



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0033054
(43) 공개일자 2015년04월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 73/06 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)

G01N 21/64 (2006.01) G01N 31/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0112534

(22) 출원일자 2013년09월23일

심사청구일자 2013년09월23일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)

(72) 발명자

이택승

대전광역시 유성구 배움2로 78, 611동 2001호 (관평동, 대덕테크노밸리6단지아파트)

조선영

대전광역시 대덕구 대청로64번길 63 한신새여울아파트 301-202

(74) 대리인

김홍균

전체 청구항 수 : 총 9 항

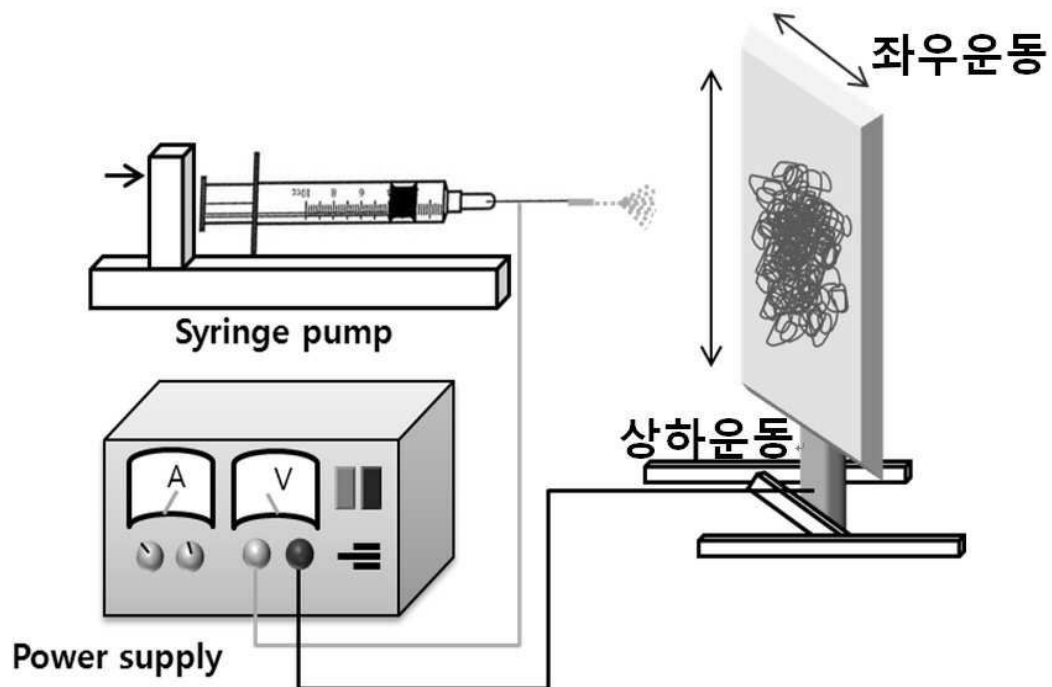
(54) 발명의 명칭 **퀴녹살린 공액화 고분자의 형광변화를 이용한 신경가스 유사체의 용액상, 종이상, 나노섬유상에서 선택적 검출방법**

(57) 요약

본 발명에 따른 퀴녹살린계 고분자 화합물은 페닐렌 또는 플루오렌 단위와 연결되어 퀴녹살린 단위체와 다이에틸 클로로포스페이트(diethylchlorophosphate, DCP)의 화학적 상호작용에 따른 형광변화 특성을 이용하여 다이에틸 클로로포스페이트(DCP)를 선택적으로 검출하기 위한 것이다. 보다 상세하게는 고분자의 용액상에서 감지뿐만 아

(뒷면에 계속)

대표도 - 도1



니라, 고상에서 감지를 위해 종이여과지를 사용한 종이 스트립 센서 제조와, 매트릭스 고분자로서 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate), PMMA)와 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide, PEO)를 사용하여 전기방사한 형광부직포를 제조함으로써, 종기와 부직포가 갖는 유연성, 휴대성, 가공성으로 다양한 센서 재료로 응용 가능하다. 퀴녹살린이 갖고 있는 DCP에 대한 감응성을 이용하여 다이에틸클로로포스페이트(DCP)에 의한 응답성, 선택성 등의 센서 기능에 부합되는 물성을 갖고 있다. 따라서 신경가스와 유사구조를 갖는 화합물을 인식할 수 있는 센서 재료에 적용될 수 있다.

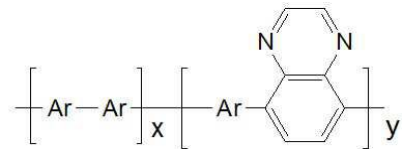
명세서

청구범위

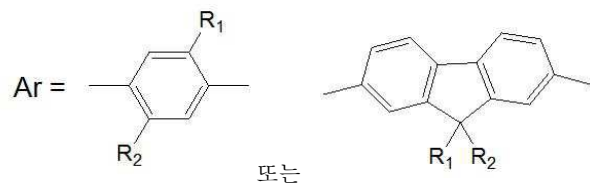
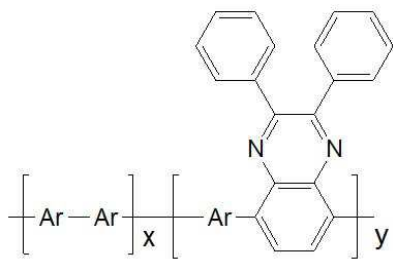
청구항 1

하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 퀴녹살린 단위를 갖는 공액화 고분자 화합물.

