

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)(11) 공개번호 10-2024-0166784
(43) 공개일자 2024년11월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 233/61 (2006.01) C08F 238/02 (2006.01)

G01N 21/78 (2006.01) G01N 31/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C07D 233/61 (2013.01)

C08F 238/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0064436

(22) 출원일자 2023년05월18일

심사청구일자 2023년05월18일

(71) 출원인

국립부경대학교 산학협력단

부산광역시 남구 용소로 45, 부경대학교내 (대연동)

(72) 발명자

이송이

부산광역시 해운대구 마린시티2로 33, 101동 2306호 (우동, 해운대두산위브더제니스)

양세아

부산광역시 남구 유엔평화로29번길 54, 405호 (대연동, 엘도라도)

(74) 대리인

특허법인 무한

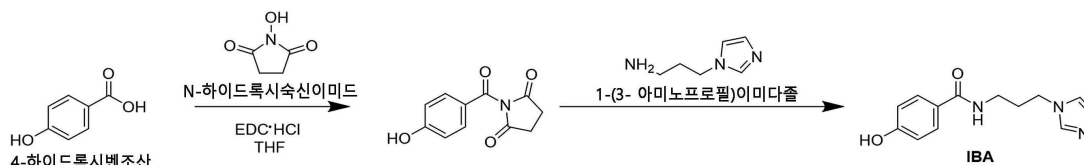
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 은 이온 검출용 단량체 화합물, 은 이온 검출용 중합체 및 은 이온 검출용 비색 센서

(57) 요약

본 발명은, 은 이온 검출용 단량체, 은 이온 검출용 중합체 및 은 이온 검출용 비색 센서에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른 은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물은, 이미다졸 작용기가 도입된 디아세틸렌 단량체를 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

G01N 21/78 (2013.01)

G01N 31/22 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711182865
과제번호	2022R1C1C1007740
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)
연구과제명	광역동/광역치료의 통합적 치료를 위한 원소치환 기반 고효율 유기 감광제 개발 연

구

기 여 율	1/2
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2023.03.01 ~ 2024.02.29

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711172971
과제번호	2022R1A5A8023404
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원
연구과제명	스마트집 기반 액티브 시니어 헬스케어 중개연구 센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	부경대학교 산학협력단
연구기간	2022.06.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

이미다졸 작용기가 도입된 디아세틸렌 단량체를 포함하는, 은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 이미다졸은,

벤즈이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1-(트리메틸실릴)-이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1-(3-아미노프로필)-이미다졸, N-(2-하이드록시프로필)이미다졸, N-(2-하이드록시에틸) 이미다졸, 2-알킬이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-운데실이미다졸 및 3-페닐이미다졸로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 디아세틸렌 단량체는,

10,12-펜타코사다이이노익산(10,12-pentacosadiynoic acid; PCDA), 5,7-펜타코사다이이노익산(5,7-pentacosadiynoic acid), 10,12-트리코사다이이노익산(10,12-tricosadiynoic acid; TCDA), 8,10-헤네이코사다이이노익산(8,10-heneicosadiynoic acid; HCDA), 헵타데카다이이노익산(heptadecadiynoic acid; HDDA) 및 에이코사다이이노익산(eicosadiynoic acid; ECDA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,

은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물.

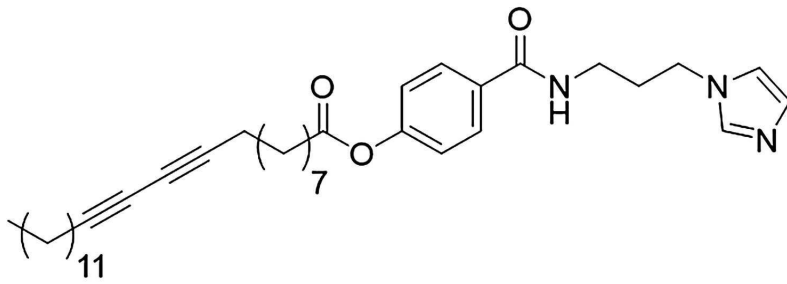
청구항 4

제1항에 있어서,

상기 은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인,

은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물:

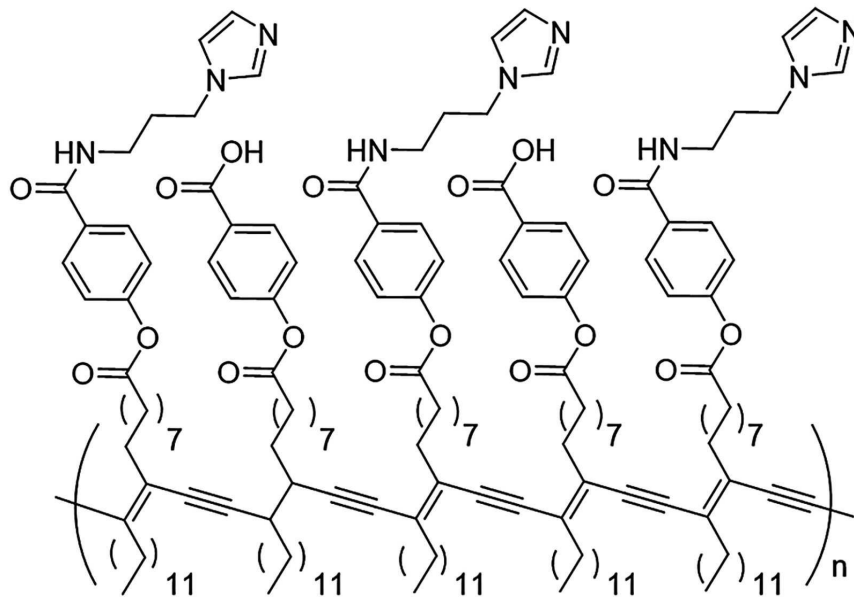
[화학식 1]



청구항 5

하기 화학식 2로 표시되는, 은 이온(Ag^+) 검출용 중합체:

[화학식 2]



(상기 화학식 2에서, n 은 1 내지 20의 정수임).

청구항 6

은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물을 준비하는 단계; 및

상기 은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물에 자외선을 조사하여 중합체를 합성하는 단계;

를 포함하는,

은 이온(Ag^+) 검출용 중합체의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 중합체를 합성하는 단계는,
200 nm 내지 300 nm 범위의 자외선 파장을 조사하는 것인,
은 이온(Ag^+) 검출용 중합체의 제조방법.

청구항 8

제5항의 은 이온(Ag^+) 검출용 중합체를 포함하는,
은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서.

청구항 9

제8항에 있어서,
상기 은 이온(Ag^+) 검출이 Ag^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 및 Hg^{2+} 중
에서 은 이온(Ag^+)을 선택적으로 검출하는 것인,
은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서.

청구항 10

제8항에 있어서,
상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서는 검출 시료 내 은 이온(Ag^+)이 존재할 때 변색으로 감지하는 것인,
은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서.

청구항 11

제8항에 있어서,
상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서는,
20 °C 내지 50 °C에서 은 이온(Ag^+)을 검출하는 것인,
은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서.

청구항 12

제8항에 있어서,
상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 은 이온(Ag^+) 검출 pH는 2 내지 11인 것인,
은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서.

청구항 13

제8항에 있어서,

상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 흡광도비는, 1 내지 3이고,

상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 비색 반응도(Colorimetric response, CR%)는 0.1 CR% 내지 25 CR%인 것

인,

은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서.

청구항 14

제8항에 있어서,

상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 색상은 청색 계열이고,

은 이온(Ag^+) 첨가 시 보라색 계열로 색상이 변화되는 것인,

은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서.

청구항 15

제8항에 있어서,

상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 색 방출 파장은 450 nm 내지 600 nm이고,

상기 비색 센서의 은 이온(Ag^+) 검출시 색 방출 파장은 600 내지 680 nm인 것인,

은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서.

청구항 16

제8항에 있어서,

상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 은 이온(Ag^+) 검출 가능 농도는 0.1 mM 이상인 것인,

은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물, 은 이온 검출용 중합체 및 은 이온 검출용 비색 센서에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 최근 몇 년 동안 중금속으로 인한 오염은 전 세계적으로 주요 관심사가 되었으며 자연 환경과 인간의 건강에 심각한 위협이 되고 있다. 이러한 금속 중 은과 그 이온 형태는 뛰어난 물리적 특성으로 인해 산업 및 일상 생활에서 광범위하게 사용된다. 그러나, 산업 공정에서 발생하는 은 이온(Ag^+) 폐기물의 배출은 토양, 수질 및 식

품을 오염시켜 심각한 환경 및 건강 문제를 일으킬 수 있다.

[0004] 은 이온(Ag^+)은 박테리아, 조류, 플랑크톤 등 다양한 유기체에 매우 독성이 강하며 인체에 들어가면 신경과 내장에 광범위한 손상을 줄 수 있다. 따라서, 미량의 은 이온(Ag^+)을 검출하는 효율적인 방법을 개발하는 것은 환경 보호와 인간 건강에 매우 중요하다.

[0005] AAS, ICP-AES, ICP-MS, ISE 등 여러 가지 분석 방법이 은 이온(Ag^+) 검출에 사용되었지만 제한된 감도, 고가의 장비, 많은 시간이 소요되는 분석 및 숙련된 작업자와 같은 한계가 있다.

[0006] 전술한 배경기술은 발명자가 본 발명의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 은 이온(Ag^+)과 선택적으로 민감하게 반응하고, 비용 효율적이고 편리하며 수행하기 쉽고 전문적인 조작 없이 육안으로 해석할 수 있는 은 이온 검출용 단량체 화합물, 은 이온 검출용 중합체 및 은 이온 검출용 비색 센서를 제공하는 것이다.

[0009] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

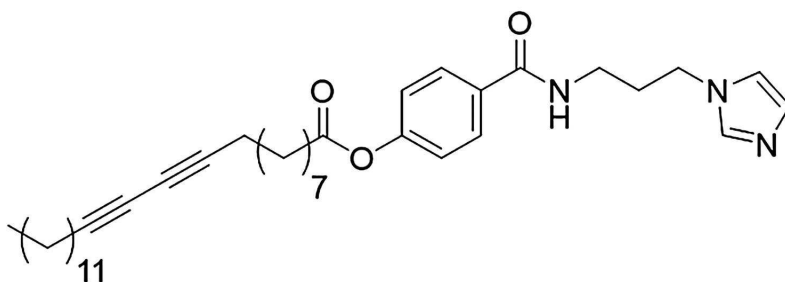
[0011] 본 발명의 일 실시예에 따른 은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물은, 이미다졸 작용기가 도입된 디아세틸렌 단량체를 포함한다.

