



(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl.

C08F 12/28 (2006.01)
C08F 212/32 (2006.01)
G01N 37/00 (2006.01)

(45) 공고일자 2007년03월14일
(11) 등록번호 10-0692623
(24) 등록일자 2007년03월02일

(21) 출원번호 10-2006-0037332
(22) 출원일자 2006년04월25일
심사청구일자 2006년04월25일

(65) 공개번호
(43) 공개일자

(73) 특허권자 충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자 이택승
대전 유성구 신성동 대림두레아파트 106-503
김형준
대전 유성구 지족동 열매마을7단지 703-402

(74) 대리인 김원준

(56) 선행기술조사문헌
JP12309566 US6201013
US6448446
* 심사관에 의하여 인용된 문헌

심사관 : 박종일

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 화학센서 및 반응 중간체용 방향족 아민계 고분자 화합물 및 이를 포함하는 수지 조성물

(57) 요약

본 발명은 다이아민기가 인접하여 존재하는 방향족 아민계 고분자 화합물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 화학센서로 이용이 가능하고, 아민기의 반응성을 이용하여 고분자 반응을 통한 질소 원자를 함유하는 방향족 공액화(conjugated) 고분자를 제조할 수 있는 오르토-페닐렌다이아민계 고분자 화합물과 이를 함유하는 수지 조성물 및 상기 화합물과 수지 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

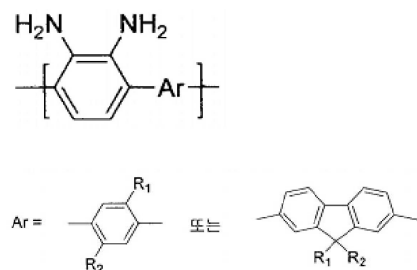
본 발명에 따른 고분자 화합물은 음이온에 대한 인지물질로 사용할 수 있으며, 특히 불소 이온에 대한 선택성이 높아서 화학센서로서 음이온, 특히 불소 이온을 정량적, 정성적으로 분석하는 것이 가능하므로, 임상실험, 환경측정, 화학분석 등이 널리 사용될 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1.

하기 화학식 1로 표시되는 오르토-페닐렌다이아민계 고분자 화합물.

[화학식 1]



R_1 = 하나 이상의 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알킬기 또는 하나 이상의 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알콕시기;

R_2 = 하나 이상의 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알킬기 또는 하나 이상의 할로겐이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알콕시기.

청구항 2.

제 1 항에 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-에틸헥실옥시로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로하는 오르토-페닐렌다이아민계 고분자 화합물.

청구항 3.

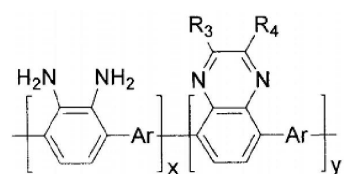
제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

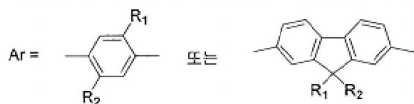
상기 고분자 화합물은 수평균 분자량이 3,000 내지 100,000인 오르토-페닐렌다이아민계 고분자 화합물.

청구항 4.

하기 화학식 2로 표시되는 오르토-페닐렌다이아민 단위와 퀴녹살린 단위를 동시에 갖는 고분자 화합물.

[화학식 2]





R_1 = 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 알콕시기;

R_2 = 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 알콕시기.

R_3 = 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알킬기, 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알콕시기, 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 아틸기, 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 헤테로환 또는 할로젠기.

R_4 = 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알킬기, 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알콕시기, 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 아틸기, 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 헤테로환 또는 할로젠기.

x = 오르토-페닐렌다이아민 단위의 조성 몰분율을 나타내는 0에서 1의 값.

y = 1- x 로 퀴녹살린 단위의 조성 몰분율을 나타내는 0에서 1의 값.

청구항 5.

제 4 항에 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-에틸헥실옥시로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로하는 오르토-페닐렌다이아민 단위와 퀴녹살린 단위를 동시에 갖는 고분자 화합물.

청구항 6.

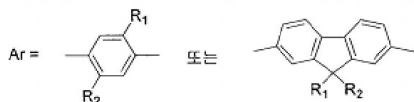
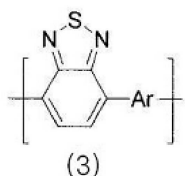
제 4 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 고분자 화합물은 수평균 분자량이 3,000 내지 100,000인 오르토-페닐렌다이아민 단위와 퀴녹살린 단위를 동시에 갖는 고분자 화합물.

청구항 7.