[화학식 1]



[화학식 2]



[상기 화학식 1 또는 2에서 R_1 및 R_2 는 각각 독립적으로 하나 이상의 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C_1 내지 C_{20} 의 알킬기 또는 하나 이상의 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C_1 내지 C_{20} 의 알콕시기이며, x 는 페닐렌 또는 플루오렌 단위의 조성 몰분율을 나타내는 0에서 0.99의 값이며, y 는 퀴녹살린 단위의 조성 몰분율을 나타내는 것으로 $1-x$ 의 값이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

R_1 과 R_2 는 각각 n -헥실, n -헵틸, n -옥틸, n -데실, n -도데실, 2-에틸헥실, n -헥실옥시, n -헵틸옥시, n -옥틸옥시, n -데실옥시, 2-에틸헥시옥시로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 퀴녹살린 단위를 갖는 공액화 고분자 화합물.

청구항 3

제 1항 또는 제 2항에 있어서,

상기 공액화 고분자 화합물은 수평균 분자량이 3,000 내지 100,000인 것을 특징으로 하는 퀴녹살린 단위를 갖는 공액화 고분자 화합물.

청구항 4

제 1항 또는 제 2항에 따른 공액화 고분자 화합물을 포함하는 센서.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 센서는 종이 스트립 센서인 것을 특징으로 하는 센서.

청구항 6

제 4항에 있어서,

상기 센서는 폴리메틸메타크릴레이트(Poly(methyl methacrylate), PMMA) 또는 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide, PEO) 나노섬유 스트립 센서인 것을 특징으로 하는 센서.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 나노섬유는 전기방사에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 센서.

청구항 8

제 1항 또는 제 2항에 따른 공액화 고분자 화합물과 DCP의 화학적 상호작용 단계를 포함하는 용액상에서 다이에틸클로로포스페이트(diethylchlorophosphate, DCP)의 선택적 형광 검출방법.

청구항 9

제 4항의 센서를 이용한 다이에틸클로로포스페이트(diethylchlorophosphate, DCP)의 선택적 형광 검출방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 형광 공액화 고분자 화합물을 제조하고, 이를 이용하여 신경가스 유사체를 선택적으로 검출하는 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 귀속살린 단위를 갖는 형광 공액화 고분자 화합물의 제조와 신경가스의 유사 구조를 갖는 다이에틸클로로포스페이트(diethylchlorophosphate, 이하 DCP)가 고분자와 특이적으로 상호작용하는 것을 이용하여 DCP를 선택적으로 형광 검출하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

우리는 일상생활에서 밀접하게 접하고 있는 플라스틱 고무와 같은 범용적인 고분자를 벗어나 유기박막트랜지스터(organic thin film transistor), 유기발광소자(organic light emitting diode), 화학 · 바이오 센서(chemical · biosensor)로 사용할 수 있는 기능성 고분자들을 접하고 있으며, 이러한 고분자는 전자 재료 및 분석화학 등과 같은 특정 분야의 응답 재료로 각광 받고 있다(J. H. Burroughes, D. D. C. Brandly, A. R.

Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, Nature.347, 539-541, 1990; C. D. Dimitrakopolous and P. Malenfant, Adv. Mater. 14, 99, 2002; F. Garnier, Acc. Chem. Res. 32, 209-215, 1999; P. Peumans, A. yakimov, S. R. Forrest, J. Appl. Phys. 93, 3693-3723, 2003).

[0003]

임상진단, 화학종 측정, 또는 환경 측정 등의 많은 경우에 시험 용액에 함유되어 있는 다양한 이온 또는 화학종은 농도를 신속 · 정확하게 분석할 필요가 있는데, 이러한 분석에는 특정 이온이나 화학종에 선택성이 있는 물질을 이용한 다양한 종류의 화학센서물질들이 사용되고 있으며, 센서의 일반적인 감지신호는 전기, 저항, 전위차 등의 전기적 성질이나 색채, 형광 등의 광학적 변화 등이 있다(X. Huang, X. Gu, G. Zhang and D. Zhang, Chem. Commun.48, 12195-12197, 2012; B. Yoon, I. S. Park, H. Shin, H. J. Park, C. W. Lee and J. M. Kim, Macromol. Rapid Commun.34, 731-735, 2013). 이 중에서 색의 변화 및 형광의 변화는 육안으로 쉽게 판별이 가능하므로 복잡한 장치가 없어도 측정이 용이한 방법중의 하나이다.

[0004]

상기와 같은 색 변화를 일으키는 화학센서로 최근 공액화 고분자의 사용이 두드러지고 있으며, 측정대상물질도 이온뿐만 아니라 분자와 같은 다양한 화학종을 감지할 수 있다. 공액화 고분자는 화학신호를 측정 가능한 전기 또는 광신호로 변환하는 것이 가능하고, 특히 피측정물과 상호작용에 대한 응답으로 신호를 발현할 때, 감도가 증가한다는(증폭현상) 장점을 가지고 있어 금속이온 및 음이온 감지, 폭발물(방향족 나이트로 화합물) 감지 등의 센서재료로 널리 사용되고 있다(L. Feng, H. Li, Y. Qu and C. Lu, Chem. Commun. 48, 4633-4635, 2012; T. Liu, L. Ding, K. Zhao, W. Wang and Y. Fang, J. Mater. Chem. 22, 1069-1077, 2012).

[0005]

다양한 화학종을 색 변화에 의한 컬러센서로 감지하는 노력은 공액화 고분자 화합물에 의하여 많이 시도되었는데, 이들은 아민기, 하이드록시기 등 전자 주개(donor) 역할을 하는 작용기가 많이 포함되어 있으며, 피측정물의 접근 시 전하이동에 의해 전자 밀도가 변화하여 궁극적으로 색 또는 형광 변화를 유도하는 것으로 알려져 있다(Trevor J. Dala and Julius Rebek.J. Am. Chem. Soc. 128, 4500-4501, 2006).