[0012] 일 실시형태에 있어서, 상기 이미다졸은, 벤즈이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1-(트리메틸실릴)-이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1-(3-아미노프로필)-이미다졸, N-(2-하이드록시프로필)이미다졸, N-(2-하이드록시에틸) 이미다졸, 2-알킬이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-운데실이미다졸 및 3-페닐이미다졸로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0013] 일 실시형태에 있어서, 상기 디아세틸렌 단량체는, 10,12-펜타코사다이이노익산(10,12-pentacosadiynoic acid; PCDA), 5,7-펜타코사다이이노익산(5,7-pentacosadiynoic acid), 10,12-트리코사다이이노익산(10,12-tricosadiynoic acid; TCDA), 8,10-헤네이코사다이이노익산(8,10-heneicosadiynoic acid; HCDA), 헵타데카다이이노익산(heptadecadiynoic acid; HDDA) 및 에이코사다이이노익산(eicosadiynoic acid; ECDA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0014] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다:

[0015] [화학식 1]



[0016]

- [0031] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 색 방출 파장은 450 nm 내지 600 nm이고, 상기 비색 센서의 은 이온(Ag^+) 검출 시 색 방출 파장은 600 내지 680 nm인 것일 수 있다.
- [0032] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 은 이온(Ag^+) 검출 가능 농도는 0.1 mM 이상인 것일 수 있다.
- [0033] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 은 이온(Ag^+) 검출 시간은 20 분 이내인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0035] 본 발명의 일 실시예에 따른 은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물은, 디아세틸렌 단량체 화합물에 이미다졸(imidazole) 작용기를 도입하여 금속 이온의 배위를 통한 색상전이를 유도하는 것일 수 있다.
- [0036] 본 발명의 일 실시예에 따른 은 이온(Ag^+) 검출용 중합체는 은 이온을 감지하는 순수 유기물질이며, 광학적 변화는 육안으로 그리고 흡수 및 제타 전위(zeta potential) 분석을 통해 쉽게 감지할 수 있다. 또한, 이러한 폴리머의 광학적 반응은 바이러스, 세포, 단백질/펩티드, DNA, 호르몬, 탄수화물, 금속 이온 및 계면활성제를 포함한 생물학적, 화학적 및 환경적으로 중요한 표적 분자의 검출을 위한 플랫폼에서 바이오센서와 화학센서로 활용 가능하다.
- [0037] 본 발명의 일 실시예에 따른 은 이온(Ag^+) 검출용 비색센서는, 은 이온(Ag^+) 성분 에 대한 선택성, 민감성 및 정량성이 우수하여, 환경 시료, 법과학 검체, 음료수, 의약품, 화학물질 취급 산업현장 등에서 비색 센서를 통한 신속한 검출과 실시간 측정과 지속적 관리를 가능하게 할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 N-(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-4-하이드록시벤즈아미드(IBA)의 합성 반응식이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 4-((3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)카르바모일)페닐 펜타코사-10,12-디이노에이트(PCDA-IBA)의 합성 반응식이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 1:9 비율의 PCDA-IBA 및 PCDA의 자가 조립 및 중합화 반응식이다.
- 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 은 이온 검출에 의한 PDA 비색 전이의 개략도이다.
- 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 PDA-IBA 비색 센서 용액(400 μM)에 다양한 금속 이온 (1 μM , 2.5 eq)이 존재하는 경우 비색 반응 사진이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 PDA-IBA 비색 센서 용액(400 μM)에 다양한 양의 은 이온(Ag^+) (0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 및 2.5 eq)이 존재하는 경우 비색 반응 사진이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 PDA-IBA 비색 센서 용액(100 μM) 중 다양한 양의 은 이온(Ag^+)이 존재할 때 UV-Vis 스펙트럼이다.
- 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 다양한 농도의 은 이온(Ag^+) 존재 시 PDA-IBA(100 mM)의 정량적 비색 반응(CR %)을 나타낸 도면이다.
- 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 은 이온(Ag^+)을 포함하는 PDA-IBA(100 μM)의 제타 전위를 나타낸 그래프이다.
- 도 10는 본 발명의 실시예에 따른 CD_3OD 에 Ag^+ (AgClO_4)의 첨가에 따라 PCDA-IBA (2 mM)의 부분 ^1H NMR(400MHz) 스펙트럼이다.

도 11은 본 발명의 실시예에 따른 다양한 은 이온(20 μ L)에 노출된 PCDA-IBA (2 mM, 50 μ L)로 코팅된 필터의 스캔 사진이다.

도 12는 본 발명의 실시예에 따른 IBA의 ^1H NMR(400 MHz, CD_3OD) 스펙트럼이다.

도 13은 본 발명의 실시예에 따른 PCDA-IBA의 ^1H NMR(400MHz, $\text{DMSO}-d_6$) 스펙트럼이다.

도 14는 본 발명의 실시예에 따른 PCDA-IBA의 ^{13}C NMR(400MHz, CDCl_3) 스펙트럼이다.

도 15는 본 발명의 실시예에 따른 PCDA-IBA의 ESI HRMS 분석 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.
- [0041] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 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.
- [0042] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0044] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.
- [0045] 또한, 실시 예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다.
- [0046] 어느 하나의 실시 예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.
- [0048] 이하, 본 발명의 은 이온 검출용 단량체, 은 이온 검출용 중합체 및 은 이온 검출용 비색 센서에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.
- [0050] 본 발명의 일 실시예에 따른 은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물은, 이미다졸 작용기가 도입된 디아세틸렌 단량체를 포함한다.
- [0051] 본 발명에서는 이미다졸 유도체를 관능기로 도입하여 은이온에 대한 선택성이 우수한 화학센서의 설계 및 합성을 제시한다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따른 은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물은, 디아세틸렌 단량체 화합물에 이미다졸

(imidazole) 작용기를 도입하여 금속 이온의 배위를 통한 색상전이를 유도하는 것일 수 있다.

[0053] 은 이온(Ag^+)은 +1 및 +2의 두 가지 원자가 상태로 존재할 수 있지만 +1 상태는 채워진 d^{10} 전자 구성으로 인해 수용액에서 더 안정적이고 널리 퍼져 있으며 대칭 및 교환 에너지를 통해 추가적인 안정성을 부여한다. Ag^0/Ag^+ 및 $\text{Ag}^+/\text{Ag}^{2+}$ 시스템의 전기화학적 전위는 각각 -0.7993 V 및 -1.989 V 이다. 특히, 은 이온(Ag^+)은 $+0.7993 \text{ V}$ 의 높은 표준 환원 전위에서 알 수 있듯이 금속성 은으로 환원되는 경향이 강하다. 은 이온의 고유한 특성을 활용하여 은 이온을 환원시킬 수 있는 폴리디아세틸렌(polydiacetylenes; PDA) 분자의 헤드 그룹에 특정 기능을 도입하여 은 이온의 존재를 감지할 수 있다. 본 발명에서는 이 접근 방식은 은 이온 환원 원리를 기반으로 하며 이러한 이온을 감지하기 위한 강력한 도구를 제공한다.

[0054] PDA는 교대 $\text{C}=\text{C}$ 및 $\text{C}\equiv\text{C}$ 결합을 갖는 폴리머 백본을 생성하기 위해 디아세틸렌 모노머의 자가 조립 및 후속 UV 또는 γ 광 조사를 통해 제조된다. 성공적인 중합을 위해서는 디아세틸렌 단위의 최적 패킹 방향이 필요하며, 그 결과 열적 및 기계적 안정성이 향상된다. PDA는 광범위하게 비편재화된 π -전자 네트워크(delocalized π -electron networks)와 백본을 따라 구조적 제한으로 인해 고유한 광학 기능을 나타내며 $\sim 640 \text{ nm}$ 에서 흡수 피크가 강렬한 청색으로 나타난다. 외부 자극과 상호 작용하면 피크가 $\sim 540 \text{ nm}$ 로 이동하고 육안으로 감지할 수 있는 적색(보라색) 색상을 나타낸다. 폴리머 사슬의 전반적인 형태는 측쇄와 작용기 사이의 상호작용에 의해 영향을 받으며, 이는 측쇄의 완전한 토폴로지 구조를 조정하여 조작할 수 있어 주변 환경에서 자극을 감지할 수 있다.

[0055] 금속 이온 화학 센서는 일반적으로 킬레이트화를 통해 특정 금속 이온에 선택적으로 결합하는 적절한 이온 운반체 그룹을 통합하여 설계된다. 이미다졸은 π -공액 발색단을 갖고 두 개의 질소 원자를 포함하는 헤테로사이클릭 화합물의 한 유형이다. 이미다졸 백본은 $\text{C}=\text{N}$ 그룹 외에도 다양한 기능 그룹으로 변형될 수 있으므로 새로운 화학 센서를 구성하는 데 유용한 빌딩 블록이 된다. 질소 공여 원자의 존재는 또한 이미다졸 유도체가 금속 이온과 다른 이미다졸 유도체 모두를 검출하는 데 사용될 수 있게 한다.

[0056] 일 실시형태에 있어서, 상기 이미다졸은, 벤즈이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1-(트리메틸실릴)-이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1-(3-아미노프로필)-이미다졸, N-(2-하이드록시프로필)이미다졸, N-(2-하이드록시에틸) 이미다졸, 2-알킬이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-운데실이미다졸 및 3-페닐이미다졸로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

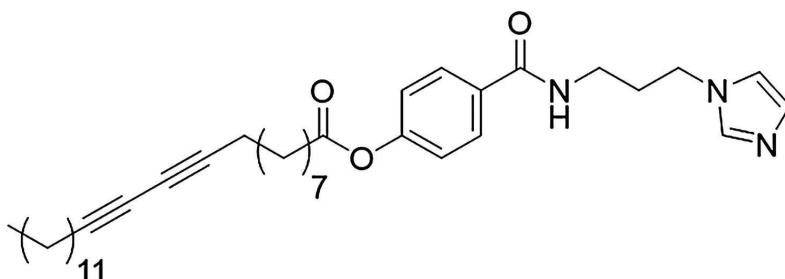
[0057] 바람직하게는, 상기 이미다졸은, 1-(3-아미노프로필)-이미다졸로부터 도입된 것일 수 있다.

[0058] 일 실시형태에 있어서, 상기 디아세틸렌 단량체는, 10,12-펜타코사다이이노익산(10,12-pentacosadiynoic acid; PCDA), 5,7-펜타코사다이이노익산(5,7-pentacosadiynoic acid), 10,12-트리코사다이이노익산(10,12-tricosadiynoic acid; TCDA), 8,10-헥세코사다이이노익산(8,10-heneicosadiynoic acid; HCDA), 헵타데카다이이노익산(heptadecadiynoic acid; HDDA) 및 에이코사다이이노익산(eicosadiynoic acid; ECDA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0059] 바람직하게는, 상기 디아세틸렌 단량체는, 10,12-펜타코사다이이노익산(10,12-pentacosadiynoic acid; PCDA)인 것일 수 있다.

