

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2011-0099529 (43) 공개일자 2011년09월08일
(51) Int. Cl. <i>C09K 11/06</i> (2006.01) <i>G01N 21/64</i> (2006.01)	(71) 출원인 충남대학교산학협력단 대전 유성구 궁동 220 충남대학교	(72) 발명자 이택승 대전광역시 유성구 관평동 테크노밸리6단지 운암 아파트 611-2001 권나영 대전광역시 서구 둔산2동 향촌아파트 109-103
(21) 출원번호 10-2010-0018607 (22) 출원일자 2010년03월02일 심사청구일자 2010년03월02일	(74) 대리인 박창희, 김종관, 권오식	

전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 수용성 형광 공액화 고분자 화합물-수은-티민 복합체를 이용한 수은 이온의 선택적 검출방법

(57) 요약

본 발명은 이온성기를 갖는 수용성 공액화 고분자 화합물, 수은 이온과 티민의 상호작용을 이용한 수용성 공액화 고분자-수은-티민 복합체, 이의 제조 및 이를 이용한 수용액 상에서 수은 이온의 선택적 검출방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이온성기를 가지는 수용성 형광 공액화 고분자 화합물, 수은 이온 및 티민이 복합체를 형성하여 수은 이온의 농도에 따라 상기 고분자 화합물의 형광 색상이 변화하는 형광센서에 관한 것이다.

특허청구의 범위

청구항 1

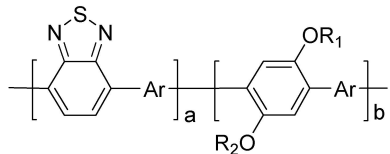
이온성기를 갖는 수용성 형광 공액화 고분자 화합물, 수은 이온 및 티민으로 이루어진 수용성 형광 공액화 고분자-수은-티민 복합체.

청구항 2

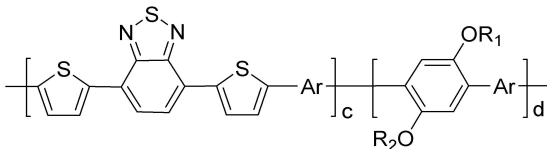
제 1항에 있어서,

상기 이온성기를 갖는 수용성 형광 공액화 고분자 화합물은 하기 화학식 1 내지 2에서 선택되는 중합단위를 갖는 수용성 형광 공액화 고분자-수은-티민 복합체.

[화학식 1]



[화학식 2]



[상기 화학식 1 내지 2에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이 할 수 있으며 말단에 술폰산염 또는 트리(C1-C7)알킬암모늄염으로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C1 내지 C6의 알킬기이고; Ar은 (C6-C20)아릴렌이고; a, b, c 및 d는 몰분율로, a 및 c는 0.08 내지 0.1이고, b 및 d는 0.9 내지 0.92이다.]

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 R₁ 및 R₂의 알킬기의 말단은 서로 독립적으로 술폰산염, 트라이메틸암모늄염, 에틸다이메틸암모늄염, 다이에틸메틸암모늄염 또는 트라이에틸암모늄염으로 치환되는 것을 특징으로 하는 수용성 형광 공액화 고분자-수은-티민 복합체.

청구항 4

제 2항에 있어서,

상기 Ar은 페닐렌인 것을 특징으로 하는 수용성 형광 공액화 고분자-수은-티민 복합체.

청구항 5

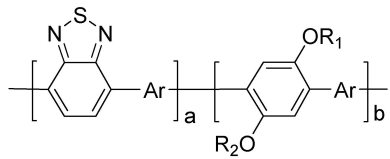
제 2항에 있어서,

상기 수용성 형광 공액화 고분자 화합물은 수평균 분자량(Mn)이 3,000 내지 100,000인 것을 특징으로 하는 수용성 형광 공액화 고분자-수은-티민 복합체.

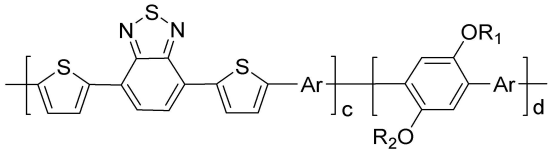
청구항 6

하기 화학식 1 또는 2의 중합단위를 가지는 수용성 형광 공액화 고분자 화합물의 황 원자와 수은 이온을 반응시켜 고분자 화합물과 수은 이온을 결합시킨 후 티민을 첨가하여 티민이 수은에 배위결합된 고분자-수은-티민 복합체를 제조하는 방법.