[0006]

한편, 전 세계적으로 전쟁 발발을 통해 테러에 대한 긴장은 중요한 문제로 대두되고 있다. 따라서 테러의 한 방법으로 사용되고 있는 생화학무기는 빠르고 광범위하게 치명적인 결과를 가져올 수 있어 그에 대한 대비가 필요하다. 그 중 신경가스는 화생방전 중 하나인 화학전에서 가공할만한 무기로 여겨지며, 단시간에 불특정 다수에게 치명적인 영향을 미치는 맹독성 가스로서, 이로 인한 생화학 테러는 인류 생존을 위협하는 또 하나의 무기로 대재난을 불러일으킬 것이다. 생화학 테러에 효과적이고 빠르게 대처하기 위해서는 생화학무기의 감지, 식별 기술의 개발이 절실하다. 생화학 무기로 사용되는 작용제는 크게 신경, 수포, 질식 그리고 혈액 작용제로 나누어진다. 이 화학작용제 중 신경가스는 빠르고 치명적이며, 인을 함유하고 있는 유기인화합물로서 무색, 무미, 무취로 통상 액체상태로 존재한다. 인체가 신경가스에 노출되어 호흡기나 피부를 통해 들어오게 되면 콜린에스테라아제(cholinesterase)라는 효소와 결합하게 되어 신경전달 물질인 아세틸콜린(acetylcholine)과의 결합을 억제시켜 신경전달작용을 방해한다. 아세틸콜린은 근육의 수축과 이완의 작용을 담당 하는데 아세틸콜린이 비정상적으로 작용하게 되면 근육이 수축한 채 이완되지 않아 경련, 호흡 곤란을 일으키며 명확한 치료방법도 없기 때문에 치사율이 높은 생화학 무기로 신경가스의 검출은 중요한 문제로 대두되고 있다.

[0007]

상기와 같은 신경가스와 유사구조를 갖는 유기인화합물에 의해서 색변화 또는 형광변화에 의한 화학감지 방법으로 신경가스를 감지하려는 노력이 저분자와 고분자 물질을 사용하여 다양하게 시도되었다. 용액 또는 고상에서 이들은 유기인화합물과 상호작용할 수 있는 질소원자를 갖고 있어, 유기인화합물이 접근할 때 색이나 형광색의 변화를 유도하는 것으로 알려져 있다(H. J. Kim, J. H. Lee, J. H. Lee, J. H. Jung and J. S. Kim, Adv. Funct. Mater, 21, 4035-4040, 2011; S. W. Zhang and T. M. Swager, J. Am. Chem. Soc. 125, 3420-3421, 2003).

[0008]

이제까지 연구된 대부분의 신경가스 유사구조체의 감지 방법은 주로 용액상이나 고상에서의 색 또는 형광색 변화를 측정한 것이 대부분이다. 용액상의 경우 피측정물이 용매에 용해된 상태에서만 측정이 가능하므로 측정이 반드시 용액상태에서 이루어져야 한다. 고상의 경우 감지측정이 이루어 지기 위해서 형광컬러센서 물질을 지지할 수 있는 지지체가 필요하다. 따라서 고상의 고분자를 지지하기 위한 지지체의 응용범위를 다양화 할 수 있는 재료의 제조 방법과 신경가스 센서로서의 검출 방법을 본 발명에서 제시하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

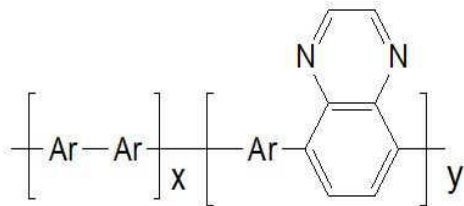
[0009] 본 발명은 질소원자를 방향족 공액화 구조 내에 포함하는 형광 공액화 고분자 화합물을 제조하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0010] 또한 본 발명은 색채 및 형광변화로서 감지신호를 나타낼 수 있는 퀴녹살린계 고분자 화합물을 이용하여 신경가스의 유사구조체인 디에틸클로로포스페이트(diethylchlorophosphate, DCP)를 용액상, 종이스트립 센서 또는 나노섬유 스트립 센서상에서 감지하는 방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

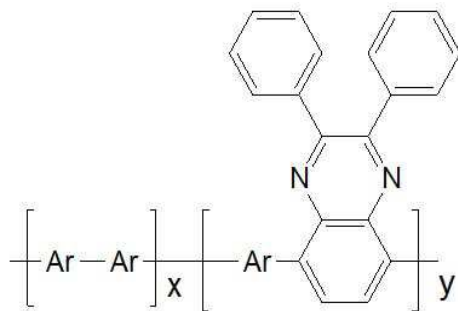
[0011] 본 발명의 적절한 실시 형태에 따르면, 퀴녹살린 단위를 갖는 공액화 고분자 화합물은 하기 화학식 1 또는 2로 표시되는 공액화 고분자 화합물은 플루오렌 또는 페닐렌계 고분자 주쇄에 퀴녹살린 유도체를 갖는 것을 특징으로 한다.

[0012] [화학식1]

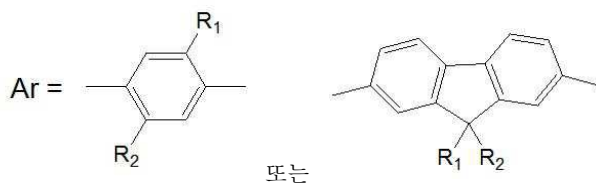


[0013]

[0014] [화학식2]



[0015]



[0016]

[0017] [상기 화학식 1 또는 2에서 R₁과 R₂는 각각 독립적으로 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C₁ 내지 C₂₀의 알킬기 또는 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C₁ 내지 C₂₀의 알콕시기이며, x는 페닐렌 또는 플루오렌 단위의 조성 몰분율을 나타내는 0에서 0.99의 값이며, y는 퀴녹살린 단위의 조성 몰분율을 나타내는 것으로 1-x의 값이다.]