화학식 3의 방향족 싸이아다리아졸 고분자 화합물을 환원시키는 것을 특징으로 하는 제 1 항의 오르토-페닐렌다이아민계 고분자 화합물의 제조 방법.

[화학식 3]



R_1 = 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 알콕시기;

R_2 = 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 알콕시기.

청구항 8.

제 1 항에 의한 오르토-페닐렌디아민계 고분자 화합물과 다이케톤을 반응시키는 것을 특징으로 하는 제 4 항의 오르토-페닐렌디아민 단위와 퀴녹살린 단위를 동시에 갖는 고분자 화합물의 제조 방법.

청구항 9.

제 1 항 또는 제 2 항에 의한 고분자 화합물을 포함하는 화학센서용 수지 조성물.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 다이아민기가 인접하여 존재하는 방향족 아민계 고분자 화합물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 특정 이온을 선택적으로 인식하여 화학센서로 이용이 가능하고, 아민기의 반응성을 이용하여 고분자 반응을 통한 질소 원자를 함유하는 방향족 공액화(conjugated) 고분자를 제조할 수 있는 다이아민기가 인접하여 존재하는 방향족 아민계 고분자 화합물과 이를 함유하는 수지 조성물 및 상기 화합물과 수지 조성물을 제조하는 방법에 관한 것이다.

임상진단, 화학측정, 또는 환경측정 등 많은 경우에 시험 용액에 함유되어 있는 다양한 이온의 농도를 신속 정확하게 분석할 필요가 있다. 이러한 분석에는 특정 이온에 선택성이 있는 물질을 이용한 다양한 종류의 화학센서물질들이 사용되며, 센서의 일반적인 감지신호는 전기, 저항, 전위차 등의 전기적 성질이나 색채, 형광 등의 광학적 성질을 이용한다. 이중에서도 색의 변화는 육안으로도 쉽게 판별이 가능하므로 특별한 장비가 없어도 측정이 용이한 방법 중의 하나이다.

상기와 같은 색 변화를 일으키는 화학센서로서는 일반적으로 저분자 물질들이 많이 이용되고 있으며, 측정 대상 물질도 이온이나 분자와 같은 다양한 화학종을 감지할 수 있다.

그 중 음이온을 감지하는 센서물질의 개발은 현재 많은 관심을 끌고 있으며, 특히 센서물질의 색이나 형광의 변화에 의한 음이온의 감지는 그 감지 신호의 민감도 때문에 널리 사용되고 있다(R. Martinez-Manez, F. Sancenon, Chem. Rev. 103,

4419, 2003). 음이온 중에서도 불소 음이온의 감지는 환경적으로나 생리적으로도 중요한 요소가 되고 있다. 건강한 사람의 생리적인 불소이온의 농도는 20~60 μ g/L 이하여야 하며, 높은 불소 이온 수치는 인체 내 효소 기능을 방해하여 유독물질의 분해를 저하시킨다.

다양한 음이온을 색변화에 의한 컬러센서로 감지하는 노력은 저분자 물질에 의하여 많이 시도되었다. 이들은 아민기, 하이드록시기 등 전자 주개(donor) 역할을 하는 작용기가 많이 포함되어 있으며, 음이온의 접근 시 전하이동에 의해 전자 밀도가 변화하여 궁극적으로 색 변화를 유도하는 것으로 알려져 있다(H. Miyaji, J. Sessler, Angew. Chem. Int. Ed. 40, 154, 2001).

상기와 같은 저분자 물질을 이용한 화학센서는 저분자 컬러센서 물질과 피측정물이 용매에 용해된 상태에서만 측정이 가능하므로 측정이 반드시 용액상태에서 이루어져야 한다. 따라서 박막센서소자나 광섬유 센서와 같이 감지측정이 고상에서 이루어지기 위해서는 상기의 저분자 컬러센서 물질을 지지하여 박막화 또는 구상화시킬 수 있는 다른 고분자 지지체가 필요하다.

상기와 같은 컬러센서 저분자물질을 단분자 상태로 폴리염화비닐 등의 다른 지지체 고분자와 혼합하여 사용할 경우, 혼합시 일정 비율이상 혼합이 어려울 뿐만 아니라, 지지체 고분자가 감지신호를 방해하거나 피측정물과 상호 작용에 영향을 미쳐 센서 분자의 민감도 및 선택성을 저하시킬 수 있다. 또한 박막센서로 이용하기 위하여 기질위에 스핀 코팅하면 지지체 고분자와 저분자 컬러센서 물질간의 상용성이 좋지 않아 박막의 질이 저하될 수 있어 센서 분자의 성능에 영향을 줄 수 있다.