[화학식 1]



[화학식 2]



[상기 화학식 1 내지 2에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이 할 수 있으며 말단에 술폰산염 또는 트리(C1-C7)알킬암모늄염으로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C1 내지 C6의 알킬기이고; Ar은 (C6-C20)아릴렌이고; a, b, c 및 d는 몰분율로, a 및 c는 0.08 내지 0.1이고, b 및 d는 0.9 내지 0.92이다.]

청구항 7

제 1항 내지 제 5항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 고분자-수은-티민 복합체를 이용하여 수은 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 고분자의 회합을 통한 형광색 변화를 일으켜 수은 이온을 선택적으로 검출하는 방법.

청구항 9

제 8항에 있어서

상기 수은 이온의 선택적 검출은 형광광도계를 이용하여 측정되는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 이온성기를 갖는 수용성 공액화 고분자 화합물, 수은 이온과 티민의 상호작용을 이용한 수용성 공액화 고분자-수은-티민 복합체의 제조 및 이를 이용한 수용액 상에서 수은 이온의 선택적 검출방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 센서의 일반적인 감지 신호는 전기, 저항, 전위차 등의 전기적 성질이나 색채, 형광 등의 광학적 성질을 이용한다. 이 중에서 색의 변화 및 형광의 변화는 육안으로 쉽게 관별이 가능하므로 특별한 장비가 없어도 측정이 용이한 방법 중에 하나이다. 특히 색채 및 형광의 변화를 나타내는 센서로는 일반적으로 저분자 물질이 많이 이용되고 있으며, 측정대상물질도 이온뿐만 아니라 분자와 같은 다양한 화학종을 감지할 수 있다. 그러나 최근 공액화 고분자를 이용한 센서의 개발에 많은 관심이 집중되고 있다.

[0003] 공액화 고분자는 화학신호를 측정 가능한 전기 또는 광신호로 신호변환이 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(D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev. 100, 2537, 2000). 또한, 수용성 공액화 고분자는 공액화 고분자의 신호 증폭 현상을 이용한 감도 향상의 장점과 물에 녹는다는 특징을 이용하여 바이오물질, 단백질, DNA 등에 대한 화학 또는 바이오 센서재료로 널리 사용되고 있다(C. Li, M. Numata, M. Yu, S. Wang, S. Shinkai, Angew. Chem.

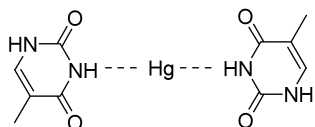
Int. Ed. 42, 4803, 2003; I. -B. Kim, J. N. Wilson, U. H. F. Bunz, Chem. Commun. 1273, 2005).

[0004] 수용성 공액화 고분자를 이용한 화학 또는 바이오 물질의 검출은 현재 많은 연구가 진행되었으며, 특히 형광의 감쇄 작용(fluorescence quenching), 형광 공명 에너지 전이(fluorescence resonance energy transfer, FRET), 회합에 의한 형광 변화(aggregation-induced fluorescence change)등 고분자 센서물질의 색이나 형광색의 변화에 의한 이온의 감지는 감지 신호의 민감도 때문에 널리 사용되고 있다. 이 중에서도 회합에 의한 형광 변화는 고분자 센서물질의 구조적 특성에 기인하는데, 이러한 현상을 나타내기 위해서는 동일 고분자 내에 에너지 주개와 받개가 동시에 존재해야 한다. 고분자가 잘 용해된 수용액 상태에서는 에너지 주개와 받개의 거리가 멀어 1차원적인 분자내 엑시톤의 이동만 나타나지만 고체 상태, 즉 회합이 일어나면 에너지 주개와 받개 간의 거리가 가까워짐에 따라 3차원적인 분자간 엑시톤 이동이 활발해진다. 이와 같이 수용액 상태와 비교하여 고체 상태에서는 고분자의 엑시톤 이동 현상이 달라짐에 따라 형광의 변화가 나타난다(A. Sartijo, T. M. Swager. J. Am. Chem. Soc. 129, 16020, 2007; F. Wang, G. C. Bazan, J. Am. Chem. Soc. 128, 15786, 2006).

