g, 0.5mmol)을 톨루엔(100 mL) 중의 3-티오펜아세트산(3-thiophene acetic acid) (0.711g, 5.0 mmol)의 용액에 첨가하였다. N,N-디메틸에틸렌디아민(*N,N*-dimethylethylenediamine) (0.443g, 5.0mmol)을 한 번에 첨가하였다. 반응 혼합물을 8 시간 동안 환류시킨 후, 혼합물을 40-45 °C로 냉각시키고, 여과하여 반응물 중에 존재하는 붕산을 제거하고, 25-35 °C로 더 냉각시켰다. 25-35 에서 1 시간 동안 교반 한 후, 톨루엔을 따라내고, 이어서 생성된 미정제 물질을 메탄올(50 mL에 용해시킨 후 증류로 생성물(1.01 g, 수율 94.92 %)을 수득하였다.
- [0038] FT-IR(KBr), ν =3280cm⁻¹ (N-H), 3070cm⁻¹ (=C-H), 2910cm⁻¹ (C-H), 1640cm⁻¹ (C=O amide), 1520cm⁻¹ (N-H bond), 1450cm⁻¹ (C=C), 1125cm⁻¹ (C-N). 750cm⁻¹ (C-S). ¹H-NMR (D₂O, 400MHz): δ =7.98 (t, 1H, N-H), 7.46 (s 1H, thiophene moiety), 7.22 (d, 1H, thiophene moiety), 7.02 (d, 1H, thiophene moiety), 3.45 (s, 2H, -CH₂), 3.19 (m, 2H, -CH₂), 2.28 (m, 2H, -CH₂), 2.106 (s, 6H, -CH₃).
- [0039] (2) N, N-디메틸-N-(2-(2-(티오펜-3-일)아세트아미도)에틸)옥탄-1-아미늄브로마이드 (*N, N-dimethyl-N-(2-(2-(thiophen-3-yl)acetamido)ethyl)octan-1-aminium bromide*) (단량체 1)의 합성
- [0040] 1-브로모옥탄(1-Bromooctane) (0.193 g, 1 mmol)을 20 mL의 CH₃OH/(C₂H₅)₂O (v/v = 3/2)에 용해시키고, 이어서 N-(2-(디메틸아미노)에틸)-2-(티오펜-3-일)아세트 아미드(*N-(2-(dimethylamino)ethyl)-2-(thiophen-3-yl)acetamide*) (0.276 g, 1.3 mmol)를 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 12 시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후, 반응 용액을 5 mL로 농축시켰다. 잔류물을 교반 하에 200 mL의 절대 디에틸에테르(absolute diethyl ether)에 붓고 여과하였다. 침전물을 여과하고, 절대 디에틸에테르로 세척하고 건조시켜 황색 왁스 화합물 단량체 1(0.44g, 수율 93.89 %)을 수득하였다.
- [0041] FT-IR (KBr), ν =3305cm⁻¹ (N-H), 3075cm⁻¹ (=C-H), 2950cm⁻¹ (C-H asy), 2840cm⁻¹ (C-H sy), 2680cm⁻¹ (C-N⁺), 1650cm⁻¹ (C=O amide), 1533cm⁻¹ (N-H bond), 1470cm⁻¹ (C=C), 1350cm⁻¹ ((CH₂)_n), 1150cm⁻¹ (C-N). 755cm⁻¹ (C-S). ¹H-NMR (D₂O, 400MHz): δ =7.95 (t, 1H, N-H), 7.28 (s, 1H, thiophene moiety), 7.15 (d, 1H, thiophene moiety), 6.95 (d, 1H, thiophene moiety), 3.55 (s, 2H, -CH₂), 3.41 (m, 2H, -CH₂), 3.11 (m, 2H, -CH₂),

2.95 (s, 6H, -CH₃), 2.75-1.11 (m, 14H, alkyl chain), 0.88cm⁻¹ (t, 3H, -CH₃).

[0042] (3) 단량체 2의 합성

[0043] 3-티오펜아세트산(0.142 g, 1 mmol), PEG-2000(10 g, 5 mmol), DCC(0.206 g, 1 mmol) 및 DMAP(0.0244 g, 0.2 mmol)을 무수 DCM(60mL)에 용해시키고, 실온에서 24 시간 동안 교반하였다. 혼합물을 원심 분리하고, 상등액을 진공(20 mbar, 30 ℃) 하에 농축시키고, DCM(10 mL)에 재용해시키고, 1 mM HCl(pH 3) (3 x 30 mL), 포화 NaHCO₃(3 x 30 mL) 및 H₂O(3 x 30 mL)로 세척하였다. 유기 상을 MgSO₄ 상에서 12 시간 동안 건조시키고, 여과하고, 진공(20 mbar, 30 ℃) 농축시켜 단량체 2를 백색 고체로서 수득하였다(1.95 g, 수율 91.80 %).

[0044] FT-IR (KBr), ν =3470cm⁻¹ (O-H), 3100cm⁻¹ (=C-H), 2900cm⁻¹ (C-H), 1736cm⁻¹ (C=O ester), 1480cm⁻¹ (C=C), 1125cm⁻¹ (C-O), 839cm⁻¹ (C-S). ¹H-NMR (D₂O, 400MHz): δ =7.38 (s, 1H, thiophene moiety), 7.23 (d, 1H, thiophene moiety), 7.01 (d, 1H, thiophene moiety), 3.55 (s, 2H, -CH₂), 3.65-4.22 (m, 4H, OCH₂CH₂ in PEG unit), 2.05 (t, 1H, -OH).

[0045] (4) 단량체 3의 합성

[0046] 0 ℃에서, 디클로로메탄(20 mL) 중 상기 단량체 2(2.124 g, 1 mmol)의 용액에 클로로술포산(0.583 g, 5 mmol)을 첨가해 얻어진 용액을 실온에서 밤새 교반하였다. 이어서, 용액을 진공 농축시키고 에테르를 첨가하였다. 생성된 침전물을 여과하고 에테르로 3회 세척하여 끈적한(gummy) 고체인 THP-PEG-OSO₃H를 얻었다. THP-PEG-OSO₃H를 수산화나트륨 용액으로 처리하여 술포산을 나트륨 염으로 전환시키고 단량체 3(1.62g, 수율 73.50 %)을 수득했다.

[0047] FT-IR (KBr), ν =3100cm⁻¹ (=C-H), 2905cm⁻¹ (C-H), 1736cm⁻¹ (C=O ester), 1480cm⁻¹ (C=C), 1330cm⁻¹ (O=S=O), 1102cm⁻¹ (C-O), 831cm⁻¹ (C-S). ¹H-NMR (D₂O, 400MHz): δ =7.38 (s, 1H, thiophene moiety), 7.23 (d, 1H, thiophene moiety), 7.01 (d, 1H, thiophene moiety), 3.34 (s, 2H, -CH₂), 3.55-4.22 (m, 4H, OCH₂CH₂ in PEG unit).

[0048] (5) 퀴놀린-8-일 2-(티오펜-3-일)아세테이트 (*quinolin-8-yl 2-(thiophen-3-yl)acetate*)의 합성

[0049] 3-티오펜아세트산(1.42 g, 10 mmol), 8-하이드록시퀴놀린(1.45 g, 10 mmol), DCC(2.06 g, 10 mmol) 및 DMAP(0.488 g, 4 mmol)을 무수 DCM(40 mL)에 용해시키고 실온에서 24 시간 동안 교반 하였다. 혼합물을 원심 분리하고, 상등액을 진공(20 mbar, 30 ℃) 하에 농축시키고, DCM(10 mL)에 재용해시키고, 1 mM HCl(pH 3) (3 x 30 mL), 포화 NaHCO₃(3 x 30 mL) 및 H₂O(3 x 30 mL)로 세척하였다. 유기 상을 MgSO₄ 상에서 12 시간 동안 건조시키고, 여과하고, 진공(20 mbar, 30 ℃) 농축시켜 퀴놀린-8-일 2-(티오펜-3-일)아세테이트를 갈색 고체로서 수득하였다(2.32 g, 수율 86.24 %).