분자 구조 내에 다이아민기를 인접하여 갖고 있는 공액화 고분자 화합물은 퀴녹살린계 고분자 화합물과 같이 질소 원자를 방향족 공액화 구조 내에 포함하는 고분자 화합물을 제조하는 반응 중간체로의 사용 등 많은 용도가 있다. 하지만 상기의 아민기를 갖는 고분자 화합물은 제조 시 아민기 특유의 특성으로 인하여 중합을 방해하므로 제조가 어려운 것으로 알려져 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

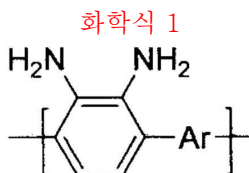
본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로, 불소 음이온만을 선택적으로 인지하여 색 변화로서 감지 신호를 나타내는 컬러화학센서로의 응용이 가능한 다이아민기가 인접하여 존재하는 방향족 아민계 고분자 화합물과 이를 함유하는 수지 조성물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

본 발명의 또 다른 목적은 상기 고분자 화합물과 수지 조성물을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

또한 본 발명은 상기 고분자 화합물의 작용기(functional group)인 다이아민기의 반응성을 이용하여 다이케톤과의 반응을 통하여 퀴녹살린계 고분자 화합물과 같은 질소 원자를 포함하는 방향족 공액화 고분자 화합물을 제조하는 방법 및 상기 방법에 의해 제조된 고분자 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

발명의 구성

전술한 목적을 달성하기 위한 본 발명의 다이아민기가 인접하여 존재하는 방향족 아민계 고분자 화합물은 오르토-페닐렌 다이아민기를 고분자 주쇄에 갖는 [화학식 1]의 오르토-페닐렌다이아민계 고분자인 것을 특징으로 한다.

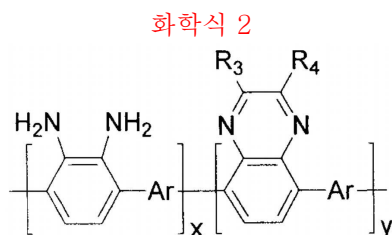


상기 화학식에서 Ar은 벤젠, 플루오렌 등을 포함하는 방향족 화합물이며, 다음과 같은 구조를 가진다.



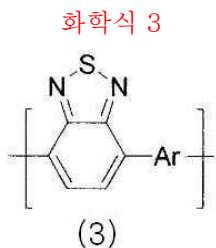
R₁과 R₂는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알킬기 또는 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알콕시기로, 상기 알킬기 또는 알콕시기는 추가로 하나 이상의 할로겐으로 치환될 수 있다. 상기 치환체 R₁과 R₂는 구체적으로 n-헥실, n-헵틸, n-옥틸, n-데실, n-도데실, 2-에틸헥실, n-헥실옥시, n-헵틸옥시, n-옥틸옥시, n-데실옥시, 2-에틸헥실옥시로부터 선택되거나 조합하여 선택되는 것을 포함한다.

또한 본 발명의 다이아민기가 인접하여 존재하는 방향족 아민계 고분자 화합물은 오르토-페닐렌다이아민 단위와 퀴녹살린 단위를 갖는 공중합체 형태의 [화학식 2]의 방향족 아민계 고분자인 것을 특징으로 한다.



상기 화학식 2에서 Ar은 화학식 1과 동일하며, x와 y값은 각 반복 단위의 조성을 몰분율로 나타낸 것으로서, x값은 0에서 1까지이고 y값은 1-x이다. R₃와 R₄는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알킬기, 아릴기, 헤테로환, 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알콕시기 및 할로겐기로 구성되는 군으로부터 선택되어 진다. 또한 상기 알킬기나, 아릴기, 헤테로환 또는 알콕시기는 추가로 하나 이상의 할로겐으로 치환될 수 있다.

본 발명에 따른 [화학식 1]의 고분자 화합물은 [화학식 3]의 방향족 싸이아다리아졸 고분자 화합물을 환원시키는 것에 의해 제조된다.