[0005] 여러 피측정물 중에서도 수은 이온의 감지는 환경적, 생리적으로 중요한 요소가 되고 있다. 일반적으로 수은 이온은 독성이 있는 것으로 알려져 있고, 수은 이온이 체내에 쌓여 중독되면 신경계에 이상이 생겨 언어 장애나 운동 장애 등을 유발한다. 그렇기 때문에 생물학적 환경의 유지와 인체 내 신경계의 조절 및 항상성 유지를 위해 수은의 감지가 반드시 필요하다.

[0006] 수은 이온을 감지하기 위한 방법으로 다양한 특이적 결합의 이용이 가능하다. 수은 이온은 황 원자와 강한 결합을 갖는다. 황이 포함된 색소 화합물에 수은 이온을 첨가 시 색소 화합물과 수은 이온이 반응하여 착화합물을 형성하거나, 황이 색소 화합물에서 탈황하여 색이나 형광색의 변화를 유도한다(W. Shi, H. Ma, Chem. Commun., 1856, 2008; X. Q. Zhan, Z. H. Qian, H. Zheng, B. Y. Su, Z. Lan, J. G. Xu, Chem. Commun., 1859, 2008; Y. K. Yang, K. J. Yook, J. S. Tae, J. Am. Chem. Soc., 127, 16760, 2005).

[0007] 또한 수은 이온은 DNA 염기 중 하나인 티민과 선택적으로 결합하는 성질을 가진다. 수은 이온과 티민이 반응하면 티민-수은-티민의 복합체가 배위결합으로 형성되며 이러한 상호작용을 이용하여 티민을 포함하는 색소 화합물과 수은 이온의 회합(aggregation)을 통하여 색이나 형광색을 변화 시킬 수 있다(J. S. Lee, H. Y. Jun, J. S. Kim, Adv. Mater. 21, 1, 2009; J. S. Li, J. J. Yao, W. W. Zhong, Chem. Commun., 4962, 2009).



티민-수은-티민 복합체

[0008]

[0009] 상기와 같은 수은 이온과의 결합으로 수은을 감지하려는 노력은 저분자 및 고분자 물질에 의하여 많이 시도되었으나. 하지만 대부분의 수은 감지 방법들은 유기용매에서 이루어지므로 실제로는 수은 이온의 검출에 대한 환경적 조건에 타당하지 않았다. 또한 연구된 대부분의 수은 감지 방법은 색이나 형광색의 변화가 아닌 형광의 증가 및 감소의 형태로 측정된 것이 많다. 이러한 경우 매우 적은 농도 차에서의 감지가 쉽게 구별될 수 없기 때문에 민감도 및 선택성의 문제를 갖는다. 그리고 고분자 물질에 수은 이온의 수용체(receptor)의 분자 내 도입을 위한 일반적인 합성의 방법은 복잡하기 때문에 수은 이온이 감지를 단순화하기 위한 방법을 본 발명에서 제시하고자 한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 화학 및 바이오센서로서 넓은 응용이 가능한 이온성기를 갖는 수용성 형광 공액화 고분자 화합물을 이용하여 고분자-수은-티민의 복합체의 형성을 통하여 수은 이온을 선택적으로 검출하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 또한, 본 발명은 이온성기를 갖는 수용성 형광 공액화 고분자 화합물, 수은 이온 및 티민으로 이루어진 수용성 형광 공액화 고분자-수은-티민 복합체 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.

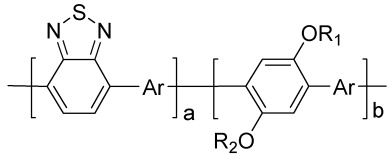
과제의 해결 수단

[0012] 본 발명은 이온성기를 갖는 수용성 공액화 고분자 화합물, 수은 이온과 티민의 상호작용을 이용한 수용성 공액화 고분자-수은-티민 복합체, 이의 제조 및 이를 이용한 수용액 상에서 수은 이온의 선택적 검출방법에 관한 것

으로, 보다 상세하게는 이온성기를 갖는 수용성 형광 공액화 고분자 화합물, 수은 이온 및 티민이 복합체를 형성하여 수은 이온의 농도에 따라 상기 고분자 화합물의 형광 색상이 변화하는 형광센서에 관한 것이다.