[0050] FT-IR (KBr), ν =3090cm⁻¹ (=C-H), 2955cm⁻¹ (C-H), 1748cm⁻¹ (C=O ester), 1610cm⁻¹ (C=C benzene), 1120cm⁻¹ (C-N), 782cm⁻¹ (C-S). ¹H-NMR (D₂O, 400MHz): δ =7.66-8.93 (m, 6H, quinoline moiety), 7.51 (s, 1H, thiophene moiety), 7.45 (d, 1H, thiophene moiety), 7.20 (d, 1H, thiophene moiety), 3.50 (s, 2H, -CH₂).

[0051] (6) 1-옥틸-8-(2-(티오펜-3-일)아세톡시)퀴놀린-1-이움브로마이드 (*(1-octyl-8-(2-(thiophen-3-yl)acetoxi)quinolin-1-ium bromide)*) (단량체 4)의 합성

[0052] CH₂Cl₂/CH₃OH (v/v = 3/2) 20 mL에 1-브로모옥탄(0.193 g, 1 mmol)을 용해시키고 퀴놀린-8-일 2-(티오펜-3-일)아세테이트(0.276 g, 1.3 mmol)을 첨가 하였다. 혼합물을 실온에서 24 시간 동안 교반하였다. 반응이 완료된 후, 반응 용액을 5 mL로 농축시켰다. 잔류물을 교반 하에 200 mL의 절대 디에틸에테르에 붓고 여과하였다. 침전물을 절대 디에틸에테르로 세척하고 건조시켜 단량체 4를 황색 분말로서 수득하였다(0.39 g, 수율 83.15 %).

[0053] FT-IR (KBr), ν =3050cm⁻¹ (=C-H), 2960cm⁻¹ (C-H asy), 2875cm⁻¹ (C-H sy), 1750cm⁻¹ (C=O ester), 1590cm⁻¹ (C=C benzene), 1360cm⁻¹ ((CH₂)_n), 1100cm⁻¹ (C-N), 794cm⁻¹ (C-S). ¹H-NMR (D₂O, 400MHz): δ =7.98-8.96 (m,

6H, quinoline moiety), 7.81 (s, 1H, thiophene moiety), 7.35 (d, 1H, thiophene moiety), 7.31 (d, 1H, thiophene moiety), 3.45 (s, 2H, -CH₂), 3.21-2.11 (m, 14H, alkyl chain), 1.02cm⁻¹(t, 3H, -CH₃).

[0054] (7) CdTe QD의 합성

[0055] CdTe QD의 합성은 Te 분말(0.1 mmol), NaBH₄(0.2 mmol) 및 물 0.5 mL를 혼합하고 검은색 Te가 사라지고 난 후 NaHTe 전구체의 분홍색이 생성될 때까지 55 °C에서 30 분간 가열하였다. 동시에, 3구 플라스크에서 CdCl₂(1 mmol), MAA(2 mmol) 및 증류수 100 mL를 혼합하여 카드뮴 전구체를 형성하였다. 격렬하게 교반하면서 1.0 N NaOH를 사용하여 용액의 pH를 10.5로 조정 하였다. 혼합물을 교반 하에 100 °C로 가열하였다. 한편, NaHTe 전구체 용액은 카드뮴 전구체 용액에 신속하게 주입되었다. Cd²⁺ : Te²⁻ : MAA의 몰비는 1 : 0.1 : 2이었다. 반응 매질을 100 °C 에서 4 시간 동안 환류시킨 다음 실온으로 냉각시켰다. 1 : 1의 부피비(이소프로판올 : 물)로 이소프로판올을 첨가하고 4000 rpm 에서 원심분리하여 CdTe QD를 용액으로부터 침전시켰다.

[0056] (8) 수용액에서 인시츄(in situ) 중합을 통해 양이온, 비이온성, 음이온성 폴리 티오펜 및 티오펜 공중합체로 코팅된 CdTe QD (CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD)의 합성

[0057] CPTQD, NPTQD 및 APTQD는 이전에 보고된 절차에 몇 가지 수정을 가한 합성 방법을 통해 합성되었다. 요약하면, 각각의 단량체(1, 2 또는 3)(0.03 mmol)는 15 mL의 수용액으로 용해시켰다. 얻어진 용액을 5 mL의 CdTe QD(pH 7)에 첨가하고, 질소 분위기 하에서 30분 동안 교반한 후, (NH₄)₂S₂O₈(0.6 mmol)을 혼합물에 적가하였다. 혼합물을 25 ± 1 °C에서 24 시간 동안 교반하였다.

[0058] TCPQD의 합성을 위해 단량체 1(0.03 mmol), 단량체 2 (0.04 mmol) 및 단량체 4 (0.004 mmol)를 사용하여 상기와 동일한 절차를 수행하였다.

[0059] 메탄올 20 mL를 첨가하여 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD를 침전시켰다. 침전된 물질을 여과에 의해 회수하고, 아세톤에서 교반하여 3시간 동안 세척하여 올리고머 및 개시제 잔류물을 제거하였다. 생성된 중합체를 밤새 공기 건조시키고, 이어서 진공 하에 건조시켰다.

[0060] **CPTQD**: FT-IR (KBr), ν =3320cm⁻¹ (N-H), 2910cm⁻¹ (C-H asy), 2853cm⁻¹ (C-H sy), 1652cm⁻¹ (C=O amide), 1533cm⁻¹ (N-H bond), 1480cm⁻¹ (C=C), 1180cm⁻¹ (C-N), 780cm⁻¹ (C-S). ¹H-NMR (D₂O, 400MHz): δ =8.21 (t, 1H, N-H), 7.25 (s, 1H, thiophene moiety), 3.44 (s, 2H, -CH₂), 3.11 (m, 2H, -CH₂), 3.01 (m, 2H, -CH₂), 2.75 (s, 6H, -CH₃), 2.22-1.29 (m, 14H, alkyl chain), 0.85cm⁻¹ (t, 3H, -CH₃).

[0061] **NPTQD**: FT-IR (KBr), ν = 3410 cm⁻¹ (O-H), 2922cm⁻¹ (C-H), 1739cm⁻¹ (C=O ester), 1492cm⁻¹ (C=C), 1150cm⁻¹ (C-O), 810cm⁻¹ (C-S). ¹H-NMR (D₂O, 400MHz): δ = 7.22 (s, 1H, thiophene moiety), 3.65 (s, 2H, -CH₂), 3.70-4.26 (m, 4H, OCH₂CH₂ in PEG unit), 2.08 (t, 1H, -OH).

[0062] **APTQD**: FT-IR (KBr), 2960 cm⁻¹ (C-H), 1750cm⁻¹ (C=O ester), 1580cm⁻¹ (C=C), 1370cm⁻¹ (O=S=O), 1170cm⁻¹ (C-O), 885cm⁻¹ (C-S). ¹H-NMR (D₂O, 400MHz): δ =7.29 (s, 1H, thiophene moiety), 3.32 (s, 2H, -CH₂), 3.41-4.31 (m, 4H, OCH₂CH₂ in PEG unit).