상기 화학식 3에서 Ar은 화학식 1과 동일하다. 상기 화학식 3의 방향족 벤조싸이아다리아졸계 고분자는 공지의 여러 가지 방법에 의해 제조될 수 있으며(B. Liu, G. C. Bazan, J. Am. Chem. Soc. 126, 1942, 2004; C. G. Bangcuyo, U. H. F. Bunz, Macromolecules 34, 7592, 2001; A. Dhanabalan, R. A. J. Janssen, Macromolecules 34, 2495, 2001), 상기 화합물의 제조 방법에 의해 본 발명이 제한 되는 것은 아니다. 본 발명의 실시예에서는 벤조싸이아다리아졸 화합물과 동일 몰수의 방향족 단량체를 스즈키 커플링 반응하여 방향족 싸이아다리아졸 고분자 화합물을 제조하였으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[화학식 2]의 오르토-페닐렌다이아민 단위와 퀴녹살린 단위를 동시에 갖는 공중합체 형태의 고분자 화합물은 상기 방법에 의해 제조된 본 발명의 오르토-페닐렌다이아민계 고분자 화합물을 다이케톤과 반응하는 것에 의해 제조된다.

이하에서는, 스즈키 커플링에 의한 방향족 싸이아다리아졸 고분자 화합물의 제조 방법을 예로 들어 각 반응을 단계별로 상세히 설명한다.

(A) 방향족 싸이아다리아졸 고분자 화합물(3)의 제조

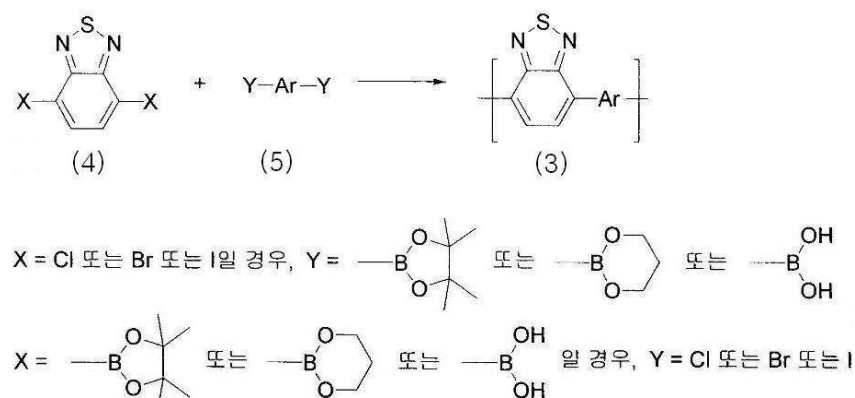
벤조싸이아다리아졸 화합물(4)과 동일 몰수의 방향족 단량체(5)를 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 존재 하에서 스즈키 커플링 반응에 의하여 방향족 싸이아다리아졸 고분자 화합물을 제조하는 단계이다.

방향족 단량체로는 본 실시예에서는 2-위치와 5-위치가 알킬기나 알콕시기로 치환된 벤젠-1,4-다이보론산 또는 9-위치가 알킬기나 알콕시기로 하나 또는 두개가 치환된 플루오렌-2,7-비스(트리메틸렌보레이트)를 이용하여 고분자 화합물을 제조하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며 스즈키 커플링에 의하여 상기의 방향족 벤조싸이아다리아졸 고분자 화합물을 생성할 수 있는 것이라면 어떠한 단량체도 무방하다.

동일 당량의 벤조싸이아다리아졸 유도체와 벤젠(혹은 플루오렌) 유도체는 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 존재 하에서 스즈키 커플링 반응에 의해 고분자를 이루게 된다(N. Miyaura, A. Suzuki, Chem. Rev. 95, 2457, 1995). 방향족 싸이아다리아졸 고분자 화합물은 두가지 방법으로 제조할 수 있으며, 보다 구체적으로 첫 번째 방법은, 다이할로벤조싸이아다리아졸과 양 말단에 보란 또는 보론산 또는 보론 에스터 등의 작용기를 갖는 벤젠(혹은 플루오렌) 단량체를 스즈키 커플링 반응에 의해 고분자화 하는 것이며, 다른 한 가지 방법은 이와 반대로 양 말단에 보란 또는 보론산 또는 보론 에스터 등의 작용기를 갖는 벤조싸이아다리아졸과 다이할로벤젠 (혹은 플루오렌) 단량체를 스즈키 커플링하여 고분자화하여 제조하는 것이다. 상기 두가지 방법 중 어떤 방법을 사용하는 지에 따라 적절한 벤조싸이아다리아졸 유도체와 벤젠(혹은 플루오렌) 유도체를 선정하여 사용할 수 있다.

상기 단계를 반응식으로 나타내면 반응식 1과 같다. 이때, 하기 Ar은 상기 화학식 1에서 규정한 것과 동일하다.