[0060] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다:

[0061] [화학식 1]



[0062]

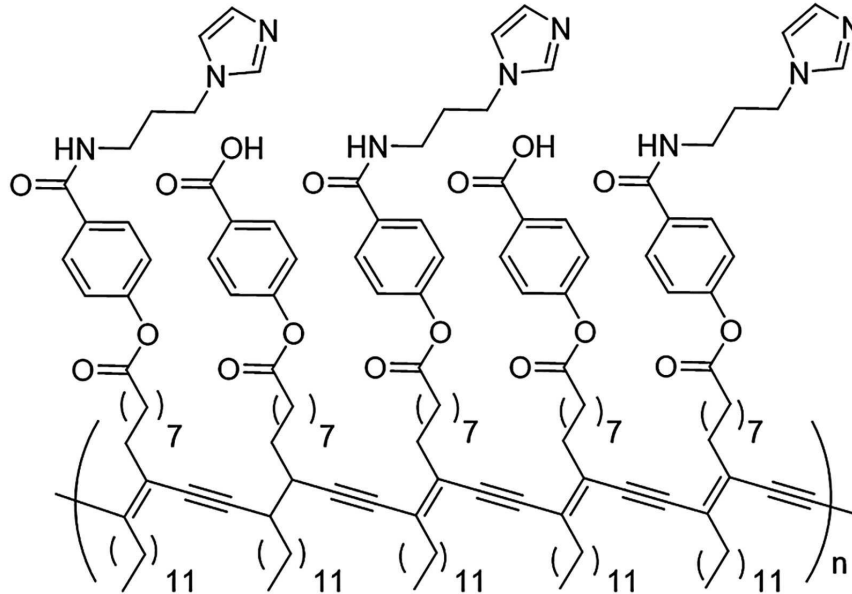
- [0063] 상기 화학식 1은, N-(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-4-히드록시벤즈아미드(N-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-4-hydroxybenzamide; IBA) 및 10,12-펜타코사다이이노익산(10,12-pentacosadiynoic acid; PCDA)의 합성으로부터 제조된 4-((3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)카르바모일)페닐 펜타코사-10,12-다이노에이트(4-((3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)carbamoyl)phenyl pentacosa-10,12-diyanoate; PCDA-IBA)인 것일 수 있다.
- [0065] 상기 PCDA-IBA의 제조방법은 IBA를 합성하는 단계; 및 PCDA-IBA를 합성하는 단계;를 포함한다.
- [0066] 상기 IBA를 합성하는 단계는, N-하이드록시숙신이미드(N-hydroxysuccinimide; NHS) 및 N-(3-디메틸 아미노프로필)-N'-에틸카르보이미드 하이드로클로라이드(N-(3-dimethyl aminopropyl)-N'-ethylcarboiimide hydrochloride)를 4-하이드록시벤조산(4-hydroxybenzoic acid)을 함유하는 제1 용매에 첨가하여 반응 용액을 형성하는 단계; 상기 반응 용액 중 용매를 증발시킨 후, 에틸 아세테이트(ethyl acetate) 및 중탄산나트륨(sodium bicarbonate)으로 잔류물을 추출하는 단계; 상기 잔류물 중 유기층을 수분 흡수제로 건조하고 증발시키는 단계; 이미다졸을 제1 용매 중 NHS-활성화된 하이드록시벤조산(NHS-activated hydroxybenzoic acid)의 용액에 첨가하는 단계; 및 생성된 혼합물을 중 용매를 증발시킨 후, 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피를 수행하여 정제하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0067] 상기 제1 용매는, 예를 들어, 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF), 디클로로메탄(dichloromethane; DCM), N-메틸-2-피롤리돈(N-methyl-2-pyrrolidone; NMP) 및 m-크레졸로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0068] 바람직하게는, 상기 제1 용매는 THF 또는 DCM인 것일 수 있다.
- [0069] 상기 수분 흡수제는, 실리카 겔, 제올라이트, CaO, BaO, MgSO₄, Mg(ClO₄)₂, MgO, P₂O₅, Al₂O₃, CaH₂, NaH, LiAlH₄, CaSO₄, Na₂SO₄, CaCO₃, K₂CO₃, CaCl₂, 4A 및 3A 분자체, Ba(ClO₄)₂, 가교결합된 폴리(아크릴산) 및 폴리(아크릴 산)으로 이루어지는 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0070] 바람직하게는, 상기 수분 흡수제는, MgSO₄인 것일 수 있다.
- [0071] 상기 이미다졸은, 예를 들어, 벤즈이미다졸, 1-메틸이미다졸, 1-(트리메틸실릴)-이미다졸, 1,2-디메틸이미다졸, 1-(3-아미노프로필)-이미다졸, N-(2-하이드록시프로필)이미다졸, N-(2-하이드록시에틸) 이미다졸, 2-알킬이미다졸, 2-에틸이미다졸, 2-에틸-4-메틸이미다졸, 2-페닐이미다졸, 2-운데실이미다졸 및 3-페닐 이미다졸로 이루어진 군에서 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0072] 바람직하게는, 상기 이미다졸은, 1-(3-아미노프로필)-이미다졸인 것일 수 있다.
- [0073] 상기 PCDA-IBA를 합성하는 단계는, 상온에서 N₂ 하에서 디아세틸렌 단량체를 함유하는 제2 용매에 옥살릴 클로라이드(Oxaly chloride)를 적가하는 단계; 상기 용액에 제2 용매를 첨가하고 생성된 혼합물을 감압 농축하여 PCDA-Cl을 얻는 단계; 상기 PCDA-Cl을 CH₃CN에 용해시켜 정제하는 단계; 상기 정제한 것을 N-(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-4-하이드록시벤즈아미드(N-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-4-hydroxybenzamide; IBA) 및 트리에틸 아민을 함유하는 THF 용액에 첨가하는 반응 혼합물을 형성하는 단계; 및 상기 반응 혼합물을 N₂ 하에 65 °C에서 밤새 교반하고, 증발 후, 조 생성물(crude product)을 제2 용매에 용해시키고 물로 3회 추출하고, 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피를 통해 정제하는 단계;를 포함하는 것일 수 있다.
- [0074] 상기 디아세틸렌 단량체는, 예를 들어, 10,12-펜타코사다이이노익산(10,12-pentacosadiynoic acid; PCDA), 5,7-펜타코사다이이노익산(5,7-pentacosadiynoic acid), 10,12-트리코사다이이노익산(10,12-tricosadiynoic acid; TCDA), 8,10-헤네이코사다이이노익산(8,10-heneicosadiynoic acid; HCDA), 헵타데카다이이노익산(heptadecadiynoic acid; HDDA) 및 에이코사다이이노익산(eicosadiynoic acid; ECDA)로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.
- [0075] 바람직하게는, 상기 디아세틸렌 단량체는 10,12-펜타코사다이이노익산(10,12-pentacosadiynoic acid; PCDA)인 것일 수 있다.
- [0076] 상기 제2 용매는, 디클로로메탄(dichloromethane; DCM), 디클로로에탄(dichloroethane; DCE), 디메틸포름아마이드(dimethyl formamide; DMF), 아세토니트릴(acetonitrile; ACN) 및 클로로포름으로 이루어진 군으로부터 선택

택되는 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0077] 바람직하게는, 상기 제2 용매는, 디클로로메탄인 것일 수 있다.

[0079] 본 발명의 다른 실시예에 따른 은 이온(Ag^+) 검출용 중합체는, 하기 화학식 2로 표시된다:

[0080] [화학식 2]



[0081]

(상기 화학식 2에서, n은 1 내지 20의 정수임).

[0083] 상기 화학식 2는 PCDA-IBA가 자외선 조사에 의해 폴리디아세틸렌(PDA)-N-(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-4-하이드록시벤즈아미드(Polydiacetylene - N-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-4-hydroxybenzamide; PDA-IBA)로 중합화된 것일 수 있다.

[0084] 본 발명의 일 실시예에 따른 은 이온(Ag^+) 검출용 중합체 PDA-IBA는 은 이온을 감지하는 순수 유기물질이며, 광학적 변화는 육안으로 그리고 흡수 및 제타 전위(zeta potential) 분석을 통해 쉽게 감지할 수 있다. 또한, 이러한 폴리머의 광학적 반응은 바이러스, 세포, 단백질/펩티드, DNA, 호르몬, 탄수화물, 금속 이온 및 계면활성제를 포함한 생물학적, 화학적 및 환경적으로 중요한 표적 분자의 검출을 위한 플랫폼에서 바이오센서와 화학센서로 활용 가능하다.

[0086] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 은 이온(Ag^+) 검출용 중합체의 제조방법은, 은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물을 준비하는 단계; 및 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 단량체 화합물에 자외선을 조사하여 중합체를 합성하는 단계;를 포함한다.

[0087] 일 실시형태에 있어서, 상기 중합체를 합성하는 단계는, 200 nm 내지 300 nm; 200 nm 내지 280 nm; 200 nm 내지 260 nm; 200 nm 내지 240 nm; 200 nm 내지 220 nm; 220 nm 내지 300 nm; 220 nm 내지 280 nm; 220 nm 내지 260 nm; 220 nm 내지 240 nm; 250 nm 내지 300 nm; 250 nm 내지 280 nm; 250 nm 내지 260 nm; 또는 280 nm 내지 300 nm; 범위의 자외선 파장을 조사하는 것일 수 있다.

[0088] 일 실시형태에 있어서, 상기 중합체를 합성하는 단계는, 0.1 mW/cm² 내지 5 mW/cm²; 0.1 mW/cm² 내지 3 mW/cm²; 0.1 mW/cm² 내지 1 mW/cm²; 0.5 mW/cm² 내지 5 mW/cm²; 0.5 mW/cm² 내지 3 mW/cm²; 0.5 mW/cm² 내지 1 mW/cm²; 0.8 mW/cm² 내지 5 mW/cm²; 0.8 mW/cm² 내지 3 mW/cm²; 0.8 mW/cm² 내지 1 mW/cm²; 1 mW/cm² 내지 5 mW/cm²; 1 mW/cm²

내지 3 mW/cm^2 ; 3 mW/cm^2 내지 5 mW/cm^2 ; 빛에 1 초 내지 10 분 동안 조사하는 것일 수 있다.

[0089] 바람직하게는, 1 mW/cm^2 빛에 3 분 동안 254 nm 파장으로 조사하는 것일 수 있다.

[0090] 자가 조립된(self-assembled) PCDA 단량체 화합물에 254 nm의 UV 광을 조사하면 청색의 PDA(Polydiacetylene) 중합체가 형성된다.

[0091] PDA로 알려진 공액 중합체(conjugated polymer)는 자극 반응성 비색 및 형광 화학 센서로 연구되고 있다. 디아세틸렌 단량체로부터 자외선 또는 플라즈마 조사에 의해 ene-yne 폴리머 사슬이 교대로 형성되는 1,4-addition 반응을 통해 자가 조립된다. PDA는 비형광 "청색 상(blue phase)"을 나타내며, 이는 열, pH, 금속 양이온, 음이온, 계면활성제, 유기 용매 및 리간드-수용체 상호작용과 같은 다양한 자극에 의해 청색에서 적색으로 형광 이동(shift)을 초래한다. 용액에서 PDA 폴리머 골격을 따라 단단한 π -공액(π -conjugation) 네트워크로 존재하는데 특정 금속 이온을 추가하면 잘 정렬된 백본 구조가 뒤틀려 색상 전환과 함께 최대 흡수 밴드 이동이 발생한다.

[0093] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서는, 본 발명의 일 실시예에 따른 은 이온(Ag^+) 검출용 중합체를 포함한다.