[0063] **TCPQD**: FT-IR (KBr), ν =3500cm⁻¹ (O-H), 3350cm⁻¹ (N-H), 3090cm⁻¹ (=C-H), 2980cm⁻¹ (C-H asy), 2887cm⁻¹ (C-H sy), 1745cm⁻¹ (C=O ester), 1650cm⁻¹ (C=O amide), 1500cm⁻¹ (N-H bond), 1200cm⁻¹ (C-O), 1050 (C-N), 767cm⁻¹ (C-S). ¹H-NMR (D₂O, 400MHz): δ =7.33-9.12 (m, 6H, quinoline moiety), 8.33 (t, 1H, N-H), 7.11 (s, 1H, thiophene moiety), 6.95 (s, 1H, thiophene moiety), 6.77 (s, 1H, thiophene moiety), 4.31 (s, 2H, -CH₂), 3.55-4.66 (m, nH, OCH₂CH₂ in PEG unit), 2.56 (s, 6H, -CH₃), 2.11 (t, 1H, -OH), 1.36-0.91 (m, nH, alkyl chain), 0.91 cm⁻¹ (t, 3H, -CH₃).

[0064] **2. CdTe 양자점의 고도로 향상된 형광 강도 및 양자 수율**

[0065] 도 2는 CdTe QD와 그 나노 하이브리드의 UV-vis와 형광 스펙트럼을 보여준다. CdTe QD, CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 UV-vis 흡수는 각각 560, 340, 350, 360 및 380 nm에서 감지되었다(도 2(a)). 코팅되지 않은 CdTe QD와 비교하여, 인시츄(*in-situ*) 중합을 통해 양쪽성 폴리티오펜으로 코팅함으로써 QD의 발광이 상당히 향상되었다. 공액 폴리티오펜 셸(shell) 형성 중에 CdTe 양자점의 발광(590 nm)이 서서히 감소했다. 한편 CPTQD, NPTQD, APTQD, TCPQD는 각각 약 425, 430, 460 및 510nm에서 새로운 피크를 보였으며 (도 2(b)), 이러한 피크의 발광은 꾸준히 증가했다. 흥미롭게도, CdTe QD와 비교하여 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 형광 발광은 각각 20, 10, 16 및 30 배 강한 발광을 나타내며 크게 향상되었다. 발광 강도의 유의한 향상 및 청색 천이는 폴리티오펜 셸 코팅으로 인한 QD의 표면 부동화(passivation)에 따른 것일 수 있다. 로다민 B(rhodamine B)를 레퍼런스로 사용해 측정한 CPTQD, NPTQD, APTQD, TCPQD의 QY(Φ_x)는 각각 75 %, 61 %, 72 %, 78 %인 반면, CdTe QD의 Φ_x 는 5.6 %에 불과했다.

[0066] 이러한 QY의 현저한 개선은 양쪽성 공액 폴리티오펜으로 코팅한 후의 비방사 붕괴(nonradiative decay) 경로 제거 및 CdTe QD의 표면 패시베이션에 따른 것일 수 있다. 중합체 코팅되지 않은 CdTe QD의 표면 상태는 방사성 QY를 감소시킬 수 있는 비방사성 전이를 초래한다. 그러나, 넓은 밴드 갭을 나타내는 공액 폴리티오펜에 의해 보호되면, 전하 캐리어는 코어와 셸 영역 사이의 밴드 갭 에너지의 큰 효율적인 오프셋으로 인해 코어 영역에 구속되고 표면으로부터 추출되어 현저히 개선된 QY를 생성한다. 광 물리적 특성에서의 이러한 현저한 개선은 공액 폴리티오펜이 셸 소재로서 유망하다는 것을 나타낸다.

[0067] **3. 양쪽성 폴리티오펜으로 코팅된 CdTe 양자점의 특성화**

[0068] 합성된 양쪽성 공액 폴리티오펜으로 코팅된 CdTe QD는 FT-IR 및 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 특성 분석하였다.

[0069] 도 2(c)는 QD 나노 하이브리드의 XRD 분석 결과이다. CdTe QD는 첨가연광형 구조(zinc blende structure) (JCPDF No. 75-2086)의 111, 220 및 311면에 할당된 24.4, 40.4 및 47.2의 2θ 값에서 회절 피크를 보였다. CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD는 11.5, 17.0 및 26.0의 2θ 값에 나타난 폴리티오펜 피크뿐만 아니라 CdTe QD의 전형적인 회절 피크를 나타냈다. 회절 피크가 넓어지는 것은 나노 크기의 CdTe QD의 형성을 나타낸다. 또한, 개발된 QD의 결정성의 감소는 QD에 도핑된 소량의 비정질 Cd-티올레이트 복합체(complexe)에 의해 설명될 수 있다.

[0070] TGA로 CdTe QD와 나노 하이브리드의 열 안정성을 조사했다(도 2(d)). 또한, QD 표면상의 중합체의 양은 TGA 분석을 사용하여 결정되었다. CdTe QD의 TGA 분석 결과를 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 TGA 분석 결과와 비교해보면 CdTe QD의 표면 코팅은 각각 51 %, 46 %, 19 % 및 57 %의 CP를 포함한 것으로 확인되었다.

[0071] QD 나노 하이브리드의 형태학적 구조는 TEM 에 의해 살펴보았다. 도 3(A)의 a는 평균 5 nm의 크기를 가지는 CdTe QD가 효과적으로 분산되어 있음을 보여준다. CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD는 각각 약 39, 43, 31.5 및 49.5nm의 평균 크기를 가지며 유사한 형태를 가졌다(도 3(A)의 b 내지 e). 나노 입자의 크기 분포는 DLS 측정에 의해 결정되었다. 도 3(A)의 f 내지 m은 CdTe QD, CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 유체 역학적 지름(hydrodynamic diameter)이 각각 4.8, 39, 43.3, 32.8 및 50.5nm로 결정되었음을 보여준다. 이러한 결과는 폴리티오펜 코팅이 적용된 후에 QD의 크기가 증가함을 보여준다. TEM과 DLS 데이터 모두 QD 나노 하이브리드의 크기와 잘 일치한 것으로 확인되었다.

[0072] QD, CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 ζ 전위는 아래 표 1에 요약되어 있다. 공중합체 및 비이온성 폴리티오펜을 사용한 경우(TCPQD 및 NPTQD)에는 각각 50.5 및 43.3 nm의 보다 큰 나노 하이브리드를 형성하는 반면, 음이온성 및 양이온성 폴리티오펜은 각각 32.8 및 39.0 nm의 나노 하이브리드를 생성한다.

[0073] <표 1> QD, CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 특성 분석

Samples	Size, nm	ζ potential, mV	$\lambda_{\max, \text{abs}}^a$ (nm)	$\lambda_{\max, \text{em}}^a$ (nm)	QY ^b (%)
CdTe QDs	4.8	-35	560	590	5.6
CPTQDs	39.0	18.5	340	425	75
NPTQDs	43.3	2.1	350	430	61
APTQDs	32.8	-22.1	360	460	72
TCPQDs	50.5	39.8	380	510	78

^aMeasured in aqueous solution with a concentration of 100 μM in water.

^bMeasured in aqueous solution with rhodamine B as standard.

[0074]

[0075] 에너지 분산형 X선 분광법(EDX) 측정을 수행하여 각각의 나노 하이브리드에서 존재하는 원소의 정확하게 확인하였는데, Cd 및 Te의 존재는 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD에서 CdTe의 존재를 의미한다. 모든 나노 하이브리드의 원소 조성은 아래 표 2에 기재되어 있다.