[반응식 1]



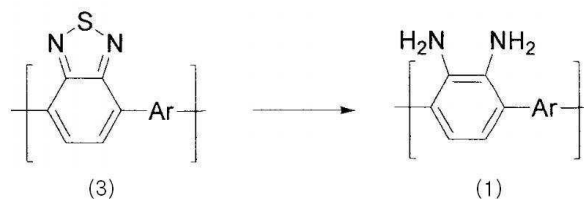
(B) 오르토-페닐렌다이아민계 고분자 화합물(1)의 제조

(A) 단계에서 제조된 벤조싸이아다리아졸기를 갖는 방향족 고분자 화합물(3)의 환원반응에 의하여 주쇄에 오르토-페닐렌다이아민기를 갖는 고분자 화합물(1)을 제조하는 단계이다.

방향족 싸이아다리아졸기는 환원제와 반응하여 오르토-페닐렌다이아민기를 형성한다(D. Aldakov, M. A. Palacios, P. Anzenbacher, Jr., Chem. Mater. 17, 5238, 2005). 따라서 상기 (A) 단계에서 제조된 벤조싸이아다리아졸기를 갖는 방향족 고분자 화합물을 환원시키면 주쇄에 오르토-페닐렌다이아민기를 갖는 고분자 화합물을 제조할 수 있다. 본 발명의 실시예에서는 환원제로서 리튬 알루미늄 하이드라이드를 사용하였으나, 이에 한정되는 것은 아니며, 소듐 보로하이드라이드, 리튬 알루미늄 하이드라이드, 니켈, 염화주석과 같은 환원제를 사용하여도 동일한 반응을 유도할 수 있다.

상기 단계를 반응식으로 나타내면 반응식 2과 같다. 이때, 하기 Ar은 상기 화학식 1에서 규정한 것과 동일하다.

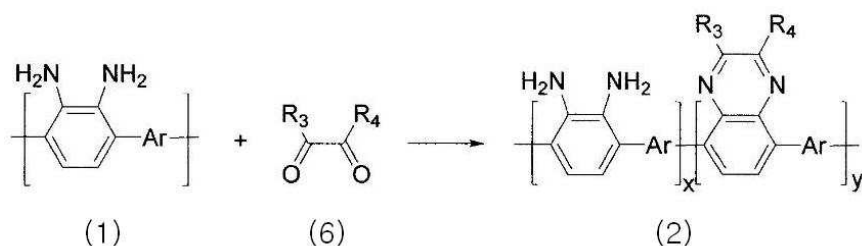
반응식 2



(C) 오르토-페닐렌다이아민 단위와 퀴녹살린 단위를 동시에 갖는 공중합체 형식의 고분자 화합물(2)의 제조

(B) 단계에서 제조된 오르토-페닐렌다이아민계 고분자 화합물(1)의 다이아민기와 다이케톤(6)과의 반응성을 이용하여 주쇄에 오르토-페닐렌다이아민 단위와 퀴녹살린 단위를 동시에 가지는 공중합체 형식의 고분자 화합물(2)을 제조하는 단계이다.

반응식 3



본 발명의 실시예에서는 다이케톤 화합물(6)로서 R_3 와 R_4 가 벤젠인 벤질을 사용하였지만, 이에 한정되는 것은 아니며 상기 반응식 3에 의하여 방향족 오르토-페닐렌다이아민 단위와 퀴녹살린 단위를 함께 갖는 공중합 형태의 고분자 화합물을 생성할 수 있는 것이라면 어떠한 다이케톤 유도체도 무방하다. 즉, R_3 와 R_4 는 서로 동일하거나 상이할 수 있으며, 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알킬기, 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 직쇄 또는 분지쇄인 C1 내지 C20의 알콕시기, 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 아릴기, 하나 이상의 할로젠이 치환되거나 치환되지 않은 헤테로환 또는 할로젠기로 구성되는 군으로부터 선택되어 진다. 또한 상기 알킬기나, 아릴기, 헤테로환 또는 알콕시기는 추가로 하나 이상의 할로젠으로 치환될 수 있다.

상기 반응에 의한 화학식 2의 고분자 화합물 내에 존재하는 오르토-페닐렌다이아민 단위의 몰분율(x) 및 퀴녹살린 단위의 몰분율(y)는 반응 중 투입하는 다이케톤의 당량비에 의해 조절할 수 있다. 즉, 다이케톤의 당량비가 증가하면 할수록 퀴녹살린 단위의 몰분율(y)은 비례적으로 증가한다.

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

본 발명에 따른 오르토-페닐렌다이아민기를 주쇄에 갖는 화학식 1의 고분자 화합물 또는 이를 구성 성분으로 하는 화학센서는 음이온을 검출하는데 유용하며, 특히 실시예에서 볼 수 있듯이 불소 이온을 선택적으로 감지하기 위한 용도로서 이용될 수 있다. 또한 고분자 주쇄에 존재하는 오르토-페닐렌다이아민기 내 다이아민기의 반응성을 이용하여 다양한 종류의 질소 원자를 갖는 공중합체 형태의 방향족 공액화 고분자 화합물을 제조할 수 있다.