[0018] 상기 R₁과 R₂는 구체적으로 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-도데실, n-에틸헥실, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, n-데실옥시, 2-에틸헥실옥시로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 한다.

[0019] 상기 공액화 고분자 화합물은 수평균 분자량이 3,000 내지 100,000인 것을 특징으로 한다.

[0020] 본 발명의 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 공액화 고분자 화합물을 포함하는 센서를 제공하며, 상기 센서는 종이스트립 센서 또는 폴리메틸메타크릴레이트(Poly (methyl methacrylate), PMMA) 또는 폴리에틸렌옥사이드(Polyethylene oxide, PEO) 나노섬유 스트립 센서를 제공한다.

[0021] 본 발명의 또 다른 적절한 실시 형태에 따르면, 상기 공액화 고분자 화합물과 다이에틸클로로포스페이트(diethylchlorophosphate, DCP)의 화학적 상호작용 단계를 포함하여 용액상에서, 종이 스트립 센서 상에서, 또는 나노섬유 스트립 센서 상에서 다이에틸클로로포스페이트(DCP)를 선택적으로 형광 검출하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0022] 이상과 같이 본 발명에 따른 퀴녹살린 형광 공액화 고분자 화합물은 신경가스 유사구조체에 대한 인지 물질로 사용될 수 있으며, 특히 공액화 고분자 화합물과 신경가스 유사구조체인 다이에틸클로로포스페이트가 특이적으로 상호작용하는 것을 이용하여 신경가스를 선택적으로 형광 검출하는 것이 가능하다. 이는 신경가스 인식 센서로의 적용이 가능하며, 신경가스 인식 형광 바이오센서 재료 및 여러 형태로 변환하여 활용이 가능함으로 기존의 저분자 물질을 대체할 수 있는 가능성이 높게 존재한다.

[0023] 또한 기존 센서에 사용되던 저분자 물질의 단점을 개선하여 본 발명과 같은 고분자로서 다양한 형태, 즉 종이, 부직포 등에서 사용할 수 있는 종이스트립 센서 또는 나노섬유 스트립 센서 등으로 사용될 수 있고 휴대성 및 가공성이 용이한 이점이 있다.

도면의 간단한 설명

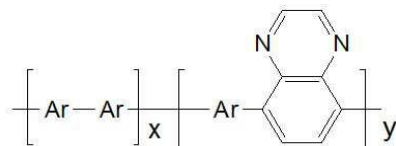
[0024] 도 1은 본 발명의 나노섬유 스트립 센서의 제조에 사용된 전기방사장치의 구성도를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 본 발명은 퀴녹살린 단위체를 갖는 형광 공액화 고분자 화합물과, DCP와 상호작용을 하는 형광 공액화 고분자의 제조 및 이를 이용한 용액상 및 종이스트립, 나노섬유 스트립센서상에서 DCP의 선택적 형광 검출방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 용액 상에서 DCP의 농도에 따라 상기 고분자 화합물의 형광이 변화하고, 종이 스트립, 나노섬유 스트립 센서에서 DCP의 농도에 따라 형광이 변화하는 화학센서에 관한 것이다.

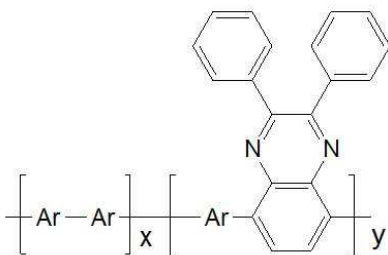
[0026] 본 발명의 퀴녹살린 단위체를 갖는 형광 공액화 고분자 화합물은 하기 화학식 1 또는 2에서 선택되는 중합단위를 가진다.

[0027] [화학식 1]



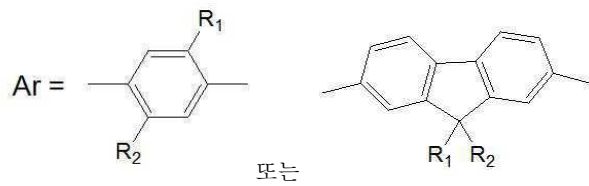
[0028]

[0029] [화학식 2]



[0030]

[0031] 상기 화학식 1 또는 2에서 Ar은 벤젠, 플루오렌 등을 포함하는 방향족 화합물이며, 다음과 같은 구조를 갖는다.



[0032]

[0033]

[상기 화학식 1 또는 2에서, R_1 과 R_2 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 직쇄 또는 분지쇄인 C_1 내지 C_{20} 의 알킬기 또는 직쇄 또는 분지쇄인 C_1 내지 C_{20} 의 알콕시기로, 상기 알킬기 또는 알콕시기는 추가로 하나 이상의 할로겐으로 치환될 수 있다. 상기 치환체 R_1 과 R_2 는 구체적으로 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-도데실, n-에틸헥실, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, n-데실옥시, 2-에틸헥실옥시로부터 선택되거나 조합하여 선택되는 것을 포함한다. 상기 화학식 1 또는 2에서 x와 y의 값은 각 반복 단위의 구성을 물분율로 나타낸 것으로서 x값은 0 내지 0.99이고 y값은 1-x이다.]

[0034]

본 발명에 따른 공액화 고분자 화합물의 분자량은 원칙적으로 제한이 없으나, 수평균 분자량은 3,000내지 100,000이 바람직하고 그 용도에 요구되는 특성에 따라 그 범위를 적절히 조절하여 사용할 수 있다.

[0035]

상기 화학식 1 또는 2의 플루오렌 또는 페닐렌 단위와 퀴녹살린 단위를 갖는 공중합체 형태의 고분자 화합물은 공지의 여러가지 방법에 의해 제조될 수 있으며, 상기 화합물의 제조방법에 의해 본 발명이 제한되는 것은 아니다. 본 발명의 제조예에서는 벤조싸이아다리아졸 단량체를 환원시킨 오르토펜렌디아민을 다이케톤과 반응하여 제조한 퀴녹살린 유도체를 조성 물분율을 다르게 하여 스즈키 커플링 반응에 제조하였으나 이에 한정되는 것은 아니다.