[0094] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서가 Ag^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} 및 Hg^{2+} 중에서 은 이온(Ag^+)을 선택적으로 검출하는 것일 수 있다.

[0095] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서는 검출 시료 내 은 이온(Ag^+)이 존재할 때 변색으로 감지하는 것일 수 있다.

[0096] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서는, 20 °C 내지 50 °C에서 은 이온(Ag^+)을 검출하는 것일 수 있다.

[0097] 바람직하게는 30 °C에서 은 이온(Ag^+)을 검출할 수 있으므로, 검출 시 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서에 별도의 가열 등이 필요하지 않다.

[0098] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 은 이온(Ag^+) 검출 pH는 2 내지 11인 것일 수 있다.

[0099] 따라서, pH 2 내지 pH 11 범위에서는 은 이온(Ag^+)의 농도만을 선택적으로 검출할 수 있다.

[0100] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 흡광도비는, 1 내지 3; 1 내지 2.7; 1 내지 2.5; 1 내지 2.3; 1 내지 2; 1.2 내지 3; 1.2 내지 2.7; 1.2 내지 2.5; 1.2 내지 2.3; 1.2 내지 2; 1.5 내지 3; 1.5 내지 2.7; 1.5 내지 2.5; 1.5 내지 2.3; 1.5 내지 2; 2 내지 3; 2 내지 2.7; 2 내지 2.5; 2 내지 2.3; 2.5 내지 3; 또는 2.5 내지 2.7;인 것일 수 있다.

[0101] 흡광도비가 1 내지 3인 범위에서 가장 명확하게 은 이온(Ag^+)의 농도를 구별해낼 수 있으며, 해당 범위를 벗어나는 경우 은 이온(Ag^+)의 농도 구분이 명확하지 않을 수 있다. 이러한 흡광도비는 본 발명의 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서가 다른 금속 이온에 비해 은 이온(Ag^+)에 대하여 매우 우수한 선택성을 가지는 것을 의미한다.

[0102] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 비색 반응도(Colorimetric response, CR%)는 0.1 CR% 내지 25 CR%; 0.1 CR% 내지 20 CR%; 0.1 CR% 내지 15 CR%; 0.1 CR% 내지 10 CR%; 0.1 CR% 내지 5 CR%; 1 CR% 내지 25 CR%; 1 CR% 내지 20 CR%; 1 CR% 내지 15 CR%; 1 CR% 내지 10 CR%; 1 CR% 내지 5 CR%; 5 CR% 내지 25 CR%; 5 CR% 내지 20 CR%; 5 CR% 내지 15 CR%; 5 CR% 내지 10 CR%; 10 CR% 내지 25 CR%; 10 CR% 내지 20 CR%; 10 CR% 내지 15 CR%; 15 CR% 내지 25 CR%; 15 CR% 내지 20 CR%; 또는 20 CR% 내지 25 CR%;인 것일 수 있다.

[0103] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 색상은 청색 계열이고, 은 이온(Ag^+) 첨가 시 보

라색 계열로 색상이 변화되는 것일 수 있다.

- [0104] 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 색상 변화는 육안으로 측정되거나, 분광광도계 또는 색도계로 정량적으로 측정될 수 있다.
- [0105] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 색 방출 파장은 450 nm 내지 600 nm이고, 상기 비색 센서의 은 이온(Ag^+) 검출 시 색 방출 파장은 600 내지 680 nm인 것일 수 있다.
- [0106] 다른 이온들과 달리 다른 색 방출 파장을 나타내어 선택성 있는 검출이 가능하다.
- [0107] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 은 이온(Ag^+) 검출 가능 농도는 0.1 mM 이상인 것일 수 있다.
- [0108] 따라서, 미세량의 은 이온(Ag^+)을 검출할 수 있다.
- [0109] 일 실시형태에 있어서, 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서의 은 이온(Ag^+) 검출 시간은 20 분 이내; 15 분 이내; 10 분 이내; 또는 5 분 이내;인 것일 수 있다.
- [0110] 비교적 빠른 시간 내에 은 이온(Ag^+) 검출이 가능하므로, 활용 가치가 높다.

[0112] 본 발명의 또 다른 실시예에 따른 구현예에서, 은 이온(Ag^+) 검출 방법은, 전술한 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서에 검출대상 시료를 투입하는 투입 단계; 비색 센서와 검출대상 시료의 반응 및 대기 단계; 및 상기 비색 센서의 색 변화에 의하여 검출대상 시료 내의 은 이온(Ag^+)을 검출하는 감지 단계;를 포함한다.

[0113] 이와 같이 상기 은 이온(Ag^+) 검출용 비색 센서를 이용하여 은 이온(Ag^+) 검출 검출이 굉장히 단순한 방법을 통해 수행될 수 있고, 은 이온(Ag^+)에 대한 선택성과 감도가 매우 높아 육안 및/또는 분광광도계, 또는 색도계만으로도 은 이온(Ag^+)을 용이하게 검출할 수 있다.

[0115] 이하, 하기 실시예 및 비교예를 참조하여 본 발명을 상세하게 설명하기로 한다. 그러나, 본 발명의 기술적 사상이 그에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.

[0117] [실시예]

[0118] 본 발명의 실시예에서는 PDA(Polydiacetylene) 폴리머의 고유한 광학적 및 물리적 특성을 활용하여 간단하고 저렴하며 신속한 분석물 검출을 위한 잠재적인 플랫폼을 제공하였다. 구체적으로, 은 이온에 대한 높은 선택성을 갖는 새로운 PDA인 PCDA-IBA를 성공적으로 합성하여 다양한 환경 및 생물학적 응용 분야에서 은 이온 검출 가능성을 입증했다.

[0120] 재료 및 방법

[0121] 실험에 사용된 재료 및 용매는 Aldrich 및 TCI(Seoul, Korea)를 포함한 상용 공급업체로부터 입수하였으며, 분석 등급의 품질을 사용하였다. 별도의 언급이 없는 한, 재료는 상업적 공급자로부터 얻었으며 추가 정제 없이 사용되었다. 박층 크로마토그래피(thin layer chromatography; TLC)는 Merck 60 F254 플레이트를 사용하여 수행되었다. 플래쉬 크로마토그래피(flash chromatography)는 실리카겔 60 (230-400 메쉬)에서 수행한 후 CDCl_3 , CD_3OD and DMSO-d_6 를 d-용매로 사용하여 Bruker Avance 400MHz NMR 분광계를 사용하여 ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼을 측정했다. 화학적 이동은 ppm으로, 커플링 상수(J)는 Hz로 표현되었다. 질량 스펙트럼은 maXis -HD(Bruker)를 사용하여 얻었다. UV 흡수 분광법 측정은 상온에서 V-730 UV-Visible Spectrophotometer (Jasco, TS Science Co., Ltd., Seoul, South Korea)에서 수행되었습니다. F-7000 Fluorescence Spectrophotometer

(Hitachi High-Tech, Hitachi High-Tech Korea Co., Ltd., Seoul, Korea)를 사용하여 형광 방출 스펙트럼을 얻었다.

[0123] **합성**

[0124] **N-(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-4-하이드록시벤즈아미드(IBA)의 합성**

[0125] 도 1은 본 발명의 실시예에 따른 N-(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-4-하이드록시벤즈아미드(IBA)의 합성 반응식이다.

[0126] 도 1을 참조하면, N-하이드록시숙신이미드(N-hydroxysuccinimide; NHS, 1.4 g, 12 mmol, 1.2 eq) 및 N-(3-디메틸 아미노프로필)-N'-에틸카르보이미드 하이드로클로라이드(N-(3-dimethyl aminopropyl)-N'-ethylcarboiimide hydrochloride, EDC · HCl, 2.3 g, 12 mmol, 1.2 eq)를 4-하이드록시벤조산(4-hydroxybenzoic acid, 1.5 g, 10 mmol, 1 eq)을 함유하는 THF (30 mL) 용액에 첨가하였다. 생성된 용액을 상온에서 N₂ 하에서 밤새 교반하였다. 용매를 증발시킨 후, 잔류물을 에틸 아세테이트(ethyl acetate) 및 중탄산나트륨(sodium bicarbonate)으로 추출하였다. 유기층을 MgSO₄로 건조하고 증발시켰다.

[0127] 그 다음, 1-(3-아미노프로필)이미다졸 (1-(3-Aminopropyl)imidazole, 1.2 mL, 10 mmol, 1eq)을 THF (30 mL) 중의 NHS-활성화된 하이드록시벤조산(NHS-activated hydroxybenzoic acid)의 용액에 첨가하였다. 생성된 혼합물을 65 °C에서 24 시간 동안 교반하였다. 용매를 증발시킨 후, 잔류물을 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(silica gel column chromatography, CH₂Cl₂ : MeOH = 6:1)로 정제하여 IBA를 합성하였다. 수율 90%. ¹H NMR (400 MHz, CD₃OD, δ, ppm): 7.76 (s, 1H), 7.71-7.68 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.20 (s, 1H), 6.99 (s, 1H), 6.84-6.81 (d, J = 8.8 Hz, 2H), 4.13-4.10 (t, J = 7 Hz, 2H), 3.39-3.35 (t, J = 7 Hz, 2H), 2.13-2.06 (q, J = 7 Hz, 2H)

[0129] **4-((3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)카르바모일)페닐 펜타코사-10,12-다이노에이트(PCDA-IBA)의 합성**

[0130] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 4-((3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)카르바모일)페닐 펜타코사-10,12-다이노에이트(PCDA-IBA)의 합성 반응식이다.

[0131] 상온에서 N₂ 하에서 10,12-펜타코사다이노산(10,12-pentacosadiynoic acid; PCDA) (3.3 g, 8.8 mmol)을 함유하는 DCM (30 mL) 용액에 옥살릴 클로라이드(Oxalyl chloride, 3.0 mL, 34.98 mmol)를 적가하였다. 1 시간 동안 교반한 후, 상기 용액에 DMF (0.3 mL)를 첨가하고 생성된 혼합물을 4 시간 동안 교반한 다음, 감압 하에 농축하여 PCDA-Cl을 얻었고, 이를 CH₃CN (20 mL)에 용해시켜 직접 정제하는데 사용하였다. N-(3-(1H-이미다졸-1-일)프로필)-4-하이드록시벤즈아미드(N-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-4-hydroxybenzamide; IBA) (2.229 g, 9 mmol) 및 트리에틸아민 (triethylamine; TEA, 5 mL, 50 mmol)을 함유하는 THF (20 mL) 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 N₂ 하에 65 °C에서 밤새 교반하였다. 증발 후, 조 생성물(crude product)을 DCM에 용해시키고 물로 3회 추출하고, 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(CH₂Cl₂ : EA : MeOH = 17:2:1)를 통해 정제하여, PCDA-IBA를 합성하였다.