또한 본 발명에 따른 오르토-페닐렌다이아민 단위와 퀴녹살린 단위를 동시에 갖는 화학식 2의 고분자 화합물 또는 이를 고분자를 구성 성분으로 하는 화학센서역시 음이온을 검출하는데 유용하며, 특히 실시예에서 볼 수 있듯이 불소 이온을 선택적으로 감지하기 위한 용도로서 이용될 수 있다. 특히, 화학식 2의 고분자 화합물은 R_3 또는 R_4 의 종류에 따라 콘주게이션을 이루는 고분자의 전자 밀도가 변화할 수 있기 때문에 다양한 형광을 갖는 퀴녹살린 고분자를 얻을 수 있게 된다. 화학구조의 변화에 따른 R_3 과 R_4 의 종류에 따라 고분자 화합물 내 전자 주개·받개 구조를 용이하게 만들 수 있어 본 발명에 의한 화학식 2의 고분자 화합물은 유기 트랜지스터 재료로 응용할 수도 있다.

그 결과는 일반 가시광선 영역하에서 눈으로 쉽게 확인할 수 있을 뿐 아니라 자외선 분광장치를 이용해서도 쉽게 관찰할 수 있는 장점을 가지고 있다. 상기 효과는 오르토-페닐렌디아민이 고분자의 주쇄가 아닌 측쇄에 존재한다고 해도 변함이 없을 것이다.

본 발명에 의한 고분자 화합물은 고분자 자체로 사용할 수도 있지만 수지 조성물로서 화학센서로 사용할 수 있다. 보다 구체적으로 본 발명에 의한 오르토-페닐렌디아민계 고분자 화합물 또는 오르토-페닐렌디아민 단위와 퀴녹살린 단위를 동시에 갖는 고분자 화합물을 DMF 또는 THF 등의 유기 용매에 녹인 후 용액 상태에서 혹은 회전 도포법에 의하여 유리, 석영 등에 박막을 형성하여 센서 물질로 사용할 수 있다. 이 과정에서 박막 형성 향상제 및/또는 용해도 또는 감도 증가를 위한 첨가제가 혼합된 수지 조성물로서 화학센서로 사용할 수 있다(Z. Lin, S. Ou, C. Duan, B. Zhang, S. Bai, Chem. Commun. 624, 2006). 상기 박막 형성 향상제로는 사이클로헥사논, 다이옥산, 프로필렌 글리콜 에틸에테르 아세테이트, 폴리비닐피롤리돈 등의 첨가제를 사용할 수 있으며 용해도 또는 감도 증가를 위한 첨가제로는 사이클로헥사논, 다이옥산, 아세트산, 트리플루오로아세트산 등을 사용할 수 있으나, 상기 효과를 나타낼 수 있는 것이라면 당업자에게 있어서는 선택의 문제이며 이에 한정되는 것은 아니다. 상기 조성물에서 첨가제는 고분자 100 중량부에 대하여 박막형성 향상제는 1 내지 20 중량부를, 용해도 또는 감도 증가를 위한 첨가제는 1 내지 20 중량부를 함유하는 것이 바람직하다.

이하 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 그러나, 이들 실시예는 예시적인 목적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

실시예

실시예 1 : 고분자 제조를 위한 단량체(4)의 제조

4,7-다이브로모벤조[c][1,2,5]싸이아다리아졸((4), X=Br)의 제조

벤조[c][1,2,5]싸이아다리아졸 10g(73.4mmol)을 50mL의 브롬산에 첨가한 후 100~110℃로 가열하였다. 상기 용액에 브롬 11.3mL(220mmol)를 적가한 후 원활한 교반을 위해서 브롬산 20mL를 추가로 첨가하였다. 2시간 동안 교반 후 상기 반응물을 여과하고, 여액을 상온으로 냉각한 후 다시 여과하였다. 최종적으로 여과하여 얻은 고체를 물에 3회 세척한 후 다시 메탄올로 세척하고 건조하여 16.37g의 4,7-다이브로모벤조[c][1,2,5]싸이아다리아졸(75.8%)을 얻었다.