[0036]

상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 퀴녹살린계 형광 공액화 고분자 화합물은 퀴녹살린 또는 다이페닐렌퀴녹살린을 에너지 받개로 사용하고 플루오렌 또는 페닐렌을 에너지 주개로 사용하여 회합에 따라 형광색의 변화가 다르게 나타나는 특징을 갖는다. 에너지 주개와 받개의 종류와 비율을 달리하여 회합에 의한 형광세기의 변화가 나타나는 특징을 갖는다.

[0037]

상기 퀴녹살린계 형광 공액화 고분자 화합물은 용액상태에서는 고분자 화합물 내에 큰 에너지 밴드갭을 갖는 플루오렌 또는 페닐렌 구조의 단파장 형광(청색) 만이 나타나는 반면, 액체상태에서 농도가 진해지면 분자끼리 회합되어 작은 에너지 밴드갭을 갖는 퀴녹살린 또는 다이페닐렌퀴녹살린으로 엑시톤 이동이 활발해져 장파장 형광(녹색)이 나타난다.

[0038]

퀴녹살린계 형광 공액화 고분자의 DCP에 대한 용액상에서 화학적 검출능력을 확인하기 위하여 본 발명에서는 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF)용매에 고분자를 용해시킨 용액(1×10^{-3} 몰농도)으로 DCP를 검출하였다. 고분자 용액은 형광변화로 DCP에 대한 감지능력을 확인할 수 있다.

[0039]

상기 퀴녹살린 형광 공액화 고분자 화합물 또는 이를 구성 성분으로 하는 화학센서는 DCP를 검출하는데 유용하다. 퀴녹살린 형광 공액화 고분자 화합물에 존재하는 퀴녹살린 단위체의 질소원자는 DCP와 화학적으로 상호작용하여, 이로 인한 고분자 전체의 공액구조가 변화하여 형광감소를 나타낸다. 따라서 퀴녹살린 형광 공액화 고분자 용액을 DCP에 노출시키게 되면 형광감소를 나타내며, 퀴녹살린 형광 공액화 고분자가 함유된 종이 스트립 센서 또는 나노섬유 스트립 센서를 DCP에 노출시키게 되면 고분자의 형광이 감소하게 되며, 이를 DCP 감지 신호로 사용할 수 있다.

[0040]

퀴녹살린계 형광 공액화 고분자의 DCP에 대한 종이스트립에서 화학적 검출능력을 확인하기 위하여 본 발명에서는 지름 0.5 cm를 갖는 종이 여과지로 스트립 센서를 제조하였다. 스트립 센서는 고분자의 고체상태에서의 DCP에 대한 감지능력을 확인할 수 있으며, 간편하고 손쉽게 DCP를 감지할 수 있는 센서로서 유용하다.

[0041]

또한, 본 발명에서는 부직포를 제조하기 위하여 도 1과 같은 전기방사 장치를 사용하였으며, 방사용액에 의해 제조된 섬유가 균일하게 분포되기 위하여 평판형 컬렉터가 상하 좌우로 움직인다. 상기 전기방사는 컬렉터와 방사노즐 사이의 거리가 8 ~ 25 cm이고 인가 전압은 7 ~ 30 kV이다. 위와 같이 제조된 스트립 센서는 고분자의 고상에서 DCP에 대한 감지능력을 확인할 수 있으며, 간편하고 손쉽게 DCP를 감지할 수 있는 센서로서 유용하다. 또한, 상기 DCP의 선택적 형광 검출방법은 형광광도계를 이용하여 측정되는 것을 특징으로 한다.

[0042] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 예시적인 목적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니며, 퀴녹살린 단위체를 도입할 수 있는 공액화 고분자와, 이를 사용하여 신경가스 유사체를 감지할 수 있는 모든 센서 및 선택적 형광 검출방법에 적용할 수 있다. 또한 본 실시예에서 사용한 공액화 고분자 화합물에 국한된 것은 아니며, DCP감지를 위한 퀴녹살린 단위체가 같은 분자쇄에 존재하는 고분자 화합물이면 가능하다.

[0043] **[제조예] 퀴녹살린계 형광 공액화 고분자의 제조**

[0044] **[제조예 1] 화학식 1의 플루오렌계 고분자 화합물 (1)** (Ar = 9,9-다이옥틸 플루오렌)

[0045] 9,9-다이옥틸-2,7-다이브로모플루오렌 0.34 g (0.621 mmol)과 9,9-다이옥틸 플루오렌-2,7-다이보로닉에시드비스(1,3-프로판디올) 에스터 0.492 g (0.828 mmol)과 5,8-다이브로모퀴녹살린 0.02 g (0.069 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.047 g (0.041 mmol)을 습기가 제거된 톨루엔 5 ml에 녹인 후 2M K₂CO₃ 3 ml와 물 2 ml를 첨가한 후 Aliquat 336을 2 ~ 3방울 넣고 48시간 동안 90℃에서 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 메탄올에 부어 고체를 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 메탄올, 아세톤, 물의 순서대로 차례를 세척하고 건조하여 분자량이 7000이상이며, Ar이 9,9-다이옥틸 플루오렌인 퀴녹살린계 고분자를 얻었다. 이를 원소분석 한 결과 y는 13%의 물분율을 차지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0046] ¹H NMR(300MHz, CDCl₃) δ = 7.87~7.69 ppm(m, 11.74H, 방향족), 2.13ppm(s, 7.48H, 알킬), 1.28~0.8ppm(알킬).