¹H NMR (400 MHz, (CD₃)₂SO, δ, ppm): 7.21-7.19 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 7.15 (s, 1H), 6.95 (s, 1H), 6.63-6.61 (d, J = 6.8 Hz, 2H), 6.40 (s, 1H), 4.19-4.16 (t, J = 5.6 Hz, 2H), 3.61-3.58 (d of d, J = 10.0, 5.2 Hz, 2H), 2.96-2.93 (t, J = 6.0 Hz, 2H), 2.70-2.66 (d of d, J = 8.7, 5.4 Hz, 4H), 2.57-2.52 (m, 2H), 2.27-2.21 (m, 2H), 2.09-1.89 (m, 32H), 1.57-1.55 (t, J = 5.4 Hz, 3H). ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 171.90, 167.00, 153.35, 137.04, 131.54, 129.38, 128.35, 121.91, 118.95, 115.62, 77.72, 77.67, 65.35, 65.22, 44.95, 37.47, 29.69, 29.07, 28.40, 22.76, 19.27, 14.21. ESI HRMS m/z = 601.4237 [M+H]⁺, calc. for C₃₈H₅₅N₃O₃ = 601.42

[0133] **PDA 미셀(micelle)의 준비**

- [0134] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 1:9 비율의 PCDA-IBA 및 PCDA의 자가 조립 및 중합화 반응식이다.
- [0135] PDA 미셀은 초음파 처리를 사용하여 형성되었다. 1:9 비율의 PCDA-IBA 및 PCDA의 혼합물을 DCM (20 mL)에 용해시켰다. 혼합물을 교반하고 45 °C에서 질소 가스 스트림으로 가열하였다. 유기 용매를 건조시킨 후, DW(20 mL)를 혼합물에 첨가하였다. 생성된 용액을 80 °C에서 30분 동안 초음파 처리하였다. 생성된 용액을 0.45 μ m 필터를 통해 여과한 후 여액을 4 °C에서 밤새 배양하였다. 용액의 중합은 상온에서 UV 광(254 nm, 1mW/cm²)을 3분 동안 조사하여 수행하였다.
- [0136] UV 중합화에 의해 PDA-IBA 중합체가 제조되었다.
- [0138] **PCDA-IBA 코팅된 필터 제조**
- [0139] 휘발성 용매인 디클로로메탄에 녹인 PCDA-IBA 단량체(0.2 mM, 50 μ L) 용액을 여과지 위에 떨어뜨려 제조를 시작했다. 휘발성 용매를 건조기로 건조시키고, UV 광 (254 nm, 1 mW/cm²)을 1분 동안 조사하여 중합을 유도하였다. 여과지 표면에 균일하게 중합되어 용액 상보다 간단한 조건에서 빠르게 수행되었다. 2 mM, 4 mM, 6 mM, 10 mM의 은 이온 농도를 준비하고, 마이크로피펫을 사용하여 PCDA-IBA 코팅된 필터에 20 μ L를 첨가하였다.
- [0141] **은 이온(Ag⁺) 비색 반응성 실험**
- [0142] 상온에서 실시예에 따라 제조된 PDA-IBA 비색 센서 용액에 16 가지 금속 양이온(1 v N, 2.5 eq) 검출은 Ag⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cr³⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Ag⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ 및 Hg²⁺를 첨가하여 3 분간 반응시키고 색 변화를 관찰하였다.
- [0143] 도 4는 본 발명의 실시예에 따른 은 이온 검출에 의한 PDA 비색 전이의 개략도이다.
- [0144] 도 4를 참조하면, 1가 은 이온(Ag⁺)에 대한 선택적 반응성을 확인할 수 있다.
- [0146] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 PDA-IBA 비색 센서 용액(400 μ M)에 다양한 금속 이온 (1 μ M, 2.5 eq)이 존재하는 경우 비색 반응 사진이다.
- [0147] 도 5에서 은 이온(Ag⁺)이 첨가된 비색센서 용액은, 다른 금속이온이 첨가된 비색센서 용액과 달리, 보라색으로 변하여 확연한 차이를 보였다.
- [0149] **다양한 양의 은 이온(Ag⁺) 비색 반응성 실험**
- [0150] 도 6은 본 발명의 실시예에 따른 PDA-IBA 비색 센서 용액(400 μ M)에 다양한 양의 은 이온(Ag⁺) (0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0 및 2.5 eq)이 존재하는 경우 비색 반응 사진이다.
- [0151] 도 6에서 양의 은 이온(Ag⁺)이 0.5 eq로 존재할 때부터 미세한 보라색으로 변한 것을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 PDA-IBA가 Ag⁺ 이온을 감지하는 비색 센서로서의 잠재력을 가지고 있음을 시사한다.
- [0152] 도 7은 본 발명의 실시예에 따른 PDA-IBA 비색 센서 용액(100 μ M) 중 다양한 양의 은 이온(Ag⁺)이 존재할 때 UV-Vis 스펙트럼이다.
- [0153] 도 7을 참조하면, 프로브는 642 nm에서 흡수 피크를 나타내고, 520 nm에서 은 이온의 농도가 점차 증가함에 따라 흡광도의 증가가 관찰되어 프로브와 은 이온 사이의 상호 작용을 나타낸다.

[0155] 비색 반응(CR%) 값 측정

[0156] 색상 변화 정도를 정량화하기 위해 다음 수학적 식 1에 따라 CR% 값을 계산했다.

[0157] [수학적 식 1]

$$CR = \frac{PB_0 - PB_1}{PB_0} \times 100$$

[0158]

[0159] 여기서, PB_0 는 Ag^+ 가 없을 때 642 nm~520 nm에서의 흡광도 값의 비율이고, PB_1 은 Ag^+ 의 다양한 농도에서 642 nm~520 nm에서의 흡광도 값의 비율을 나타낸다.

[0161] 도 8은 본 발명의 실시예에 따른 다양한 농도의 은 이온(Ag^+) 존재 시 PDA-IBA(100 mM)의 정량적 비색 반응(CR %)을 나타낸 도면이다.

[0162] 도 8을 참조하면, CR %가 Ag^+ 의 농도가 10 μ M에서 300 μ M로 비례적으로 증가했음을 확인할 수 있다.

[0164] PDA-IBA와 은 이온의 상호작용과 산화환원

[0165] PDA-IBA와 은 이온의 상호작용을 조사하기 위해 제타전위와 NMR 연구를 수행하였다. 제타 전위는 콜로이드 표면의 전하를 나타내는 중요한 지표이며 콜로이드 시스템의 안정성을 예측하고 제어하는 데 사용할 수 있다.

[0166] 도 9는 본 발명의 실시예에 따른 은 이온(Ag^+)을 포함하는 PDA-IBA(100 μ M)의 제타 전위를 나타낸 그래프이다.

[0167] 도 9를 참조하면, PDA-IBA와 은이온의 상호작용으로 인해 은 이온은 환원되고 PDA-IBA 미셀의 표면은 상대적으로 산화되어 결과적으로 제타 전위가 높아짐을 확인할 수 있다.

[0169] 또한, PDA-IBA의 이미다졸 부위에 은이온이 포함된 킬레이트가 형성되어 있음을 NMR 연구를 통해 확인할 수 있다.

[0170] 도 10은 본 발명의 실시예에 따른 CD_3OD 에 Ag^+ ($AgClO_4$)의 첨가에 따라 PCDA-IBA (2 mM)의 부분 1H NMR(400MHz) 스펙트럼이고, 하기 표 1은 CD_3OD 중 Ag^+ 를 사용한 PCDA-IBA의 1H -NMR 화학적 이동 값을 나타낸 것이다.

표 1

[0171]

Ag^+	H_a (δ ppm)	H_b (δ ppm)	H_c (δ ppm)	H_d (δ ppm)	H_e (δ ppm)
0 eq	7.845- 7.810	7.712	7.184	7.193- 7.158	6.967
0.1 eq	7.845- 7.810	7.724	7.189	7.193- 7.159	6.973
0.2 eq	7.845- 7.810	7.744	7.208	7.194- 7.158	6.984
0.3 eq	7.845- 7.810	7.761	7.222	7.194- 7.159	6.994
0.5 eq	7.846- 7.811	7.811	7.263	7.195- 7.159	7.023

[0172] 도 10 및 표 1을 참조하면, 은 이온의 증가 농량이 증가함에 따라 H_b , H_c 및 H_e 의 비차폐 이동(deshield shift)이 발생한 것을 확인할 수 있다. 결과적으로 이러한 외부 응력은 PDA-IBA의 골격에 영향을 미쳐 π -공액 사슬

에 왜곡을 일으키고 색상 변화를 초래했다.

[0174] 종이 기반 분석 장치(PDA)의 여과지 코팅용 PCDA-IBA 응용

[0175] 본 연구에서는 PCDA-IBA 모노머를 사용하여 여과지 기반 분석 장치(PDA) 센서 플랫폼을 제작했다. PCDA-IBA 용액을 여과지 표면에 떨어뜨려 건조시킨 후 1분간 UV 조사(254 nm , 1 mW/cm^2)한 후 ene-yne π -공액 PDA 중합을 통해 청색을 얻었다.

[0176] 도 11은 본 발명의 실시예에 따른 다양한 은 이온($20\text{ }\mu\text{L}$)에 노출된 PCDA-IBA (2 mM , $50\text{ }\mu\text{L}$)로 코팅된 필터의 스캔 사진이다.

[0177] 도 11을 참조하면, 코팅된 필터에 은 이온 당량($0, 1, 2, 3, 5\text{ eq}$, $20\text{ }\mu\text{L}$)을 증가시키면 색상이 청색에서 보라색으로 빠르게 변하고 은 이온 농도가 높을수록 강도가 더 두드러진다. 결과는 필터에 PDA-IBA를 사용하면 균일한 코팅이 가능하여 민감한 시각적 감지를 위한 비용 효율적이고 효율적인 교체 PDA 센서 플랫폼을 제공한다 는 것을 보여준다.

[0179] 도 12는 본 발명의 실시예에 따른 IBA의 ^1H NMR(400 MHz , CD_3OD) 스펙트럼이다.

[0180] 도 12를 참조하면, IBA의 구조를 확인할 수 있다.

[0182] 도 13은 본 발명의 실시예에 따른 PCDA-IBA의 ^1H NMR(400 MHz , $\text{DMSO}-d_6$) 스펙트럼이다.

[0183] 도 13을 참조하면, PCDA-IBA구조를 확인할 수 있다.

[0185] 도 14는 본 발명의 실시예에 따른 PCDA-IBA의 ^{13}C NMR(400 MHz , CDCl_3) 스펙트럼이다.

[0186] 도 14를 참조하면, PCDA-IBA구조를 확인할 수 있다.

[0188] 도 15는 본 발명의 실시예에 따른 PCDA-IBA의 ESI HRMS 분석 결과이다.

[0189] 도 15를 참조하면, PCDA-IBA 분자량을 확인할 수 있다.