^1H NMR(500MHz, CDCl_3) δ =7.75ppm(2H, 방향족)

실시예 2 : 벤조싸이아다리아졸계 고분자 화합물(3)의 제조

A) Ar=2,5-di-n-hexyloxybenzene인 벤조싸이아다리아졸계 고분자(3)의 제조

4,7-다이브로모벤조[c][1,2,5]싸이아다리아졸 0.5g(1.7mmol)과 2,5-비스(헥실옥시)-1,4-페닐렌다이보론산 0.622g(1.7mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.097g(0.085mmol)을 습기가 제거된 20mL의 THF에 용해시키고 90℃에서 환류하였다. 여기에 2M Na_2CO_3 8mL, Aliquat 336을 3~5방울 넣고 48시간동안 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 물, 메탄올, 아세톤의 순서대로 차례로 세척하고, 건조하여 Ar=2,5-di-n-hexyloxybenzene인 벤조싸이아다리아졸계 고분자(3)를 얻었다.

^1H NMR(300MHz, CDCl_3) δ =0.80~4.01ppm(26H, 알킬), 7.27~7.96ppm(4H, 방향족)

B) Ar=9,9-dihexylfluorene인 벤조싸이아다리아졸계 고분자(3)의 제조

4,7-다이브로모벤조[c][1,2,5]싸이아다리아졸 1g(3.4mmol)과 9,9-다이헥실플루오렌-2,7-비스(트리메틸렌보레이트) 1.7g(3.4mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.2g(0.173mmol)을 습기가 제거된 30mL의 THF에 용해시키고 90℃에서 환류하였다. 여기에 2M Na_2CO_3 8mL, Aliquat 336을 3~5방울 넣고 48시간동안 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 물, 메탄올, 아세톤의 순서대로 차례로 세척하고, 건조하여 Ar=9,9-dihexylfluorene인 벤조싸이아다리아졸계 고분자(3)를 얻었다.

^1H NMR(300MHz, CDCl_3) δ =0.79~1.57ppm(26H, 알킬), 7.96~8.12ppm(8H, 방향족)

실시예 3 : 오르토-페닐렌디아민계 고분자 화합물(1)의 제조

A) Ar=2,5-di-n-hexyloxybenzene인 오르토-페닐렌디아민계 고분자(1)의 제조

실시예 2의 (A)에서 제조된 Ar=2,5-di-n-hexyloxybenzene인 벤조싸이아다리아졸계 고분자(3) 0.1g(0.24mmol)을 습기가 제거된 THF 20mL에 녹인 후 리튬 알루미늄 하이드라이드(LiAlH_4) 0.1g(24mmol)을 첨가하였다. 상온에서 2시간 동안 교반 하고 60℃로 승온하여 추가로 17시간 동안 교반한 후 반응 용액을 과량의 물에 부어 교반하였다. 석출된 고체를 여과하고 물과 메탄올을 사용하여 차례로 세척한 후 건조하여 Ar=2,5-di-n-hexyloxybenzene인 오르토-페닐렌디아민계 고분자(1)을 얻었다.

^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ =0.82~4.03ppm(26H, 알킬), 4.15ppm(4H, 아민), 7.31~8.01ppm(4H, 방향족)

B) Ar=9,9-dihexylfluorene인 오르토-페닐렌디아민계 고분자(1)의 제조

실시예 2의 (B)에서 제조된 Ar=9,9-dihexylfluorene인 벤조싸이아다리아졸계 고분자(3) 0.4g(0.853mmol)을 습기가 제거된 THF 50mL에 녹인 후 리튬 알루미늄 하이드라이드(LiAlH_4) 0.32g(8.53mmol)를 첨가하였다. 상온에서 2시간 동안 교반 하고 60℃로 승온하여 추가로 17시간 동안 교반한 후 반응 용액을 과량의 물에 부어 교반하였다. 석출된 고체를 여과하고 물과 메탄올을 사용하여 차례로 세척한 후 건조하여 Ar=9,9-dihexylfluorene인 오르토-페닐렌디아민계 고분자(1)을 얻었다.

^1H NMR(400MHz, CDCl_3) δ =0.80~1.62ppm(26H, 알킬), 3.75ppm(4H, 아민), 6.91~7.84ppm(8H, 방향족)

실시예 4 : 오르토-페닐렌디아민 단위와 퀴녹살린 단위를 동시에 갖는 고분자 화합물(2)의 제조

A) Ar=2,5-di-n-hexyloxybenzene, R_3 와 R_4 =benzene인 고분자(2)의 제조

실시예 3의 (A)에서 제조된 Ar=2,5-di-n-hexyloxybenzene인 오르토-페닐렌디아민계 고분자(1) 1g(2.27mmol)과 벤질 0.5g(2.27mmol)을 THF 50mL에 녹인 후 24시간 동안 환류시켰다. 환류 후 반응 용액을 상온으로 냉각시킨 다음 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 석출된 고체를 여과한 다음 메탄올로 세척하고 건조하여 Ar=2,5-di-n-hexyloxybenzene, R_3 와 R_4 =benzene인 고분자(2)를 얻었다.