[0047] **[제조예 2] 화학식 1의 페닐렌계 고분자 화합물 (2)** (Ar = 1,4-페닐렌)

[0048] 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸록시)벤젠 0.30 g (0.62 mmol)과 2,5-비스(옥틸록시)페닐다이보로닉에시드 0.34 g (0.82 mmol)과 5,8-다이브로모 퀴녹살린 0.02 g (0.068 mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.047 g (0.041 mmol)을 습기가 제거된 THF 5 ml에 녹인 후 2 M K₂CO₃ 3 ml와 물 2 ml를 첨가 한 후 Aliquat 336을 2 ~ 3방울 넣고 48시간 동안 90 ℃에서 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각 하고 메탄올에 부어 고체를 석출시킨 다음 석출물을 여과 하였다. 여과하여 얻어진 고체를 메탄올, 아세톤, 물의 순서대로 차례로 세척하고 건조하여 분자량이 7000이상이며, Ar 이 1,4-페닐렌인 퀴녹살린계 고분자를 얻었다. 이를 원소분석 한 결과 y는 15%의 물분율을 차지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0049] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ = 7.15~6.80 ppm (m, 5.5H, 방향족), 3.95~3.80 ppm (m, 7.4H, 알킬), 1.65~1.52 (m, 7.4H, 알킬) 1.28~1.23 ppm (t, 37H, 알킬), 1.01~0.87 ppm (m, 11.1H, 알킬).

[0050] **[제조예 3] 화학식 2의 플루오렌계 고분자 화합물 (3)** (Ar = 9,9-다이옥틸 플루오렌)

[0051] 9,9-다이옥틸-2,7-다이브로모 플루오렌 0.2 g (0.369mmol)과 9,9-다이옥틸 플루오렌-2,7-다이보로닉에시드비스(1,3-프로판디올) 에스터 0.27 g (0.492mmol)과 5,8-다이브로모-2,3-다이페닐퀴녹살린 0.04 g (0.041mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.064 g (0.055mmol)을 습기가 제거된 톨루엔 5 ml에 녹인 후 2M K₂CO₃ 3 ml와 물 2 ml를 첨가한 후 Aliquat 336을 2 ~ 3방울 넣고 48시간 동안 90℃에서 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 메탄올에 부어 고체를 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 메탄올, 아세톤, 물의 순서대로 차례를 세척하고 건조하여 분자량이 7000이상이며, Ar이 9,9-다이옥틸 플루오렌인 퀴녹살린계 고분자를 얻었다. 이를 원소분석 한 결과 y는 18%의 물분율을 차지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0052] ¹H NMR(300MHz, CDCl₃) δ = 7.78~7.64ppm (m, 13.08H, 방향족), 2.13ppm (s, 7.28H, 알킬) 1.27~0.81 ppm(m, 45.6H, 알킬).

[0053] **[제조예 4] 화학식 2의 페닐렌계 고분자 화합물 (4)** (Ar = 1,4-페닐렌)

[0054] 1,4-다이브로모-2,5-비스(옥틸록시)벤젠 0.47 g (0.96mmol)과 2,5-비스(옥틸록시)페닐다이보로닉에시드 0.3 g (0.7mmol)과 5,8-다이브로모-2,3-다이페닐퀴녹살린 0.035 g (0.08mmol) 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.05 g (0.035mmol)을 습기가 제거된 THF 5 ml에 녹인 후 2 M K₂CO₃ 3 ml와 물 2 ml를 첨가 한 후 Aliquat 336을 2 ~ 3방울 넣고 48시간 동안 90 °C에서 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각 하고 메탄올에 부어 고체를 석출시킨 다음 석출물을 여과 하였다. 여과하여 얻어진 고체를 메탄올, 아세톤, 물의 순서대로 차례로 세척하고 건조하여 분자량이 7000이상이며, Ar이 1,4-페닐렌인 퀴녹살린계 고분자를 얻었다. 이를 원소분석 한 결과 y는 20%의 물분율을 차지하는 것을 확인할 수 있었다.

[0055] ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ = 7.17~6.93 ppm (m, 6H, 방향족), 4.00~3.85 ppm (m, 7.2H, 알킬), 1.66~1.58 (m, 7.2H, 알킬) 1.27~1.12 ppm (t, 36H, 알킬), 0.90~0.84 ppm (m, 8.4H, 알킬).

[제조예 5] 종이 스트립 센서의 제조

[0057] 종이스트립 센서 제조를 위해 지름이 5mm인 셀룰로스 여과지를 준비하였다. 제조예 1, 제조예 2, 제조예 3 및 제조예 4의 고분자 (1), (2), (3), (4)를 각각 클로로포름에 용해(1.0×10^{-5} 몰농도)시킨 후 준비된 셀룰로스 여과지를 5분 동안 침지시켰다. 5분 경과 후 셀룰로스 여과지를 꺼내 건조하여 종이 스트립 센서를 제조하였다. DCP 농도에 따른 스트립 센서의 형광변화를 관찰하기 위하여 DCP를 에탄올에 용해시켜 희석하였다. 용액의 농도 범위는 1.0×10^{-4} 몰농도 에서 1.1×10^{-2} 몰농도까지 10배씩 증가하였다. 상기의 고분자로 제조한 종이 스트립센서를 농도가 다른 DCP 용액 0.5 ml에 5분 동안 침지 시킨 후 종이 스트립 센서의 형광변화를 형광 광도계를 이용하여 관찰하였다.

[제조예 6] 전기방사에 의한 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA) 나노섬유 제조

[0059] 방사용액 준비를 위해 20 ml 바이알 2개에 PMMA 2 g을 클로로포름 10 ml에 1시간 동안 교반하여 녹인 후 제조예 1의 고분자(1) 0.02 g(1 wt %)을 바이알에 넣고 25°C 에서 약 8시간 이상 교반하여 녹였다. 완전히 녹은 것을 확인한 다음 방사용액을 시린지에 넣고 시린지 펌프에 올려 놓은 후 컬렉터와 노즐사이의 거리를 15 cm 로 조절 하였다. 상온에서 7 kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동하여 1시간 동안 전기 방사하였다.