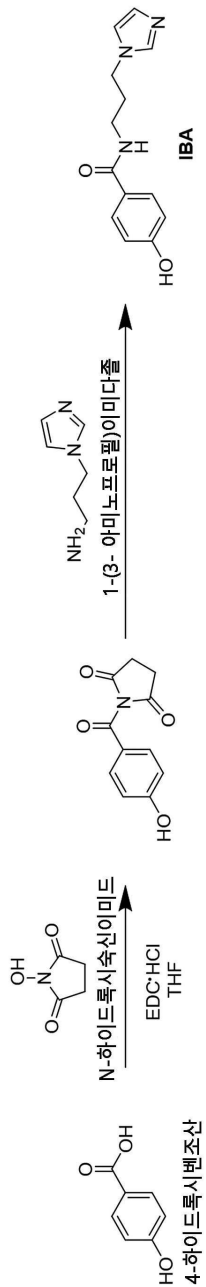
[0191] 본 발명의 실시예에서는 10,12-pentacosadiynoic acid와 N-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-4-hydroxybenzamide의 공중합체인 PCDA-IBA를 합성에 성공하였다. PCDA-IBA 모노머와 PCDA의 비율은 1:9이다. PDA-IBA 공중합체가 Ag^+ 이온과 선택적으로 반응하여 청색에서 보라색으로 뚜렷한 색상 변화와 제타 전위의 증가를 가져올 수 있음을 입증했다. PCDA-IBA와 Ag^+ 사이의 상호작용은 NMR 분석에 의해 확인되었다. 또한, PDA-IBA 공중합체가 종이 디바이스에 접목될 수 있고, 은 이온 검출을 위한 편리한 비색 센서로 사용될 수 있음을 보여주었다. 전반적으로, 본 발명의 실시예에서의 결과는 PCDA-IBA 공중합체가 은 이온에 대한 민감하고 선택적인 센서 개발에 잠재적인 응용이 있음을 시사한다.

[0193] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

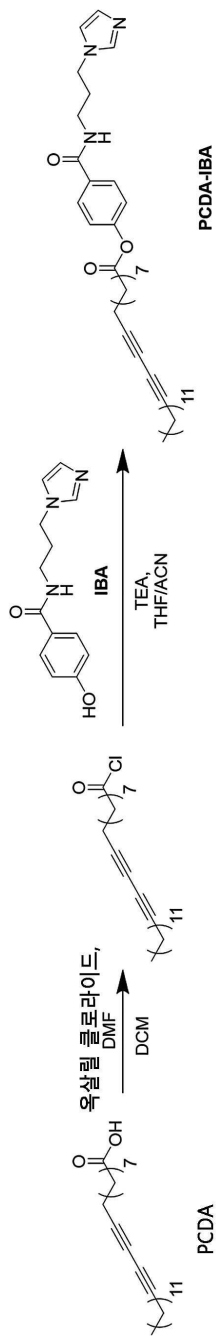
[0194] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