^1H NMR(500MHz, CDCl_3) δ =0.95~4.1ppm(알킬), 3.76ppm(아민), 6.97~8.015ppm(방향족)

B) Ar=9,9-dihexylfluorene인 R_3 와 R_4 =benzene인 고분자(2)의 제조

실시예 3의 (B)에서 제조된 Ar=9,9-dihexylfluorene인 오르토-페닐렌디아민계 고분자(1) 1g(2.27mmol)과 벤질 0.5g(2.27mmol)을 THF 50mL에 녹인 후 24시간 동안 환류시켰다. 환류 후 반응 용액을 상온으로 냉각시킨 다음 과량의 메탄올에 부어 고체를 석출시켰다. 석출된 고체를 여과한 다음 메탄올로 세척하고 건조하여 Ar=9,9-dihexylfluorene인 R_3 와 R_4 =benzene인 고분자(2)를 얻었다.

^1H NMR(500MHz, CDCl_3) δ =0.95~1.59ppm(알킬), 3.76ppm(아민), 6.97~8.05ppm(방향족)

실시예 5 : 제조된 고분자의 화학센서로서의 성능 평가

실시에 3의 (A), (B) 및 4의 (A), (B)에 의하여 제조된 고분자 화합물들의 불소 음이온에 대한 화학적 검출 능력을 확인하기 위하여 상기 고분자 화합물들을 각각 THF에 녹여 1.7×10^{-3} 몰 농도로 맞추었다. 여기에 테트라부틸암모늄 이온을 대이온으로 갖는 F^- , Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , AcO^- 의 THF 용액을 소량씩 첨가하면서 2.2×10^{-3} 몰농도까지 용액의 색변화를 자외선 분광기에 의해 측정하고, 또한 형광광도계를 이용하여 형광의 변화를 관찰하였다.

그 결과 발명에 의한 고분자 화합물 (1) 또는 (2)는 불소 음이온에 대해서만 용액의 색상이 변화하였는데, 고분자 화합물 (1)(실시에 3의 (A) 및 (B))의 경우 불소 음이온의 첨가에 의하여 무색에서 갈색으로 변하였고, 고분자 화합물 (2)(실시에 4의 (A) 및 (B))의 경우 노란색에서 갈색으로 변하였다. 자외선 분광기에 의한 흡수를 측정한 결과 고분자 화합물 (1)의 경우 336 nm에서 흡수 밴드를 보이는데 불소 음이온 첨가에 의하여 흡광도가 약 10% 정도 증가하였으며, 고분자 화합물 (2)의 경우 333 nm에서 흡수 밴드를 보이는데 불소 음이온 첨가에 의하여 약 30% 정도 흡광도가 증가하였다. 또한 형광 광도계 측정 결과 고분자 화합물 (1)의 경우 477 nm의 청색 형광을 보이는 것이 불소 음이온 첨가에 의하여 형광 강도가 65% 감소하였으며, 고분자 화합물 (2)의 경우 523 nm의 녹색형광을 보이는 것이 불소 음이온 첨가에 의하여 형광 강도가 65% 감소하였다.

이상의 결과로 보아 제조된 고분자들은 모두 불소 음이온에 선택적인 화학센서로 이용될 수 있음을 확인할 수 있었다.

발명의 효과

이상과 같이 본 발명에 따른 고분자 화합물은 음이온에 대한 인지물질로 사용할 수 있으며, 특히 불소 이온에 대한 선택성이 높아서 화학센서로서 음이온, 특히 불소 이온을 정량적, 정성적으로 분석하는 것이 가능하므로, 임상실험, 환경측정, 화학분석 등이 널리 사용될 수 있다.

또한 상기 오르토-페닐렌다이아민계 고분자(1)는 다이케톤과의 반응을 통하여 질소 원자를 갖는 공액화 방향족 고분자 화합물을 제조할 수 있는 유용한 반응 중간체로 널리 사용될 수 있다.

지금까지 기술한 본 발명의 고분자 물질은 센서용 재료, 화학반응의 중간체 재료 등 다양한 기술 분야에 응용 가능하며, 특히 손님 분자 등의 조절에 의한 응답성, 선택성 등의 센서 기능에 부합되는 물성을 갖고 있어 분자인식형 센서 재료에 적용될 수 있다.