[0076] <표 2> QD 나노 하이브리드의 EDX 분석 결과

Element	CPTQDs		NPTQDs		APTQDs		TCPQDs	
	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %	Weight %	Atomic %
C	36.63	54.52	53.7	58.73	31.04	42.19	50.24	56.76
O	30.13	27.52	34.14	31.69	21.31	30.37	20.48	20.5
N	10.41	6.57	-----	-----	-----	-----	9.12	9.14
S	8.43	8.71	8.26	8.28	16.52	11.35	11.06	9.27
Cd	2.2	0.2	1.7	0.8	2.24	0.24	1.7	0.8
Te	5.2	0.6	2.2	0.5	12.24	0.63	2.2	0.5
Na	-----	-----	-----	-----	16.65	15.22	-----	-----
Br	7	1.88	-----	-----	-----	-----	5.2	3.03

[0077]

[0078] 코팅되지 않은 QD(bare QD)와 비교한 양쪽성 폴리티오펜으로 코팅된 QD(CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD)의 생체 적합성을 확인하기 위해, HeLa에 대해 MTT 테스트(3-(4,5-dimethylthiazol-2-yl)-2,5-diphenyltetrazoliumbromide)를 실시했다. 양쪽성 폴리티오펜으로 코팅된 QD에서의 QD의 동등한 함량을, QD 표면상의 중합체의 양을 결정할 수 있는 TGA 결과(도 2(d))로부터 계산하였다. 표면 코팅된 QD는 600 및 400 $\mu\text{g mL}^{-1}$ 의 농도에서 HeLa 세포에 대해 낮은 세포 독성을 보였다. 이에 반해, 각각의 표면 코팅된 QD에 포함된 QD 함량과 동등한 함량의 코팅되지 않은 QD(표 3)는 도 3(B)의 a에 도시된 것처럼 농도 의존적인 방식으로 세포 생존력을 감소시키면서 HeLa 세포에 독성을 나타냈다. 표면 코팅된 QD는 카드뮴(Cd) 이온이 세포와 상호 작용하는 것을 효과적으로 방지하는 공액 폴리티오펜의 쉘로 인해 더 낮은 세포 독성을 나타낸다.

[0079] 상기와 같은 결과는 본 발명에서 개발된 재료가 실제로 광학 센서로서 훌륭한 후보가 될 수 있음을 나타낸다.

[0080] <표 3> 독성 시험에 적용된, 양쪽성 폴리티오펜 코팅 QD 및 각각의 양쪽성 폴리티오펜 코팅 QD에 포함된 QD 함량과 동등한 함량의 코팅되지 않은 QD의 농도

Samples	Concentration (μg/mL)	Equivalent of bare QDs	
		calculated	from TGA results (μg/mL)
CPTQDs	400		324
	600		486
NPTQDs	400		216
	600		324
APTQDs	400		196
	600		294
TCPQDs	400		172
	600		258

[0081]

[0082]

4. 실험 조건의 최적화

[0083]

나노 하이브리드 센서의 형광 특성이 최적화된 조건은 주로 pH와 응답 시간이었다. 도 3(B)의 b는 5.0×10^{-6} M TNP의 존재 하에서 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD 센서의 형광 소광 효율(fluorescence quenching efficiency)에 대한 pH (3.0-12.0)의 영향을 보여준다. 도 3(B)의 b에 도시된 바와 같이, CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD에 대한 TNP의 소광능(quenching ability)은 pH 7.0에서 최대 값에 도달하였으며, 이는 센서 부위가 TNP와 결합하는 강력한 능력 때문일 가능성이 매우 높다. 이 결과는 환경 용수 시료가 보통 중성기 때문에 센서를 실제 용수 시료에 적용하기에 적합하게 한다. 따라서, 다음 실험은 pH 7.0에서 수행되었다. 각 센서를 사용하여 TNP에 대한 검출 응답 시간을 측정하고 소광 효율-인큐베이션 시간(incubation time)을 도 3(B)의 c에 도시 하였다. 도 3(B)의 c에 따르면, 모든 센서들이 TNP 검출에 대해 빠른 응답 시간을 나타냈다. 예를 들어, TNT(5.0×10^{-6} M) 첨가시 60초의 인큐베이션 시간 이내에 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 형광 소광이 각각 91 %, 85 %, 89 % 및 96 %인 것으로 나타났다. 따라서, QD 나노 하이브리드는 TNP의 신속한 검출을 위한 센서 후보 물질로서 잠재력을 가진다.

[0084]

5. TNP 검출 감도

[0085]

TNP를 정량적으로 결정하기 위한 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD 센서의 효율성이 최적화된 조건 하에서 추가로 평가되었다. 도 4(a) 내지 도 4(d)는 TNP 양의 증가가 형광 세기를 점차적으로 감소시키는 것을 보여준다. 또한, CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 용액에 다량의 TNP가 첨가되면 발광 피크가 적색 편이를 나타내는 것으로 관찰되는데, 이는 TNP와 센서 사이의 전자 전달이 존재함을 의미한다. 도 4(a) 내지 도 4(d)의 내삽도에서 나타난 바와 같이, $I_0/I - 1$ 값은 5-100, 10-100, 10-120, 및 $1-120 \times 10^{-9}$ M의 범위에서 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD에 대해 각각 0.9915, 0.9903, 0.9910 및 0.9912의 상관 계수를 가지면서 TNP에 대해 선형 관계를 가짐을 보여준다. CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD 각각에 대한 검출 한계($LOD = 3\sigma / s$, 여기서 " σ " 및 " s "는 각각 QD 나노 하이브리드의 보정 된 블랭크 신호의 표준 편차 및 검량선의 기울기임)는 2.56, 7.23, 4.12 및 0.56×10^{-9} M로 계산되었다. 각 센서의 LOD 값은 다른 보고된 값보다 훨씬 낮으며, 이러한 수준의 감도는, 미국에 의해 확립된 음용수의 TNP 최대 허용 농도(0.25×10^{-6} M) 미만이다. 또한, 도 4(a) 내지 도 4(d)의 내삽도에 도시한 것처럼, 365 nm 자외선 하에서 TNP를 첨가하자마자 센서의 색상이 어두워져 센서의 퀀칭을 시각적으로 확인할 수 있다.

[0086]

6. TNP 폭발물의 선택적 검출

[0087]

디자인된 CP는 전자 공여기(electron-donating group)가 풍부하고 QD와의 결합으로 인해 폴리머의 전자 밀도가 증가된다. 따라서, 전자가 풍부한 센서와 전자 결핍 TNP 사이의 효과적인 상호 작용이 있을 것으로 추정했다. 도 5(A)의 a는 4-니트로톨루엔(4-nitrotoluene, 4-NT), 2,6-디니트로톨루엔(2,6-dinitrotoluene, 2,6-DNT), 니트로벤젠(nitrobenzene, NB), 1,4-디니트로 벤젠(1,4-dinitrobenzene, 1,4-DNB), 2-니트로페놀(2-nitrophenol, 2-NP), 4-니트로페놀(4-nitrophenol, 4-NP), 2,4-디니트로 페놀(2,4-dinitrophenol, 2,4-DNP) 및 TNP 등 다양한 폭발물에 대해 개발된 센서의 형광 소광 응답을 나타내며, 이에 따르면 센서의 형광 강도가 TNP에 의해 강하게 소광되었음을 보여준다. 두 가지의 서로 다른 양이온성 단량체를 가지는 티오펜 공중합체 나노 하이브리드(TCPQD)와 CPTQD가 가장 높은 소광 응답을 보인 반면, APTQD와 NPTQD로부터 얻어진 응답은 상대적으로 덜 두드러졌다. 양(+)으로 하전된 TCPQD 및 CPTQD 표면은 TNP의 -OH 기와의 결합을 용이하게 함으로써 효율적인 소광을

촉진시킨다. 또한, APTQD 표면에 존재하는 음전하는 고분자의 전자 밀도를 높여 APTQD와 TNP 사이의 상호 작용이 촉진된다. 이와는 대조적으로, NPTQD 표면의 중성 전하는 전자 밀도와 NPTQD와 TNP의 상호 작용을 감소시킨다. 또한, 도 5(A)의 a는 TNP가 유사한 다른 폭발물보다 더 많은 형광 소광 효율을 유발한다는 것을 명확하게 보여준다. 소광 효율은 아래 Stern-Volmer(S-V) 식을 사용하여 소광 상수(K_{S-V})을 결정해 얻어졌다.

$$I_0/I = K_{S-V} [Q] + 1 \quad (1)$$

상기 식에서, I_0 및 I 는 각각 분석물 첨가 전후의 형광 강도이고, $[Q]$ 는 분석물의 농도이며, K_{S-V} 는 소광 상수(M^{-1})이다.