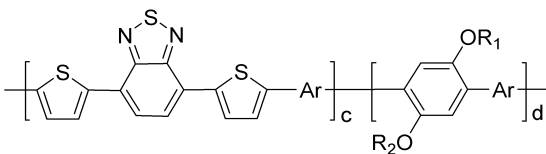
[0013] 본 발명에 사용한 상기 이온성기를 갖는 수용성 공액화 고분자 화합물은 하기 화학식 1 및 2에서 선택되는 중합 단위를 가지고 있다.

[0014] [화학식 1]



[0015]

[0016] [화학식 2]



[0017]

[0018] [상기 화학식 1 내지 2에서, R₁ 및 R₂는 서로 동일하거나 상이 할 수 있으며 말단에 술포산염 또는 트리(C1-C7)알킬암모늄염으로 치환된 직쇄 또는 분지쇄의 C1 내지 C6의 알킬기이고; Ar은 (C6-C20)아릴렌이고; a, b, c 및 d는 몰분율로, a 및 c는 0.08 내지 0.1이고, b 및 d는 0.9 내지 0.92이다.]

[0019] 상기 R₁ 및 R₂의 알킬기의 말단은 서로 독립적으로 구체적으로 술포산염, 트라이메틸암모늄염, 에틸다이메틸암모늄염, 다이에틸메틸암모늄염, 트라이에틸암모늄염으로부터 선택되거나 조합하여 선택하는 것을 포함한다. 또한 R₁ 및 R₂의 알킬기는 서로 독립적으로 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, i-부틸, n-부틸, t-부틸, n-헥틸, i-헥틸 또는 n-옥틸로부터 선택되어지며, 상기 Ar은 2가의 페닐렌이다. 상기 수용성 공액화 고분자의 분자량은 원칙적으로 제한이 없으나, 수평균 분자량(Mn)으로 3,000 내지 100,000이 바람직하고, 그 용도에 요구되는 특성에 따라 그 범위를 적절히 조절하여 사용할 수 있다.

[0020] 상기 화학식 1 또는 2로 표시되는 수용성 공액화 고분자 화합물은 벤조싸이아다리아졸 또는 비스싸이에닐벤조싸이아다리아졸을 에너지 반개로 사용하고 페닐렌을 에너지 주개로 사용하여 회합에 따라 형광색의 변화가 다르게 나타나는 특징을 갖는다. 또한 황을 포함하는 벤조싸이아다리아졸 또는 비스싸이에닐벤조싸이아다리아졸과 수은 이온과의 결합이 가능하다. 본 발명에서 사용한 수용성 형광 공액화 고분자 화합물은 본 발명자에 의하여 출원된 대한민국 특허 출원번호 10-2008-0103701에 기재되어 있고, 에너지 주개와 반개의 종류와 비율을 달리하여 회합에 의한 형광의 변화가 나타나는 특징을 가진다.

[0021] 상기 수용성 공액화 고분자 화합물은 수용액 상태에서는 고분자 화합물 내에 90%를 차지하는 큰 에너지 밴드갭을 갖는 페닐렌 구조의 청색 형광만이 나타나는 반면, 고체 상태로 회합이 일어나면 10%를 차지하는 작은 에너지 밴드갭을 갖는 벤조싸이아다리아졸 혹은 비스싸이에닐벤조싸이아다리아졸로 엑시톤의 이동이 활발해져 녹색 또는 적색의 형광이 나타난다.