[제조예7] 전기방사에 의한 폴리에틸렌옥사이드(PEO) 나노섬유제조

[0061] 방사용액 준비를 위해 20 ml 바이알 2개에 PEO 0.24 g(2.4 wt/v %)을 클로로포름 10 ml에 1시간 동안 교반하여 녹인 후 제조예 1의 고분자 (1)0.005 g (1 wt %)을 바이알에 넣고 25°C 에서 약 8시간 이상 교반하여 녹였다. 완전히 녹은 것을 확인한 다음 방사용액을 시린지에 넣고 시린지 펌프에 올려 놓은 후 컬렉터와 노즐사이의 거리를 15 cm 로 조절하였다. 상온에서 7 kV의 인가전압을 주고 평판 컬렉터를 상하좌우 운동하여 1시간 동안 전기 방사하였다.

[실시예] DCP 센서로서 감지 성능평가

[실시예 1] 퀴녹살린계 고분자 용액에서 DCP의 검출

[0064] 제조예 1 및 제조예 3에서 제조된 퀴녹살린계 형광 공액화 고분자 (1)과 (3)의 용액상에서 DCP에 대한 화학적 검출 능력을 확인하기 위하여, 상기 고분자 화합물을 각각 THF에 용해시켰다. DCP 검출을 위한 가장 적절한 고분자의 농도는 1.0×10^{-3} 몰농도이며, THF에 용해된 DCP의 농도 범위는 1.0×10^{-4} 에서 1.1×10^{-2} 몰농도로 10배씩 증가하였다. 고분자 용액이 담긴 석영 셀에서 DCP를 첨가하고 5분간 교반한 뒤 형광변화를 형광 광도계를 이용하여 관찰하였다.

[0065] 형광 광도계를 이용하여 관찰한 결과, 제조예 1 및 제조예 3에서 제조된 고분자 (1)과 (3)의 용액상에서 DCP를 첨가하는 농도가 증가할 수록 고분자 용액의 형광은 감소하였다. DCP를 첨가 시, 첨가 전보다 제조예 1에서 제조된 고분자 (1)의 525 nm 녹색 형광강도가 최대 17% 감소하는 것을 알 수 있었으며, 또한 제조예 3에서 제조된

플루오렌계 퀴녹살린 형광 고분자 (3)를 이용하여 용액상태에서 형광 변화를 측정된 결과, DCP의 농도가 증가할수록 519 nm 녹색 형광강도가 최대 13% 감소하는 변화가 나타났다. 이는 UV 램프 하에서 육안으로도 식별이 가능하였다.

[0066]

제조예 2 및 제조예 4에서 제조된 퀴녹살린계 형광 공액화 고분자 (2)와 (4)의 용액상에서 DCP에 대한 화학적 검출 능력을 확인하기 위하여, 상기 고분자 화합물을 각각 THF에 용해시켰다. DCP 검출을 위한 가장 적절한 고분자의 농도는 1.0×10^{-3} 몰농도이며, THF에 용해된 DCP의 농도 범위는 1.0×10^{-4} 에서 1.1×10^{-2} 몰농도로 10배씩 증가하였다. 고분자 용액이 담긴 석영 셀에서 5분간 교반한 뒤 형광변화를 형광 광도계를 이용하여 관찰하였다.

[0067]

형광 광도계를 이용하여 관찰한 결과, 제조예 2 및 제조예 4에서 제조된 고분자 (2)와 (4)의 용액상태에서 DCP를 첨가하는 농도가 증가할수록 고분자의 형광은 감소하였다. DCP를 첨가 시, 첨가 전보다 제조예 2에서 제조한 고분자 (2)의 535 nm 녹색 형광강도가 최대 23% 감소하는 것을 알 수 있었으며, 또한 제조예 4에서 제조된 플루오렌계 퀴녹살린 형광 고분자 (4)를 이용하여 용액상태에서 형광 변화를 측정된 결과, DCP의 농도가 증가할수록 528 nm 녹색 형광강도가 최대 19% 감소하는 변화가 나타났다. 이는 UV 램프 하에서 육안으로도 식별이 가능하였다.

[0068]

[실시예2] 퀴녹살린계 고분자를 함유하는 종이스트립 센서를 이용한 DCP의 검출

[0069]

상기 제조예 5에서 제조한 종이 스트립센서의 DCP에 따른 형광변화는 형광 광도계를 이용하여 관찰하였다. 제조예 1, 제조예 2, 제조예 3 및 제조예 4에서 제조된 고분자 (1), (2), (3), (4)로 제조한 종이 스트립 센서는 DCP 농도에 따라 점차적인 형광의 변화를 나타냈다. DCP용액에 5분 동안 침지한 종이 스트립 센서는 침지하기 전보다 형광이 감소하는 것을 알 수 있었으며, DCP의 농도가 0에서 1.1×10^{-2} 몰농도로 증가할수록 제조예 1의 고분자 (1)로 제조한 종이 스트립 센서의 433 nm 청색 형광이 75%, 525 nm 녹색 형광이 42%로 함께 감소하였다. 또한 제조예 2, 제조예 3 및 제조예 4의 고분자 (2), (3), (4)로 제조한 종이 스트립 센서의 청색 형광변화는 각각 70%, 71%, 66%, 녹색 형광변화는 39%, 28%, 25%로 함께 감소하였다. 즉, 퀴녹살린 형광 공액화 고분자에 DCP가 접근하게 되면 퀴녹살린의 전하이동에 의해 전자밀도가 변화하게 되어 퀴녹살린의 공액구조에 영향을 미치게 된다. 그 결과 퀴녹살린 고분자의 형광세기가 감소하고, DCP의 농도가 증가할수록 퀴녹살린계 형광 공액화 고분자의 단파장(청색) 형광세기와 장파장(녹색) 형광강도가 함께 감소하는 변화가 나타났으며, 궁극적으로 녹색형광에서 청색형광으로 형광색이 변하는 것을 확인하였으며 이는 UV 램프 하에서 육안으로 식별 가능하였다.