모든 분석물에 대한 K_{S-V} 및 R^2 파라미터는 상기 식 (1)을 사용하여 계산해 표 1에 기재했다. 도 5(A)의 a에 따르면 TNP가 지수적(exponential) S-V 곡선을 나타내는 반면 다른 폭발물들은 선형 곡선을 나타낸다. TNP의 S-V 플롯은 낮은 농도에서는 선형에 가깝지만, 높은 농도에서는 선형 곡선에서 벗어나 지수 함수적으로 증가한다. 다른 니트로 폭발물의 경우, S-V 플롯은 높은 농도에서 선형을 유지했다. TNP는 다른 니트로 폭발물보다 훨씬 높은 최고의 K_{S-V} 를 가진 것으로 나타났다(CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD 각각에 대해 1.41, 0.99, 1.22 및 $1.91 \times 10^5 M^{-1}$)(표 4 참조).

<표 4> 피팅한 Stern-Volmer 모델과 관련된 각 나노 하이브리드의 파라미터

Analytes	CPTQDs		NPTQDs		APTQDs		TCPQDs	
	$K_{S-V} \times 10^3$	R^2	$K_{S-V} \times 10^3$	R^2	$K_{S-V} \times 10^3$	R^2	$K_{S-V} \times 10^3$	R^2
TNP	141	0.9927	99	0.9982	122	0.9760	191	0.997
2,4-DNP	2.26	0.9823	1.28	0.9813	2.20	0.9755	5.00	0.987
4-NP	1.25	0.9845	1.21	0.9849	1.15	0.9785	5.20	0.996
2-NP	0.491	0.9867	0.49	0.9886	0.491	0.9867	2.00	0.976
1,4-DNB	0.219	0.9553	0.21	0.9534	0.219	0.9353	0.47	0.989
NB	0.142	0.9579	0.30	0.9575	0.341	0.9575	0.59	0.985
2,6-DNT	0.104	0.9845	0.14	0.9845	0.144	0.9845	0.33	0.982
4-NT	0.132	0.9819	0.13	0.9818	0.132	0.9818	0.30	0.980

이러한 결과는 제안된 센서가 다른 니트로 방향족 화합물에 비해 TNP 검출에 대해 우수한 선택성을 가짐을 의미한다.

도 5(A)의 b에 나타난 것처럼, 2,4,6-TNP, 2,4-DNP, 4-NP 및 2-NP는 다른 니트로 방향족 화합물보다 높은 소광 효과를 나타냈다. 또한, 니트로 페놀 화합물의 산성도(acidity)가 감소함에 따라 소광 효율이 감소함을 명확히 알 수 있었다(2,4,6-TNP, 2,4-DNP 및 4-NP의 pKa 값은 각각 0.38, 4.11, 7.15 및 7.23). TNP는 2,4-DNP, 4-NP 및 2-NP와 비교하여 보다 강한 산이기 때문에 산-염기 상호 작용을 통해 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD와 상호 작용하여 안정한 정전기 복합체(electrostatic complex)를 형성하는 경향이 더 크다. 결과적으로, 2,4,6-TNP, 2,4-DNP, 4-NP, 2-NP의 순서로 소광 효율이 높은 것으로 나타났다. 또한, CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD는 TNP에 대해 높은 소광 효율(각각 91 %, 85 %, 89 % 및 96 %)을 가지면서 고감도 검출이 가능함을 보여주었다. TCPQD는 산성 환경의 변화에도 불구하고 다른 페놀성 폭발물과 비교하여 TNP에 대해 절대적인 형광 소광을 나타냈다. TCPQD는 선택적으로 TNP만 감지하는 것이 명확히 관찰되어 최상의 선택성을 가지는 것으로 확인되었다. 나아가, 농도 $1 \times 10^{-3} M$ 의 Na^+ , Li^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Pb^{2+} 및 Zn^{2+} 이온의 존재 하에서 센서의 선택도를 살펴보았다. 결과적으로, TNP의 소광 효율은 이들 모든 금속 이온보다 우수하다는 것이 입증되어(도 5(A)의 c) TNP 센서로서의 탁월한 선택성을 확인할 수 있었다. 반면, 공액 폴리티오펜 으로 코팅되지 않고 메르캅토아세트산(mercaptoacetic acid)으로 캡핑된 QD의 발광은 Cu^{2+} 와 Fe^{2+} 에 의해 소광되는 것으로 확인되었다. 이러한 소광 효과는 QD 표면의 트랩(trap) 사이트에 금속 이온이 흡착되고 동시에 CuS 또는 FeS 입자가 형성되어 결국 QD의 표면 패시베이션을 초래하기 때문이다. 또한, 금속 이온이 비특이적으로 QD 표면에 결합해 비방사성 전자/정공 재결합을 촉진하는 것으로 알려져 있다. 반면, 개질된 CdTe QD의 경우에는 금속 이온이 결합하기에 적합한 자리가 없기 때문에 금속 이온은 개질된 CdTe QD에 대해서는 간섭을 나타내지 않았다. 더욱이, CP로 QD를 코팅하면 QD 표면으로의 Cu^{2+} 및 Fe^{2+} 의 접근을 막는 보다 두꺼운 리간드 쉘(코팅 전 4.8 nm, 코팅 후 32.8 ~ 50.5 nm, 도 3(A) 참조)을 형성해 금속 이온의 소광 효과를 막는다.