[0022] 상기 수용성 공액화 고분자 화합물 또는 이를 구성 성분으로 하는 화학센서는 수은 이온을 검출하는데 유용하다. 주쇄에 포함된 벤조싸이아다리아졸 혹은 비스싸이에닐벤조싸이아다리아졸은 수은 이온과 선택적인 결합을 갖기 때문이다. 그러나 수용성 공액화 고분자와 수은 이온만의 결합으로는 형광의 감소만 일어날 뿐, 본 발명에서 요구하는 형광색의 변화는 나타나지 않는다. 하지만, 상기의 수용성 공액화 고분자와 수은 이온의 화합물에 티민을 첨가하면 수은 이온과 티민의 특이적 티민-수은-티민 복합체를 형성하며, 수용성 공액화 고분자-수은-티민-수은-고분자의 회합이 일어난다. 이에 따라 수용액으로 용해되어 있던 청색형광의 고분자 화합물이 회합에 의하여 녹색 또는 적색의 형광 변화를 일으켜 수은 이온을 감지 할 수 있다.

발명의 효과

[0023] 이상과 같이 본 발명에 따른 이온성기를 갖는 수용성 형광 공액화 고분자-수은-티민 복합체를 바탕으로 하는 감

지 시스템은 수은 이온에 대한 인지물질로 사용할 수 있으며, 특히 수은 이온이 수용성 형광 공액화 고분자 및 티민과 선택적인 결합을 하여 복합체의 회합을 이용하여 청색형광에서 녹색형광 또는 적색형광으로 형광색의 변화를 통하여 효율적인 형광색 화학센서로서 수은 이온을 감지 할 수 있다.

[0024] 지금까지 기술한 본 발명의 수용성 형광 공액화 고분자-수은-티민 복합체는 화학센서 재료, 바이오센서 재료 등 다양한 기술 분야에 응용이 가능하며, 특히 상호 물질간의 공유결합이 아닌 황을 포함하는 고분자 및 수은과 티민의 특이적 결합을 이용하여 고분자의 회합을 통한 응답성, 선택성 등의 센서 기능에 부합되는 물성을 갖고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0025] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 하지만 본 실시예에서 사용한 고분자 화합물에 국한된 것은 아니며, 엑시톤 이동에 의하여 수용액 상태와 복합체 형성에 의하여 수은 이온과의 회합 상태에서 형광색이 변화하는 에너지 주개와 받개가 같은 분자쇄 내에 존재하는 고분자 화합물이면 가능하다.

[0026] [제조예] 수용성 공액화 고분자 화합물의 제조

[0027] [제조예 1] 화학식 1의 벤조싸이아다리아졸계 고분자 화합물 ($R_1=R_2=4$ -술포네이트부틸, $Ar=1,4$ -페닐렌)의 제조

[0028] 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸 26.5 mg (0.090 mmol)과 1,4-다이브로모-2,5-비스(4-술포네이트부톡시)벤젠소디움염 474.4 mg (0.812 mmol)과 1,4-벤젠다이보론산비스(피나콜)에스터 297.7 mg (0.902 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 3.5 mg (0.003 mmol)을 습기가 제거된 6 mL의 DMF와 9 mL의 2M Na_2CO_3 혼합용액에 용해시키고 90 °C에서 48시간동안 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 500 mL의 부피비가 10:40:50인 메탄올/아세톤/에테르 혼합 용액에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 3차 증류수에 녹인 후 삼투막을 이용한 여과로 분자량이 12,400이상인 화학식 1의 고분자를 얻었다. 이를 원소분석 한 결과 a는 10%의 물분율을 차지하는 것을 알 수 있었다.

[0029] ^1H NMR(300 MHz, D_2O) δ =8.1~7.3(2H, 방향족), 7.2~6.7(2H, 방향족), 3.9(4H, 알킬기), 2.8(4H, 알킬기), 1.7~1.3(7.8H, 알킬기) ppm.