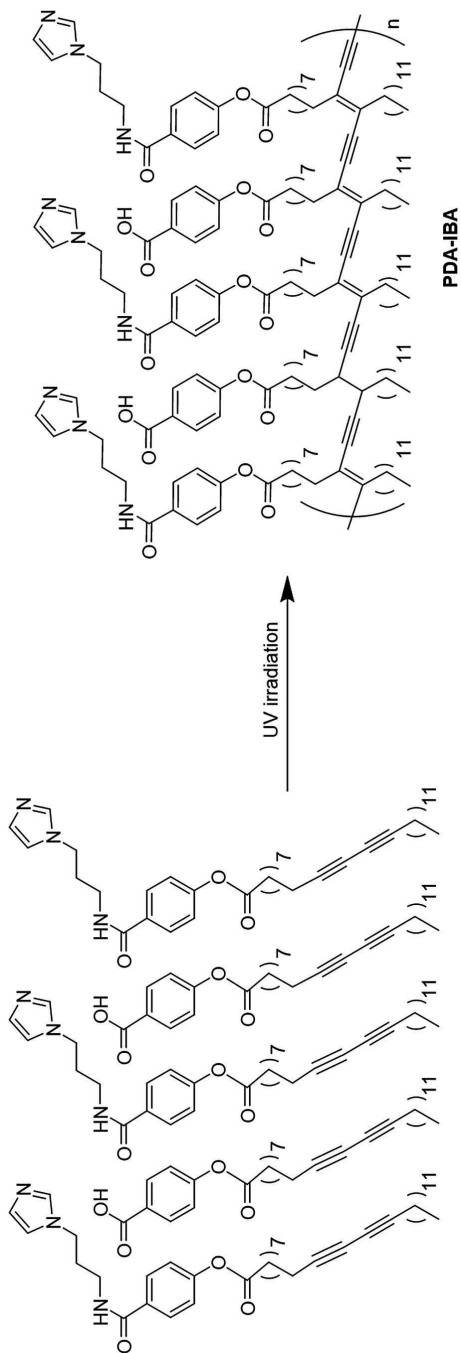
도면1



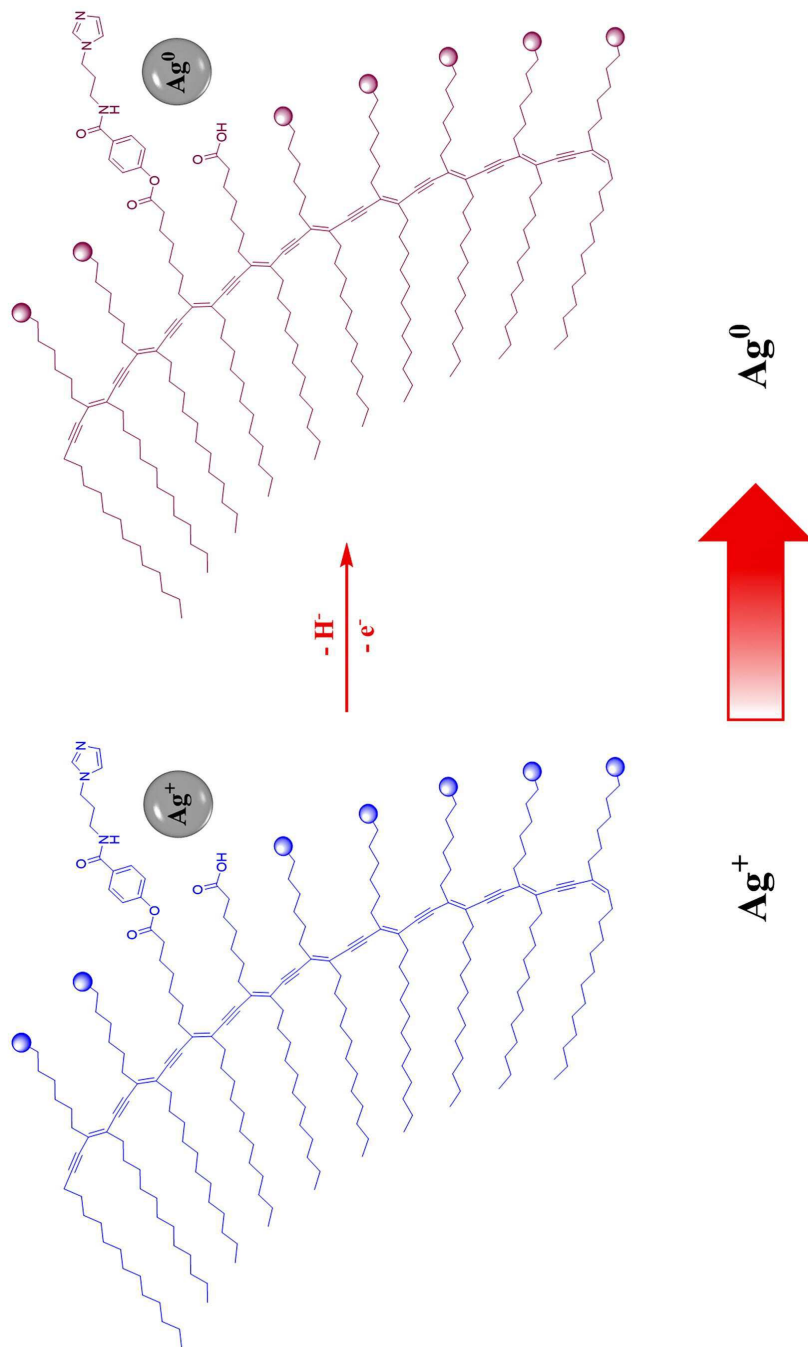
도면2



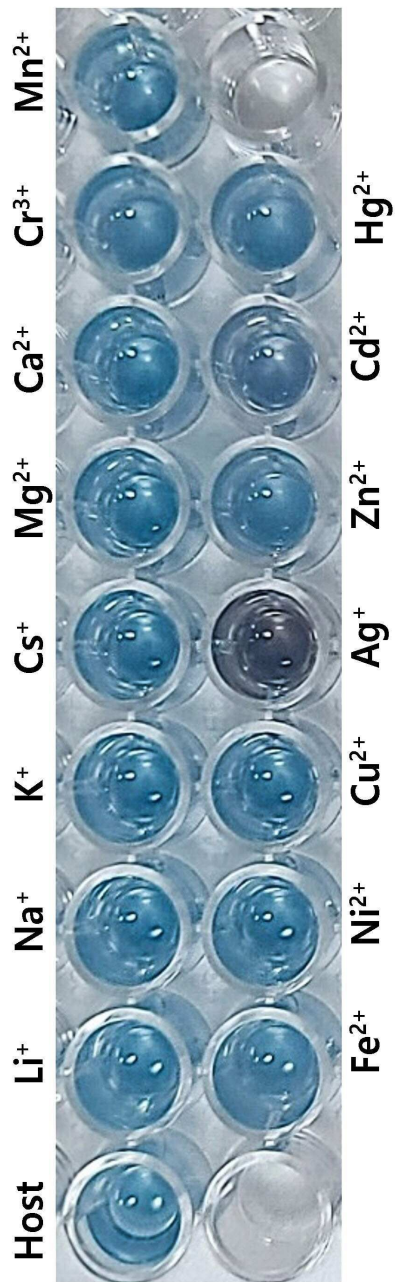
도면3



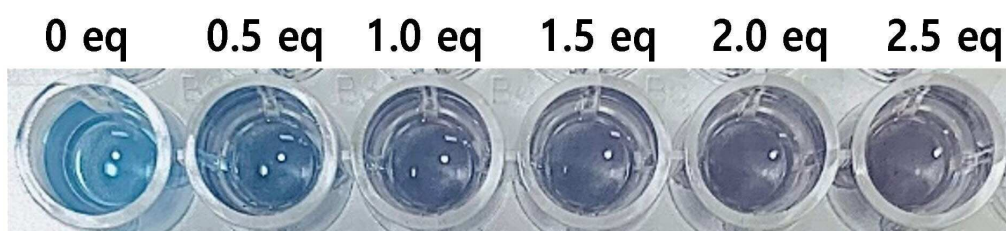
도면4



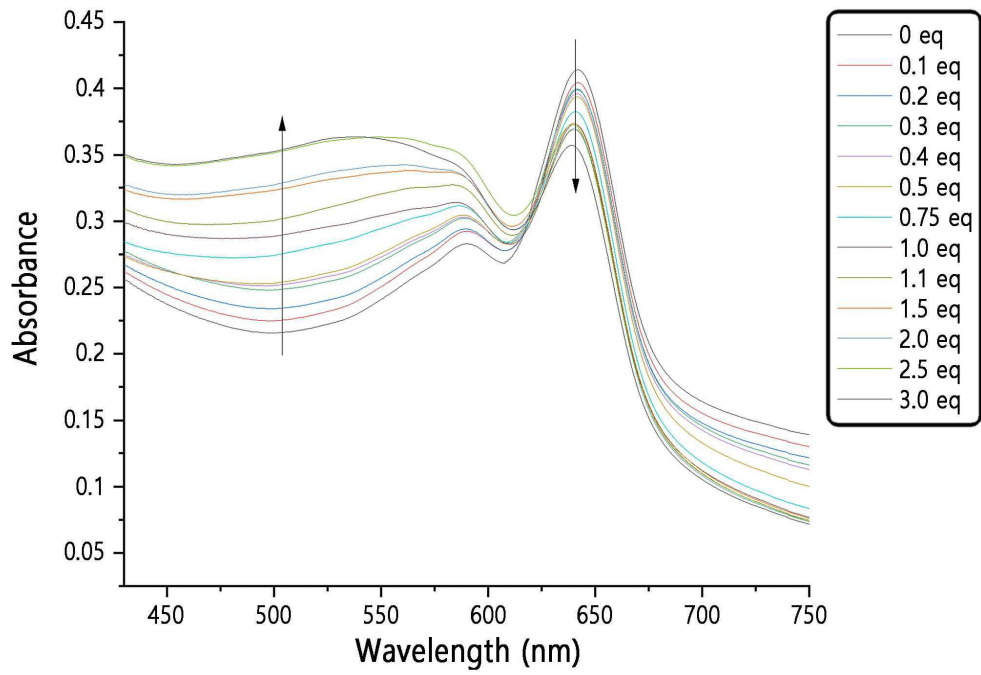
도면5



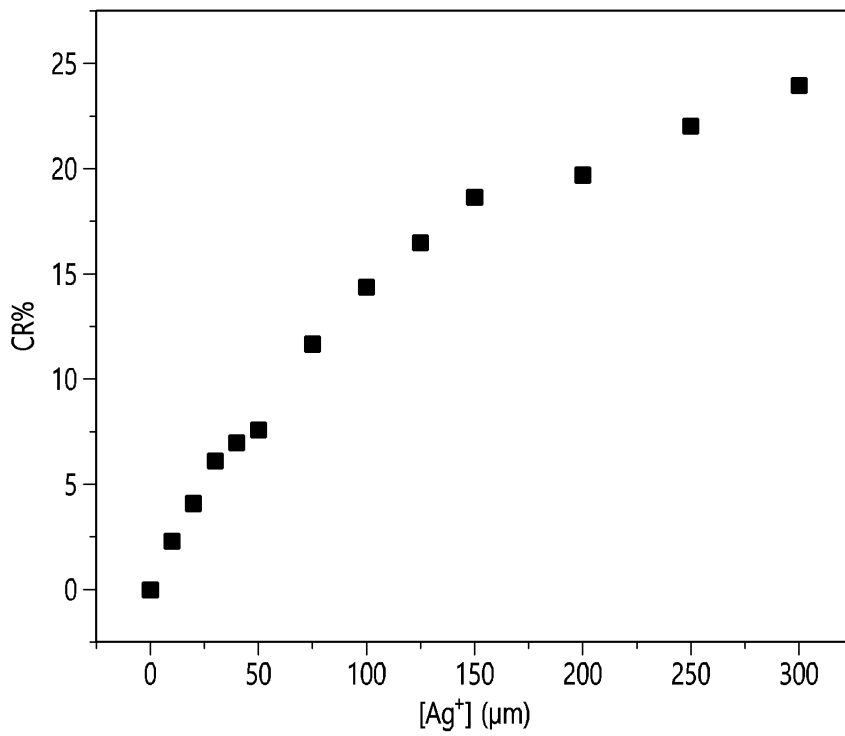
도면6



도면7

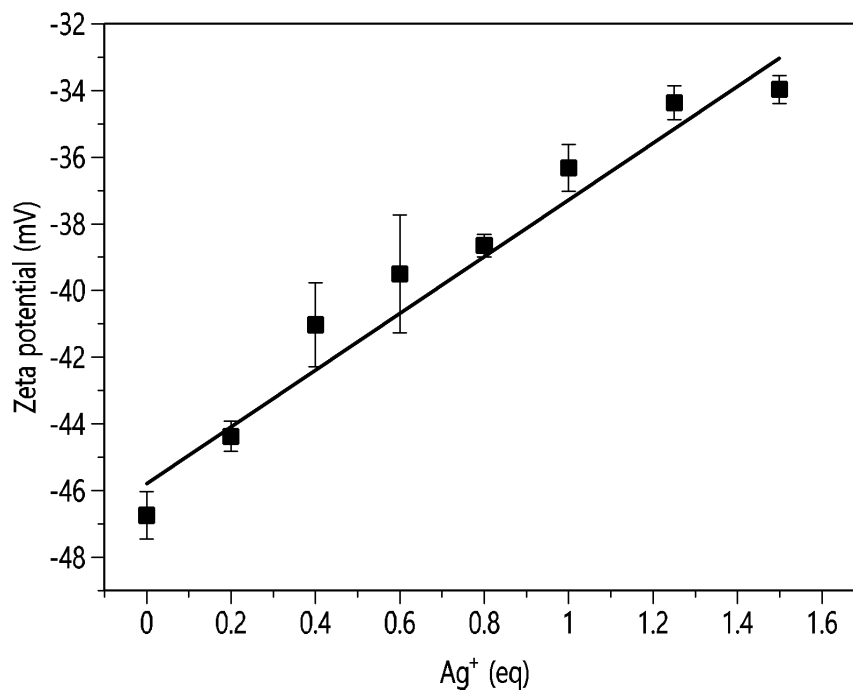


도면8

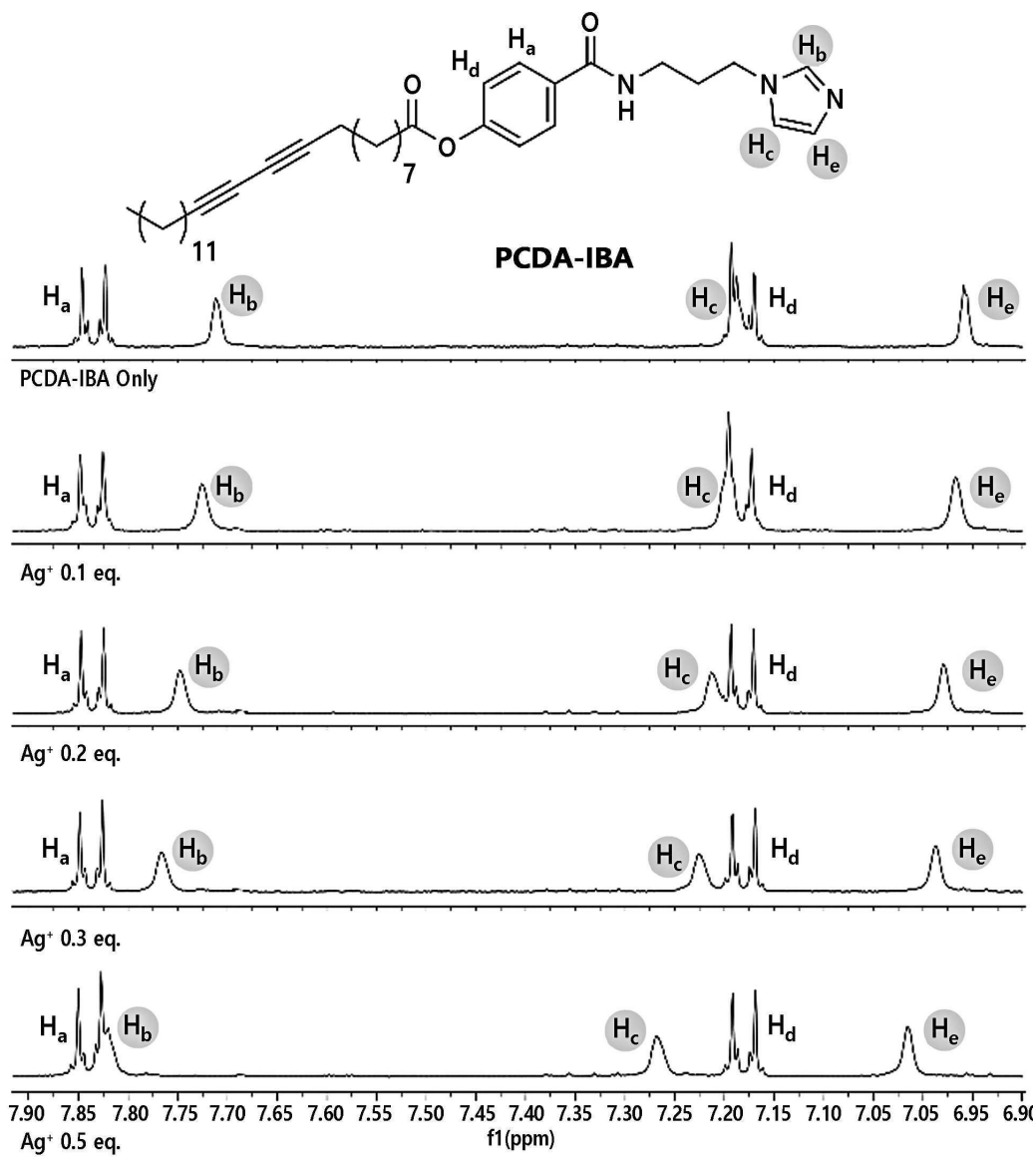


도면9

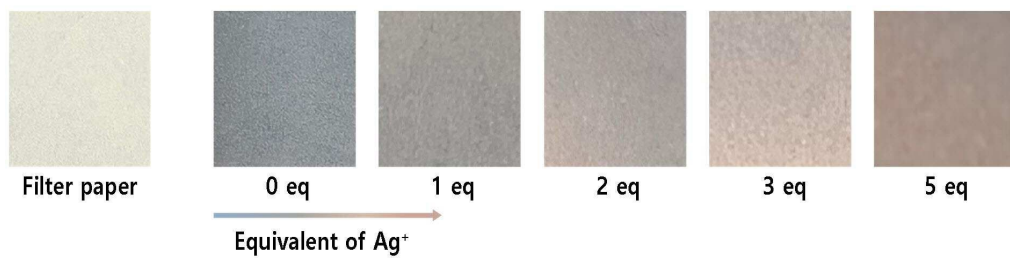
Equation	$y = a + b \cdot x$
Plot	E
Weight	Instrumental ($=1/e_i^2$)
Intercept	-45.79418 ± 0.56328
Slope	8.45865 ± 0.57559
Residual Sum of Squares	13.25938
Pearson's r	0.98639
R-Square (COD)	0.97297
Adj. R-Square	0.96846