[0095] 7. TNP 검출 메커니즘

[0096] 본 발명에 따른 센서에 의해 TNP가 검출되는 메커니즘은 FRET(Förster resonance energy transfer) 또는 IFE와 공액 폴리티오펜로 코팅된 QD와 TNP 사이의 정전기, $\pi-\pi$ 및 수소 결합을 통한 분자 상호 작용이다. FRET 또는 IFE 프로세스의 경우, 분석 대상의 흡수 스펙트럼과 센서의 발광 스펙트럼 간에 상당한 스펙트럼 오버랩이 발생한다. 소광의 성질을 확인하기 위해 시분해 형광 시험을 수행하였다. 도 5(B)는 375 nm에서 펄스 여기를 사용하여 TNP 첨가 전후의 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 감쇠 시간을 보여준다. QD 나노 하이브리드의 형광 수명은 특정 농도의 TNP(CPTQD의 경우 7×10^{-6} M, NPTQD의 경우 20×10^{-6} M, APTQD의 경우 10×10^{-6} M, TCPQD의 경우 7×10^{-6} M)를 첨가한 후에 일정하게 유지되었다. TNP가 없거나 있을 경우 각각에 있어서 수명은 CPTQD의 경우 18.88 및 18.90ns, NPTQD의 경우 16.39 및 16.44ns, APTQD의 경우 18.61 및 18.59ns, TCPQD의 경우 20.01 및 20.19ns이었다. 이러한 결과는 기저 상태의 정전기 상호 작용의 형성을 통한 정적 소광(static quenching)의 존재를 제시하고 FRET 공정을 통한 여기 상태 에너지 전달의 가능성을 배제한다. 따라서, IFE는 형광 소광에 있어서의 하나의 프로세스로 간주될 수 있다. 더욱이, TNP에 대한 선택도는 IFE 메커니즘에 의해 설명될 수 있다. TNP의 흡수 스펙트럼은 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD의 발광 스펙트럼과 크게 오버랩되므로 다른 니트로페놀(2,4-DNP, 4-NP 및 2-NP)에 비해 형광 강도에서 강한 소광이 발생한다. 도 6(B)에 도시된 것과 같이 오버랩이 거의 없는 다른 니트로 방향족 화합물은 IFE 효율이 낮다. 또한, 형광 소광은 전자 결핍 TNP의 벤젠 고리의 -OH 기와 전자가 풍부한 QD 나노 하이브리드의 유리 염기 자리(표면 상의 -NR3, -NH-, -OH, C=O) 사이의 정전기적 및 수소 결합 상호 작용 및 벤젠과 티오펜 고리 사이의 $\pi-\pi$ 상호 작용과 같은 분자 상호 작용에 의해 유발될 수 있다. 형광 검출 프로세스에서 정전기적 상호 작용의 역할을 확인하기 위해, DNP 및 NP와 같은 1개의 수산기를 포함하는 일부 니트로 방향족 폭발물의 형광 특성을 살펴보았다. 소광 효율은 산도(acidity) 순서에 따라 TNP > DNP > NP 순으로 감소했다. TNP는 수성 매질에서 해리 능력을 향상시키는 3 개의 전자 결핍 -NO₂ 기로 구성되기 때문에, 2,4-DNP 또는 4-NP와 비교하여 TNP와 QD 사이에 보다 유리한 정전기 상호 작용 및 향상된 소광 효율이 기대된다. TCPQD는 산성 환경의 변화에도 불구하고 다른 페놀성 폭발물과 비교하여 TNP에 대해 절대적인 형광 소광을 나타내는 것으로 확인되었는데 이는 산 자체가 QD의 형광을 소광시킬 수 없고 분자 상호 작용이 소광 프로세스의 주요 요인임을 의미한다. 분자 상호 작용은 QD 나노 하이브리드에 고농도의 TNP를 첨가했을 때 발광 피크의 적색 천이에 의해서도 잘 확인된다. 따라서, QD 나노 하이브리드는 정전기, 수소 결합 및 $\pi-\pi$ 상호 작용을 포함한 바람직한 분자 상호 작용으로 인해, 다른 니트로 방향족 폭발물에 비해 TNP에 대해 훨씬 높은 형광 소광 응답을 보였다. 상기 논의를 토대로 QD상에서 TNP의 고효율 형광 소광은, 정전기, 수소 결합 및 $\pi-\pi$ 상호 작용을 포함한 분자 상호 작용에 의해 보조되는 IFE로부터 비롯된 것임을 명확하게 밝힐 수 있다(도 6(A)). CPTQD, NPTQD, APTQD, TCPQD 및 TNP 사이의 분자 상호 작용(수소 결합 및 정전기 상호 작용)의 존재를 확인하기 위해, FT-IR 및 제타 포텐셜(ζ) 분석이 수행되었다. CPTQD, NPTQD 및 APTQD의 FT-IR 스펙트럼에 따르면, N-H, O-H 및 C=O 결합은 1570, 3450 및 1737 cm⁻¹에서 관찰되었으며, TNP와 상호 작용한 후, 각각 1520, 3370 및 1717 cm⁻¹로 눈에 띄게 이동되었다. 한편, TCPQD 표면의 O-H와 N-H 결합은 3500과 1580 cm⁻¹에서 관찰되었고 TNP를 첨가한 후 각각 3420과 1561 cm⁻¹로 상당히 이동했다. 정전기적 상호 작용 또한 도 6(C)에 도시한 ζ 값의 변화로부터 확인되었다. 즉, 처음에는 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD는 각각 대략 +18.5, +2.1, -12.1 및 +39.8mV의 ζ 값을 나타냈으나 TNP와 상호 작용 후에는 대략 +0.195, +0.733, -0.679 및 +17.8mV로 변했다. 이와 같은 센서의 ζ 값의 현저한 변화는 센서와 TNP 사이의 정전기적인 상호 작용을 확인시켜준다.

[0097] 8. 환경수(environmental water) 시료에 대한 센서의 실제 적용

[0098] 본 발명에 따른 센서의 실제 적용 가능성은 50배 희석하고 다양한 농도의 TNP(0.04 , 0.80 및 1.60×10^{-6} M)를 첨가한 수돗물 및 강물 시료에서 TNP를 검출하는 실험을 수행해 살펴보았다. 표 5에서 볼 수 있듯이 수돗물 시료에 CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD를 사용해 각각 1.88 %, 3.72 % 인 100.06 %(상대 표준 편차(RSD): 1.88 %), 98.02 %(RSD: 3.72 %), 106.75 %(RSD: 2.14 %) 및 106.37 %(RSD: 2.32 %)의 우수한 TNP 회수율을 달성했다. 한편, 강물 시료의 회수율은 105.13 %, 107.50 %, 103.02 % 및 101.47 %였고, RSD는 각각 3.12 %, 3.11 %, 2.01 % 및 3.44 %였다. 상기 결과는 환경 시료에서 미량의 TNP의 정확한 검출을 위한 본 방법의 실현 가능성을 보여 주었으며, 실제 응용 잠재력이 매우 높음을 입증하였다.

[0099] <표 5> 양쪽성 공액 폴리티오펜 코팅 CdTe QD를 이용한 실제 시료에서의 TNP 검출

Sensors	Tap water				River water			
	Spiked [$\times 10^{-6}$ M]	Found [$\times 10^{-6}$ M]	Recovery [%]	RSD % (n = 5)	Spiked [$\times 10^{-6}$ M]	Found [$\times 10^{-6}$ M]	Recovery [%]	RSD % (n = 5)
CPTQDs	0.04	0.037	92.50	3.66	0.04	0.038	97.50	2.34
	0.80	0.796	98.49	2.34	0.80	0.737	92.15	1.77
	1.60	1.601	100.06	1.88	1.60	1.682	105.13	3.12
NPTQDs	0.04	0.038	95.00	2.01	0.04	0.043	107.50	3.11
	0.80	0.760	95.02	2.22	0.80	0.781	97.57	2.08
	1.60	1.568	98.02	3.72	1.60	1.496	93.500	2.23
APTQDs	0.04	0.041	102.50	3.37	0.04	0.040	100.00	2.24
	0.80	0.854	106.75	2.14	0.80	0.824	103.02	2.01
	1.60	1.515	94.69	2.76	1.60	1.542	96.38	1.89
TCPQDs	0.04	0.041	102.50	2.11	0.04	0.038	95.00	2.81
	0.80	0.687	85.87	1.54	0.80	0.812	101.47	3.44
	1.60	1.705	106.37	2.32	1.60	1.587	99.19	2.92

[0100]

[0101] 9. 종이 스트립과 형광 키토산 필름 기반 센서를 이용한 TNP의 시각적 검출

[0102] TCPQD 나노 하이브리드의 코팅을 종이 스트립의 표면에 적용한 다음 다양한 농도(1×10^{-4} 내지 1×10^{-12} M)의 TNP 용액에 침지시켰다. 365 nm 자외선 램프 하에서 관찰 할 수 있는 TCPQD 센서의 발광은 각기 다른 농도의 TNP를 가한 직후에 소광되었다(도 7(A)). 종이 스트립은 TNP를 1×10^{-9} M(2.29pg)의 농도까지 검출할 수 있으며, 이는 육안으로도 추적할 수 있었다. 휴대용 종이 기반 센서를 개발하기 위해 이미지를 스마트 폰으로 캡처한 다음 "PAD Analysis"애플리케이션으로 스캔했다. TNP의 다양한 농도를 묘사하는 이미지의 적색(R) 및 녹색(G) 색 강도의 차이가 얻어졌다. R/G 비율과 TNP 농도를 사용하여 곡선은 방정식 $y = 0.0029x + 0.2791$ ($R^2 = 0.9789$) (여기서, "y"는 R/G이고 "x"는 TNP의 농도임)으로 나타낼 수 있다(도 7(B)). 이 결과는 TNP의 현장 정량 검출을 위해 스마트폰 앱으로서의 TCPQD 코팅 종이 기반 시각 센서의 활용 능력을 입증한다.