[0070]

[실시예3] 퀴녹살린계 고분자를 함유하는 나노섬유를이용한 DCP의 검출

[0071]

상기 제조예6에서 제조된 PMMA 나노섬유 스트립 센서에 DCP용액을 떨어뜨린 후 형광변화를 형광광도계로 측정하였다. 형광광도계를 이용하여 관찰한 결과, DCP의 농도가 0에서 1.1×10^{-2} 몰농도로 증가할수록 PMMA 나노섬유 스트립 센서에서 점차적인 형광변화가 관찰되었다. 고분자의 농도가 PMMA 대비 1wt% 인 용액으로 방사하여 얻은 청록색 형광을 띠는 PMMA 나노섬유 스트립 센서에 DCP용액을 떨어뜨리고 건조한 뒤 측정된 결과, 425 nm 청색형광의 세기는 51% 감소하였고, 470 nm 녹색형광의 세기는 62% 감소하였다. 상대적으로 녹색형광의 세기 감소율이 청색형광 세기 감소율보다 더 크기 때문에 UV 램프에서, 청록색 형광이 청색형광으로 변화함을 확인하였다. 또한 고분자의 농도가 PMMA 대비 2 wt%인 용액으로 방사하여 얻은 녹색형광을 띠는 PMMA 나노섬유 스트립 센서에 DCP용액을 떨어뜨리고 건조한 뒤 측정된 결과, 503 nm 녹색형광의 세기는 47% 감소하였다. 이는 UV 램프 하에서 육안으로 식별이 가능하였다.

[0072]

[실시예 4] PEO 나노섬유를 이용한 DCP의 검출

[0073]

상기 제조예 7에서 제조된 PEO 나노섬유 스트립 센서에 DCP용액을 떨어뜨린 후 형광변화를 형광광도계로 측정하였다. 형광광도계를 이용하여 관찰한 결과, DCP의 농도가 0에서 1.1×10^{-2} 몰농도로 증가할수록 PEO 나노섬유 스트립 센서의 점차적인 형광의 변화가 나타났다. 이 나노섬유 스트립 센서의 형광변화 측정은 다음과 같다. 고분자의 농도가 PEO 대비 1 wt% 인 용액으로 방사하여 얻은 청록색 형광을 띠는 PEO 나노섬유 스트립 센서에 DCP 용액을 떨어뜨리고 건조한 뒤 측정된 결과, 431 nm 청색형광의 세기는 43% 감소하였고, 508 nm 녹색형광의 세기

는 48% 감소하였다. 상대적으로 녹색형광의 세기 감소율이 청색형광 세기 감소율보다 더 크기 때문에 UV 램프에서, 청록색 형광이 청색형광으로 변화함을 확인하였다. 또한 고분자의 농도가 PEO대비 2 wt%인 용액으로 방사하여 얻은 녹색형광을 띠는 PEO 나노섬유 스트립 센서에 DCP용액을 떨어뜨리고 건조한 뒤 측정한 결과, 516 nm 녹색형광의 세기는 43% 감소하였다. 이는 UV램프 하에서 육안으로 식별이 가능하였다.

[0074] **[비교예] 퀴녹살린계 고분자를 이용한 용액상, 종이 스트립 센서상, 나노섬유 스트립 센서상 에서 유기인화합물의 선택적 감지 성능평가**

[0075] 센서물질의 DCP에 대한 선택성을 확인하기 위하여 DCP 대신 DCP와 유사구조를 갖는 유기인화합물인 다이메틸메틸포스포네이트 (dimethylmethylphosphonate; DMMP), 트리에틸포스페이트 (triethylphosphate; TEP), 트리부틸포스페이트 (tributylphosphate; TBP)를 같은 물농도로 사용하였다. 제조예 1, 제조예 2, 제조예 3 및 제조예 4에서 제조된 퀴녹살린계 형광 공액화 고분자 (1), (2), (3), (4)를 THF 용매에 1.0×10^{-3} 몰농도로 각각 용해시켰다. THF에 용해시킨 DMMP, TEP 및 TBP를 각각 첨가하여 5분간 교반한 뒤 형광변화를 형광광도계로 관찰하였다. 그 결과 TMP의 첨가에 의한 제조예 1, 제조예 2, 제조예 3 및 제조예 4의 고분자(1), (2), (3), (4) 435 nm 청색형광은 각각 0.02%, 0.14%, 0.07%, 0.12%로 감소 하였으며, TEP는 0.6%, 0.11%, 0.23%, 0.15% TBP는 0.02%, 0.1%, 0.14%, 0.08%로 감소하였다. 이는 아주 미미한 변화로서 다른 유기인화합물과 퀴녹살린계 고분자의 상호작용이 없음을 확인할 수 있었다. 또한 종이여과지로 제조한 스트립 센서와 PMMA 또는 PEO를 이용하여 전기방사를 통해 얻어진 나노섬유 센서에서도 DCP를 제외한 다른 유기인화합물에 대해 형광변화가 없는 것을 확인하였다.

[0076] 이상의 결과로 보아 제조된 퀴녹살린계 형광 공액화 고분자는 DCP의 존재와 농도에 따라 형광세기의 변화가 나타나며, DCP에 대하여 선택적인 화학 센서로 이용될 수 있음을 확인하였다.

도면

도면1