[0030] [제조예 2] 화학식 1의 벤조싸이아다리아졸계 고분자 화합물 ($R_1=R_2=3$ -N,N,N-트라이메틸암모니움프로필, $Ar=1,4$ -페닐렌)의 제조

[0031] 4,7-다이브로모-2,1,3-벤조싸이아다리아졸 26.5 mg (0.090 mmol)과 1,4-비스(3-브로모프로폭시)-2,5-다이브로모벤젠 414 mg (0.812 mmol)과 1,4-벤젠다이보론산비스(피나콜)에스터 356.2 mg (1.08 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 3.5 mg (0.003 mmol)을 습기가 제거된 9 mL의 톨루엔과 4.5 mL의 2M Na_2CO_3 혼합용액에 용해시키고 90 °C에서 48시간동안 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 200 mL의 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하고 얻어진 고체를 아세톤 200mL에 수세한 후 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 THF 10mL에 녹인 후 -78 °C로 냉각시킨 후 트라이메틸아민 4mL를 천천히 넣어주었다. 반응용액의 온도를 상온으로 승온시킨 후 6시간동안 교반한 후 아세톤 200mL에 부어 석출하였다. 석출된 고체를 3차 증류수에 녹인 후 삼투막을 이용한 여과로 분자량이 12,400이상인 화학식 1의 고분자를 얻었다. 이를 원소분석 한 결과 a는 10%의 물분율을 차지하는 것을 알 수 있었다.

[0032] ^1H NMR(300 MHz, D_2O) δ =8.1~7.3(2H, 방향족), 7.2~6.7(2H, 방향족), 4.1(4H, 알킬기), 3.8~3.2(6H, 알킬기), 2.9(4H, 알킬기), 1.7(4H, 알킬기) ppm.

[0033] [제조예 3] 화학식 2의 비스싸이아닐벤조싸이아다리아졸계 고분자 화합물 ($R_1=R_2=4$ -술포네이트부틸, $Ar=1,4$ -페닐렌)의 제조

[0034] 4,7-비스(5-브로모싸이오펜-2-일)벤조-2,1,3-싸이아다리아졸 21.6 mg (0.057 mmol)과 1,4-다이브로모-2,5-비스

(4-술포네이트부톡시)벤젠소디움염 300.0 mg (0.514 mmol)과 1,4-벤젠다이보론산비스(피나콜)에스터 188.0 mg (0.571 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 3.5 mg (0.003 mmol)을 습기가 제거된 8 mL의 DMF와 12 mL의 2M Na₂CO₃ 혼합용액에 용해시키고 100 °C에서 48시간동안 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 500 mL의 부피비가 10:40:50인 메탄올/아세톤/에테르 혼합 용액에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 3차 증류수에 녹인 후 삼투막을 이용한 여과로 분자량이 12,400이상인 화학식 3의 고분자를 얻었다. 이를 원소분석 한 결과 c는 8%의 물분율을 차지하는 것을 알 수 있었다.

[0035] ¹H NMR(300 MHz, D₂O) δ=8.1~7.3(3.1H, 방향족), 7.2~6.7(2H, 방향족), 4.0(2.8H, 알킬기), 3.0(3H, 알킬기), 2.0~1.5(5H, 알킬기) ppm.

[0036] **[제조예 4] 화학식 2의 비스싸이아다리아졸계 고분자 화합물 (R₁=R₂=3-N,N-트라이메틸암모니움프로필, Ar=1,4-페닐렌)의 제조**

[0037] 4,7-비스[5-(4,4,5,5,-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로레인-2-일)싸이오펜-2-일]벤조-2,1,3-싸이아다리아졸 41.2 mg (0.090 mmol)과 1,4-비스(3-브로모프로폭시)-2,5-다이브로모벤젠 414 mg (0.812 mmol)과 1,4-벤젠다이보론산비스(피나콜)에스터 356.2 mg (1.08 mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 3.5 mg (0.003 mmol)을 습기가 제거된 9 mL의 톨루엔과 4.5 mL의 2M Na₂CO₃ 혼합용액에 용해시키고 100 °C에서 48시간동안 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 200 mL의 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하고 얻어진 고체를 아세톤 200mL에 수세한 후 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 THF 10mL에 녹인 후 -78 °C로 냉각시킨 후 트라이메틸아민 4mL를 천천히 넣어주었다. 반응용액의 온도를 상온으로 승온시킨 후 6시간동안 교반한 후 아세톤 200mL에 부어 석출하였다. 석출된 고체를 3차 증류수에 녹인 후 삼투막을 이용한 여과로 분자량이 12,400 이상인 화학식 1의 고분자를 얻었다. 이를 원소분석 한 결과 c는 10%의 물분율을 차지하는 것을 알 수 있었다.