[0103] 상용 키토산(CS)에 5% TCPQD를 도핑해 제조한 형광 필름을 준비하여(도 7(C)의 a) TNP에 대한 형광 응답을 나타내는데 사용하였다. 엄지 손가락을 TNP로 문지른 다음 손가락을 형광 필름에 대고 누른 후 UV 광으로 조사했을 때 지문으로 덮인 영역에서 형광 소광을 관찰할 수 있었다(도 7(C)의 b). 이 결과는 TCPQD-CS 필름이 고상의 TNP를 검출할 수 있음을 의미한다.

[0104] 10. 방법 성능 비교

[0105] TNP 검출을 위해 개발된 본 발명에 따른 센서의 민감도를 코팅되지 않은 QD와 비교한 결과, TNP를 첨가함으로써 코팅되지 않은 CdTe QD의 형광 강도에는 큰 변화가 없었으며, QD-개질 폴리머의 형광 강도는 TNP에 의해 강하게 소광되었다. 본 발명에 따른 나노 하이브리드 센서의 민감도를 기존에 보고된 다른 리간드 변형 QD와 비교하면, 일부 방법은 매우 민감하지만 낮은 선택성, 긴 분석 시간, 복잡한 미셀 시스템, 독성 유기 용매 사용 또는 수성 매질에서 완전히 않은 검출 등과 같은 한계가 있음을 알 수 있었다. 본 발명에 따른 센서의 LOD가 기존에 보고된 방법보다 훨씬 낮은 것은 주목할만 하다. 본 발명에 따른 센서 시스템은 복잡한 절차나 값비싼 장비가 필요 없으며 TNP에 대한 빠른 검출(60초) 뿐만 아니라 초고감도(ultrasensitivity)와 선택성을 입증했다. 양쪽성 폴리티오펜 구조는 기존의 방법에 비해 보다 높은 감도를 나타내는데 핵심적인 역할을 수행하였다. 본 발명에 따른 센서에서 관찰된 초고감도는 정전기, $\pi-\pi$ 및 다중 수소 결합 상호 작용으로 인한 향상된 분자 상호 작용 특성과 일맥상통한다. 이러한 상호 작용은 TNP와의 결합을 개선하고 센서의 보다 효율적인 소광(quenching)를 유도한다. 또한, TNP에 대한 본 발명에 따른 센서의 초고감도는 더 높은 형광 양자 수율(QY) (TCPQD의 경우 78 %, CPTQD의 경우 75 %, NPTQD의 경우 61 % 및 APTQD의 75 %) 때문인 것으로 보인다.

[0106] 결론적으로, 폭발성 TNP 검출을 위한 새로운 나노 하이브리드(CPTQD, NPTQD, APTQD 및 TCPQD)를 기반으로 한 고도로 민감하고 선택적인 센서가 개발되었다. 센서의 형광은 IFE와 분자 상호 작용 메커니즘으로 인해 TNP의 첨가에 의해 선택적으로 소광되었다. TCPQD 센서의 경우 TNP에 대한 LOD는 예외적으로 낮은 0.56×10^{-9} M으로 확인되었다. 또한, 수돗물 및 강물 시료에 이 센서를 적용한 결과, 허용 가능한 회수율과 함께 놀라운 감도를 나타냈다. 또한, TCPQD로 코팅된 여과지를 사용하여 TNP 검출을 위한 손쉬운 종이 센서가 개발되어 육안으로 TNP를 검출할 수 있었다. 더욱 흥미롭게도, 상기 종이 센서는 스마트 폰과 결합되어 현장 적용에 적합하다. 나아가, TNP의 정량적 검출을 시각화하기 위해 TCPQD 도핑된 키토산 필름을 설계했다. 개발된 방법은 TNP의 안정적이고 정확한 검출을 제시하며, 환경 오염과 테러 위협을 방지하기 위한 간편한 감지 전략 개발을 위한 새로

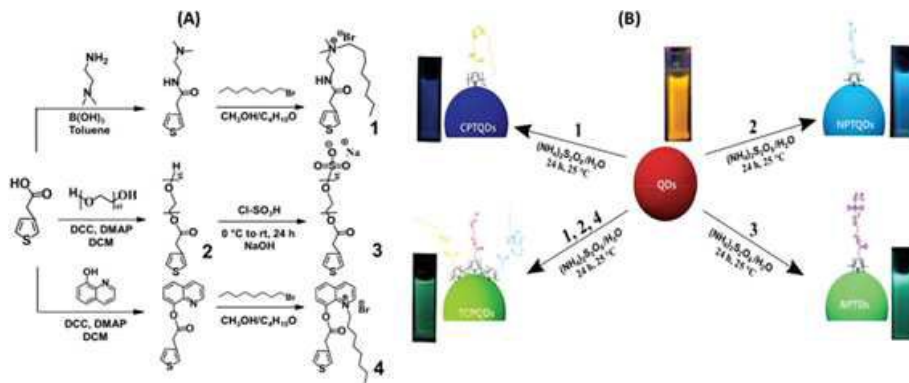
운 길을 열어줄 것으로 기대된다.

[0107]

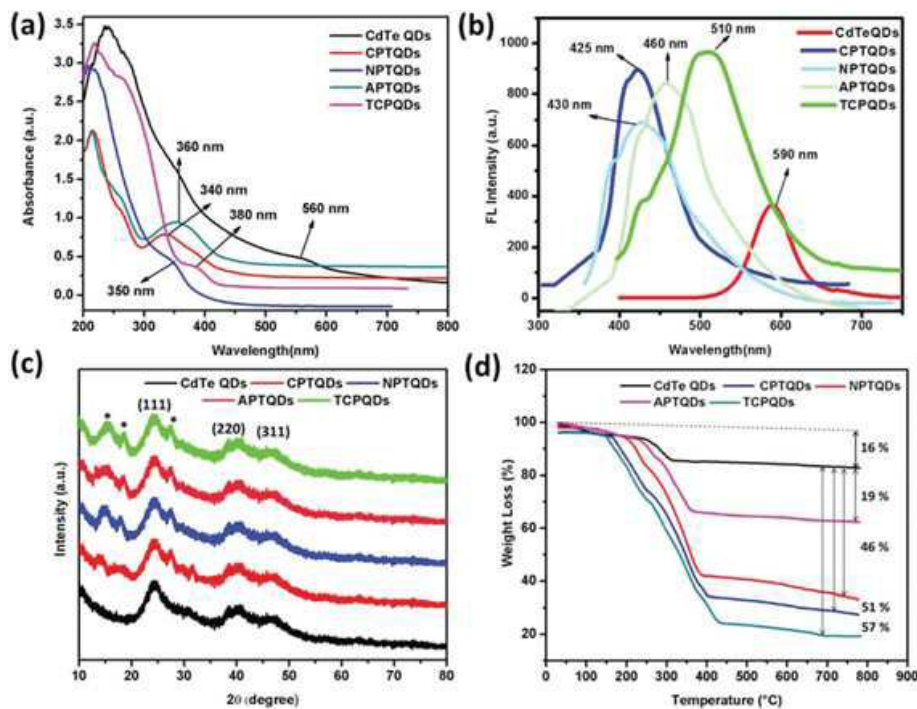
본 발명은 상기 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 제조될 수 있으며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 실시될 수 있다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다.