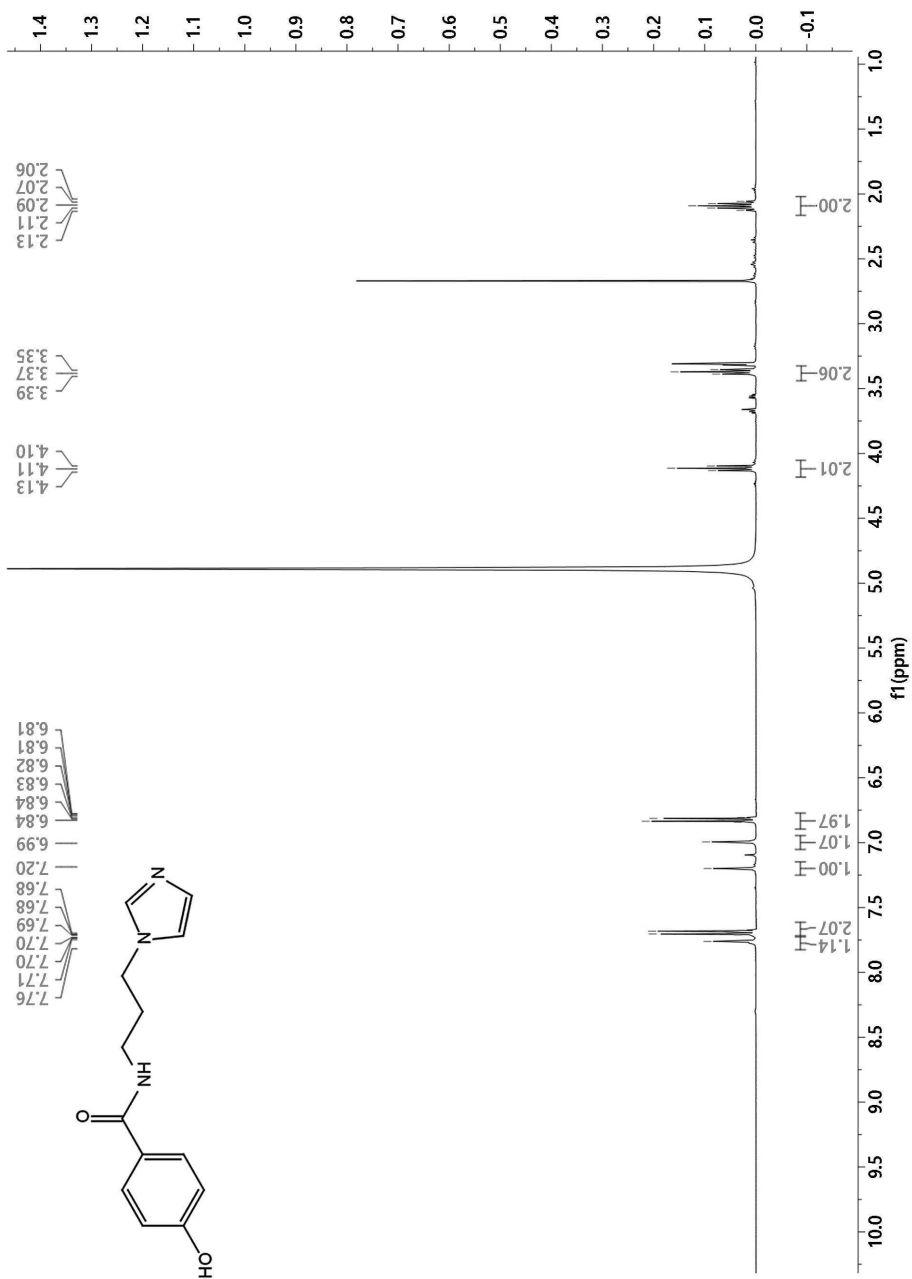
도면10



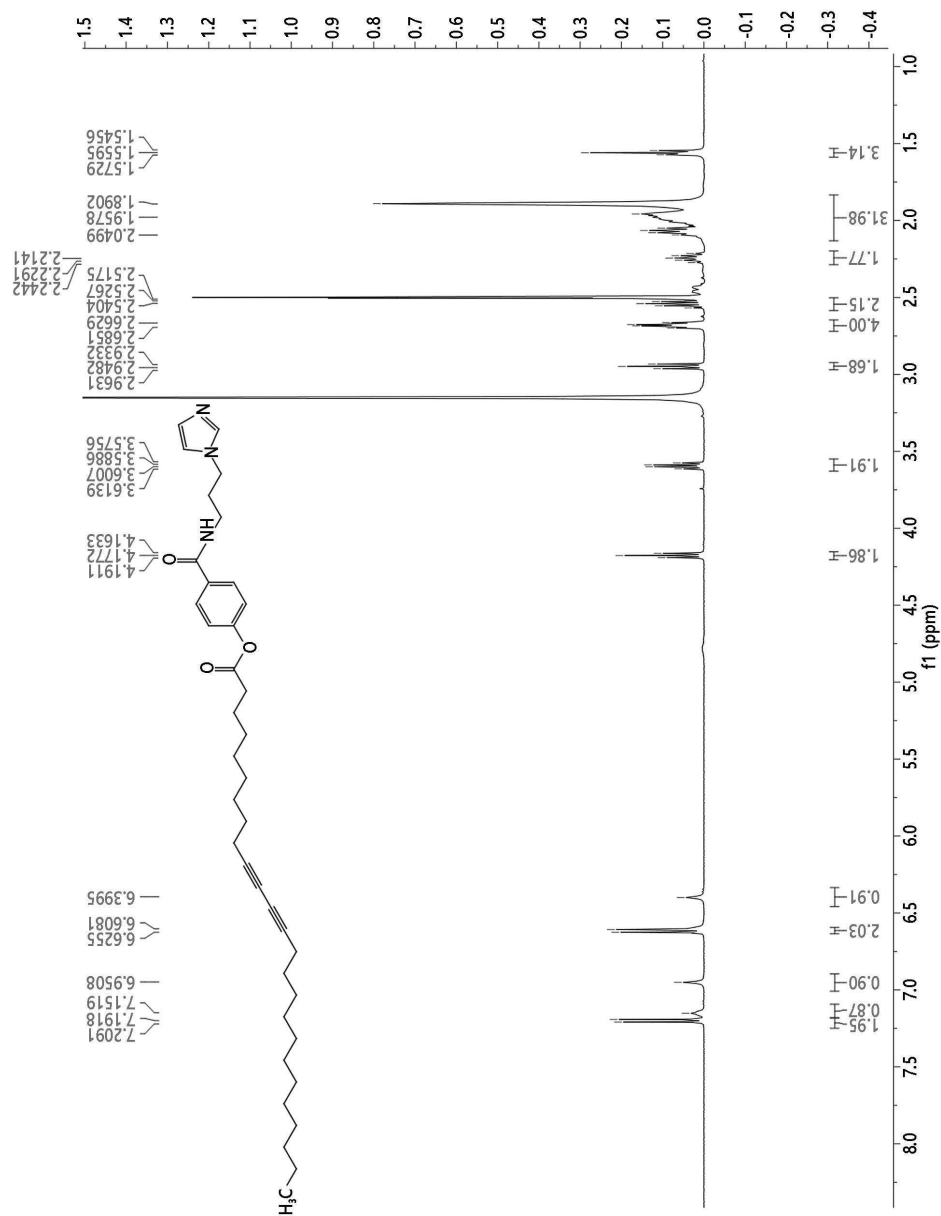
도면11



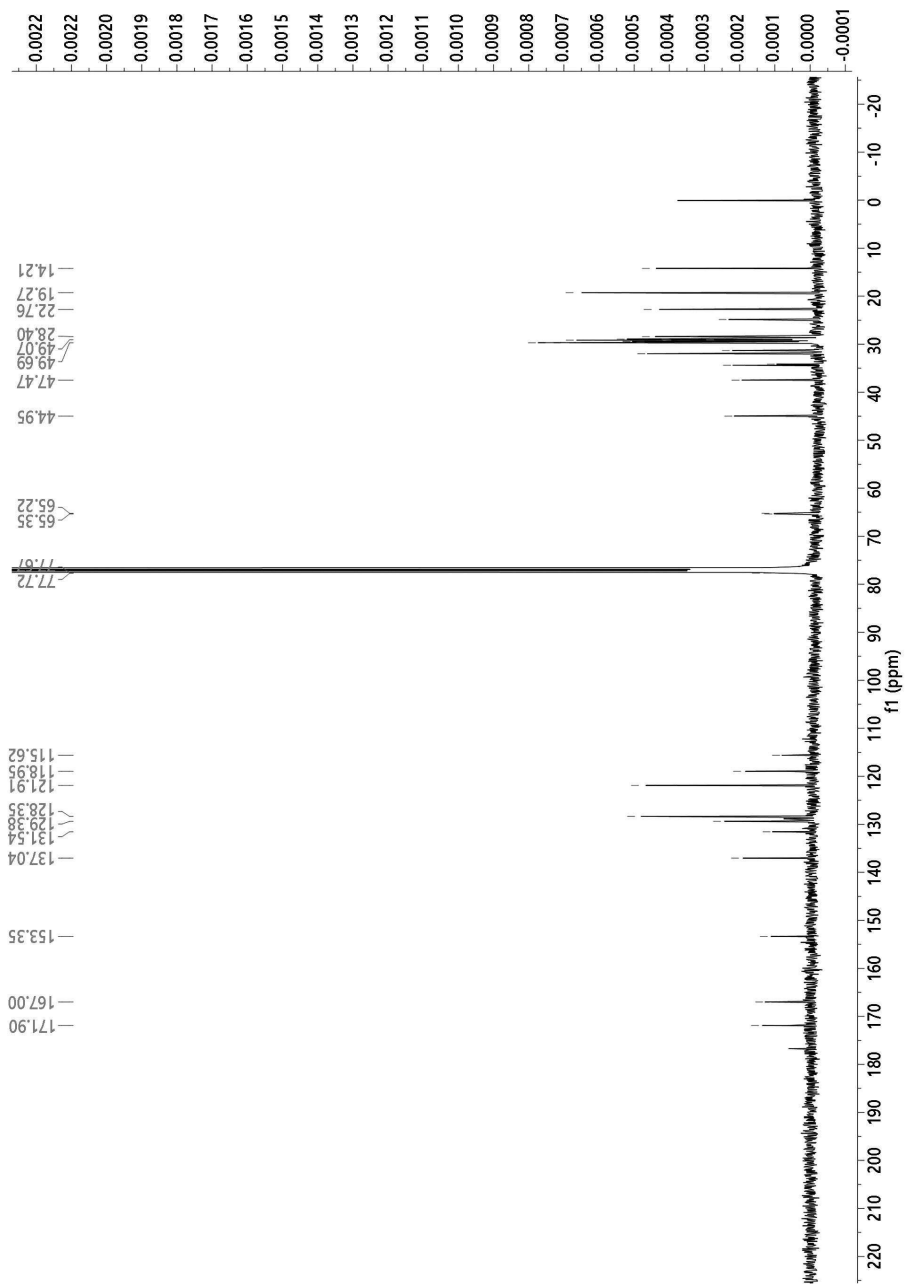
도면12



도면13



도면14



도면15