[0038] ¹H NMR(300 MHz, D₂O) δ=8.1~7.3(3.1H, 방향족), 7.2~6.7(2H, 방향족), 4.0(2.8H, 알킬기), 3.7~3.2(4.7H, 알킬기), 3.0(3H, 알킬기), 2.0(3.1H, 알킬기) ppm.

[0039] **[실시예] 수은 이온센서로의 성능 평가**

[0040] **[실시예 1] 벤조싸이아다리아졸을 포함하는 고분자 화합물을 이용한 수은 이온의 검출**

[0041] 제조예 1 및 제조예 2에서 제조된 벤조싸이아다리아졸계 수용성 공액화 고분자 화합물들의 수은 이온에 대한 화학적 검출 능력을 확인하기 위하여 상기 고분자 화합물들을 3차 증류수에 녹여 5.44×10^{-6} 몰농도로 맞추었다. 여기에 수은 이온의 농도에 따른 형광 변화를 확인하기 위하여 0에서 1.2×10^{-2} 몰농도까지 각기 다른 농도의 수은 이온을 3차 증류수에 녹여 소량 첨가하여 용해시켰다. 수은 이온과 결합을 갖고 있는 상기의 반응물들에 티민을 9.0×10^{-2} 의 몰농도로 첨가하여 고분자-수은-티민 복합체들을 형성한 후 용액의 형광 변화를 형광광도계를 이용하여 관찰하였다.

[0042] 형광광도계를 이용하여 관찰한 결과, 제조예 1 또는 제조예 2의 화합물을 이용하여 형성된 고분자-수은-티민 복합체들은 실험에 사용한 수은 이온의 농도에 따라 점차적인 형광의 변화를 나타냈다. 우선 수용성 공액화 고분자 화합물들에 수은 이온을 첨가 시, 수은 이온의 첨가 전보다 고분자의 형광이 감소하는 것을 알 수 있었으며, 첨가되는 수은 이온의 농도가 많을수록 감소량도 비례하였다. 고분자 화합물들에 수은 이온을 첨가하여 형광의 감소를 확인한 후 티민의 첨가 시, 수은 이온이 1.2×10^{-2} 몰농도 일 때 수은 이온을 넣지 않았을 때와 비교하여 제조예 1의 화합물을 이용한 고분자-수은-티민 복합체는 420 nm의 청색형광이 63.5% 감소하고, 530 nm의 녹색형광이 1820.8% 증가하였으며 제조예 2의 화합물을 이용한 고분자-수은-티민 복합체는 420 nm의 청색형광이 52% 감소하고, 530 nm의 녹색형광이 1200% 증가하였다. 즉, 고분자에 결합되어 있던 수은 이온이 티민이 결합하면서 고분자간의 회합이 일어나 수은 이온의 농도가 증가할수록 청색형광에서 녹색형광으로 형광색의 변화가 나타났으며, 이는 육안으로도 식별이 가능하였다.

[0043] 상기의 수은 이온의 검출을 위한 수용성 공액화 고분자-수은-티민 복합체들의 형성에 따른 형광색의 변화는 수은 이온의 농도를 일정하게 유지하고 티민의 농도를 변화시킴에도 같은 결과를 나타냈다. 수은 이온의 농도를 5.0×10^{-3} 몰로 유지하고 티민의 농도를 0에서 1.2×10^{-2} 몰농도로 조절하여 제조예 1과 제조예 2를 이용한 고분자-수은-티민 복합체의 형광색의 변화를 측정된 결과, 수은 이온과 반응할 수 있는 티민의 농도가 많이 설정될수록 청색형광에서 녹색형광으로의 변화가 나타났다.