도면

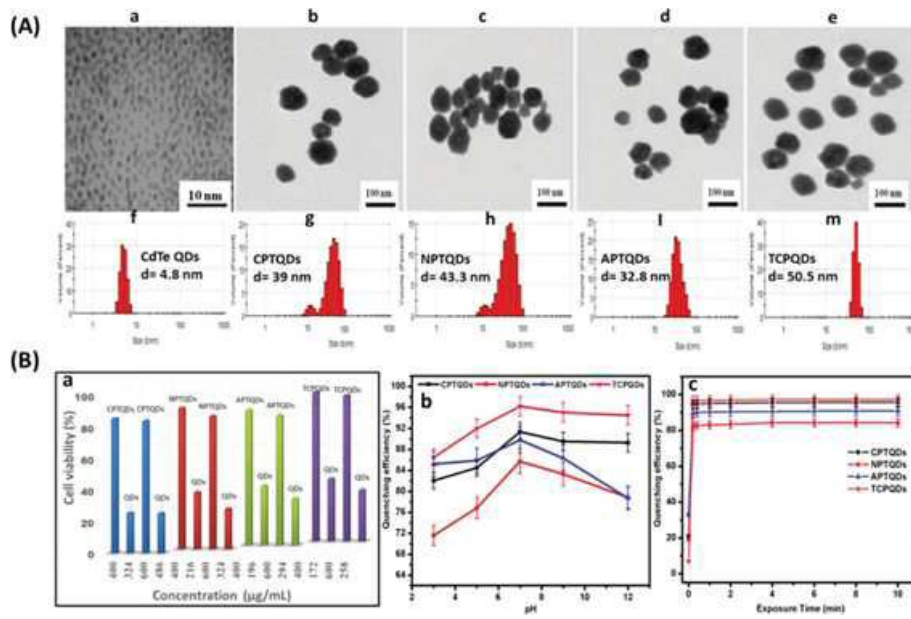
도면1



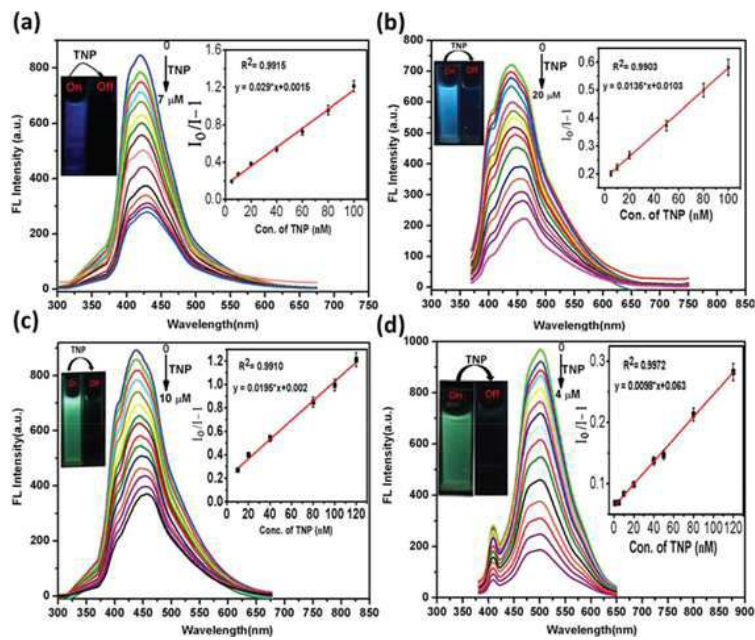
도면2



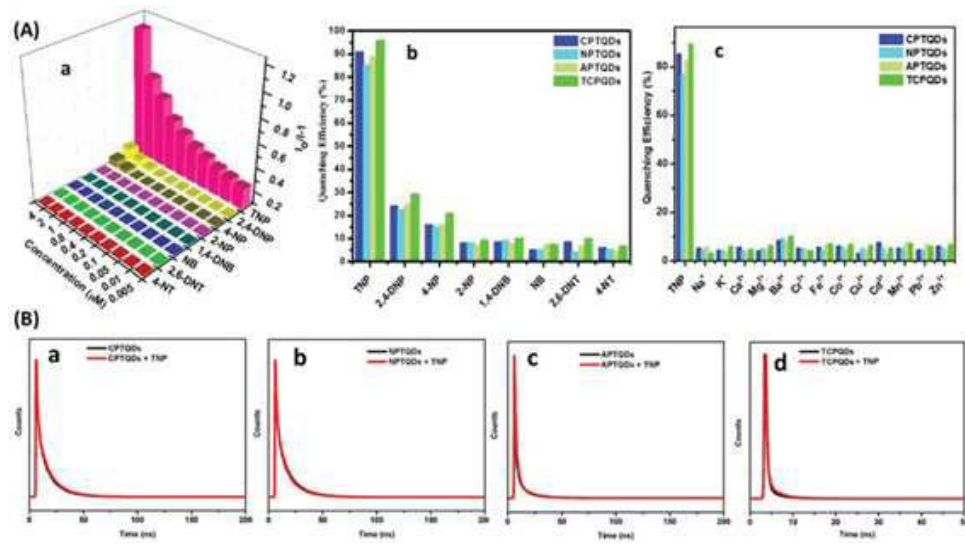
도면3



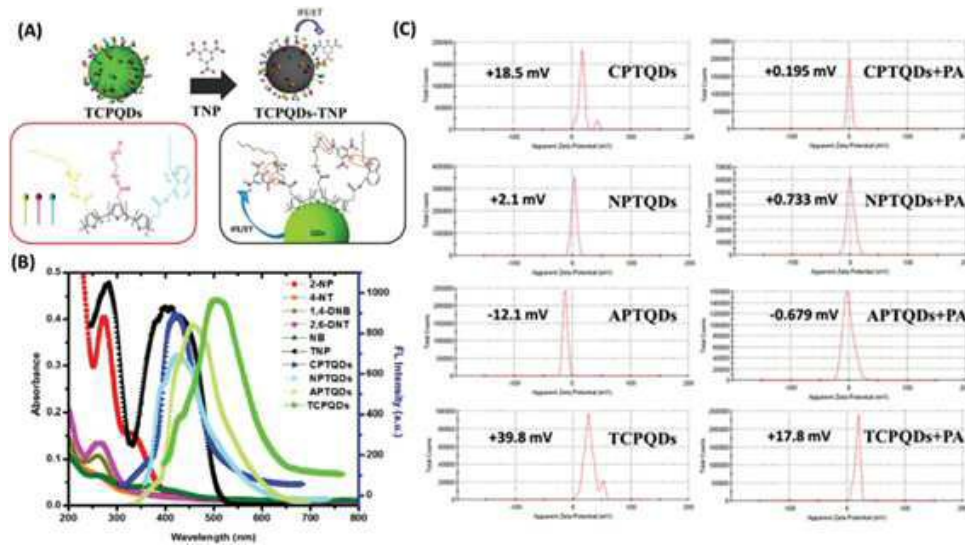
도면4



도면5



도면6



도면7