[0044] [실시예 2] 비스싸이에닐벤조싸이아다리아졸을 포함하는 고분자 화합물을 이용한 수은 이온의 검출

[0045] 제조예 2 및 제조예 3에서 제조된 비스싸이에닐벤조싸이아다리아졸계 수용성 공액화 고분자 화합물들의 수은 이온에 대한 화학적 검출 능력을 확인하기 위하여 상기 고분자 화합물들을 3차 증류수에 녹여 5.44×10^{-6} 몰농도로 맞추었다. 여기에 수은 이온의 농도에 따른 형광 변화를 확인하기 위하여 0에서 1.2×10^{-2} 몰농도까지 각기 다른 농도의 수은 이온을 3차 증류수에 녹여 소량 첨가하여 용해시켰다. 수은 이온과 결합을 갖고 있는 상기의 반응물들에 티민을 9.0×10^{-2} 의 몰농도로 첨가하여 고분자-수은-티민 복합체들을 형성한 후 용액의 형광 변화를 형광광도계를 이용하여 관찰하였다.

[0046] 형광광도계를 이용하여 관찰한 결과, 제조예 3 또는 제조예 4의 화합물을 이용하여 형성된 고분자-수은-티민 복합체들은 실험에 사용한 수은 이온의 농도에 따라 점차적인 형광의 변화를 나타냈다. 우선 수용성 공액화 고분자 화합물들에 수은 이온을 첨가 시, 수은 이온의 첨가 전보다 고분자의 형광이 감소하는 것을 알 수 있었으며, 첨가되는 수은 이온의 농도가 많을수록 감소량도 비례하였다. 고분자 화합물들에 수은 이온을 첨가하여 형광의 감소를 확인한 후 티민의 첨가 시, 수은 이온이 1.2×10^{-2} 몰농도 일 때 수은 이온을 넣지 않았을 때와 비교하여 제조예 3의 화합물을 이용한 고분자-수은-티민 복합체는 420 nm의 청색형광이 79.9% 감소하였고, 615 nm의 적색형광이 2467.8% 증가하였으며 제조예 4의 화합물을 이용한 고분자-수은-티민 복합체는 420 nm의 청색형광이 74% 감소하였고, 615 nm의 적색형광이 2285.4% 증가하였다. 즉, 고분자에 결합되어 있던 수은 이온이 티민이 결합하면서 고분자간의 회합이 일어나 수은 이온의 농도가 증가할수록 청색형광에서 적색형광으로 형광색의 변화가 나타났으며, 이는 육안으로도 식별이 가능하였다.

[0047] 상기의 수은 이온의 검출을 위한 수용성 공액화 고분자-수은-티민 복합체들의 형성에 따른 형광색의 변화는 수은 이온의 농도를 일정하게 유지하고 티민의 농도를 변화시킴에도 같은 결과를 나타냈다. 수은 이온의 농도를 5.0×10^{-3} 몰로 유지하고 티민의 농도를 0에서 1.2×10^{-2} 몰농도로 조절하여 제조예 3과 제조예 4를 이용한 고분자-수은-티민 복합체의 형광색의 변화를 측정된 결과, 수은 이온과 반응할 수 있는 티민의 농도가 많이 설정될수록 청색형광에서 녹색 또는 적색형광으로의 변화가 나타났다.

[0048] [비교예] 다른 금속 이온에 대한 감지 성능 평가

[0049] 본 발명의 수은 이온 검출의 선택성을 확인하기 위하여 수은 이온의 사용 대신 같은 몰농도의 구리, 은, 코발트 및 마그네슘 이온을 사용하였다. 제조예 3에서 제조된 비스싸이에닐벤조싸이아다리아졸계 수용성 공액화 고분자 화합물과 비교 금속이온, 그리고 티민의 복합체를 형성하여 형광을 관찰하였다. 상기 수용성 공액화 고분자에 비교 금속이온을 용해시킨 후 티민을 첨가하여 반응하였다. 그 결과 구리, 은 및 코발트 이온을 이용한 복합체의 420 nm의 청색형광은 각각 56.7, 74.1 및 54.8% 감소하였으며, 615 nm의 적색형광은 각각 56.9, 51.0 및 19.8% 감소하여 비교 금속이온의 농도의 증가에 따른 청색형광에서 적색형광으로의 색변화가 나타나지 않았다.

[0050] 이상의 결과로 보아 제조된 수용성 공액화 고분자-수은-티민 복합체 조성물들은 수은 이온의 존재와 농도에 따라 형광색의 변화가 나타나는 수은 이온에 대하여 선택적인 화학센서로 이용될 수 있음을 확인할 수 있었다.