



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년06월10일

(11) 등록번호 10-1526304

(24) 등록일자 2015년06월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07D 221/14 (2006.01) G01N 21/78 (2006.01)

G01N 31/22 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0155431

(22) 출원일자 2013년12월13일

심사청구일자 2013년12월13일

(56) 선행기술조사문헌

Chemical Communications, 14, 1497-1499(2006.)

Tetrahedron Letters, 44(49),
8909-8913(2003.12.01.)

Chem. Soc. Rev., 39, 3936-3953(2010.)

(73) 특허권자

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

윤주영

서울 서초구 잠원로14길 3, 207동 1703호 (잠원동, 롯데캐슬)

신 장

서울 서대문구 이화여대길 52, 이화여대 종합과학관 D동 501호 (대현동, 이화여자대학교)

이송이

인천 계양구 계산로 48, 4동 201호 (계산동, 청우맨션)

(74) 대리인

이원희

전체 청구항 수 : 총 15 항

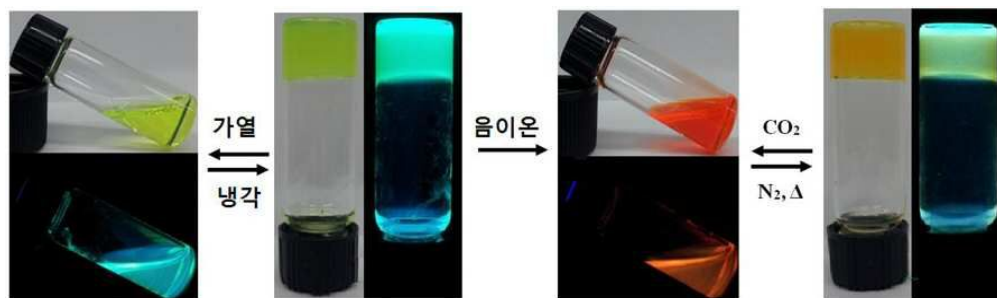
심사관 : 박수진

(54) 발명의 명칭 나프탈이미드 아민 유도체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 이산화탄소 검출 방법

(57) 요약

본 발명은 본 발명은 나프탈이미드 아민 유도체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 이산화탄소 검출 방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 콜레스테릴기 및 카바메이트 에스터기가 도입된 나프탈이미드 아민 유도체는 열적으로 안정한 겔로 형성될 수 있고, 이산화탄소에 고감도로 반응하는 현상이 비색 또는 형광 변화 및 졸-겔 변화로 나타나므로 이산화탄소의 검출에 유용하게 이용될 수 있다.

대표도 - 도17



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1345192324

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업(학술진흥)-리더연구자지원사업-창의적연구

연구과제명 다차원 유기소재 연구

기 여 율 1/1

주관기관 이화여자대학교

연구기간 2012.09.01 ~ 2021.08.31

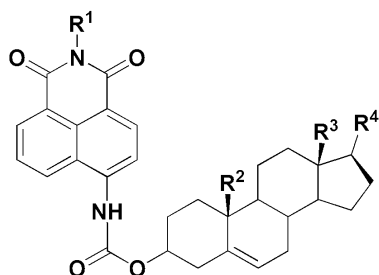
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R¹, R² 및 R³는 직쇄 또는 측쇄의 C₁₋₁₀알킬이고;

R⁴는 직쇄 또는 측쇄의 C₁₋₂₀알킬이다).

청구항 2

제1항에 있어서,

R¹, R² 및 R³는 직쇄 또는 측쇄의 C₁₋₆알킬이고;

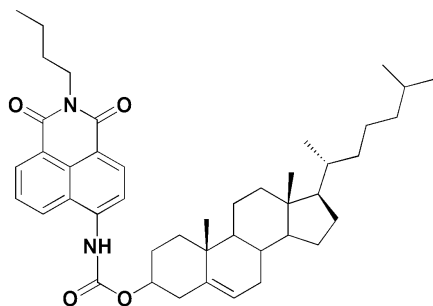
R⁴는 직쇄 또는 측쇄의 C₁₋₁₀알킬인 것을 특징으로 하는 나프탈이미드 아민 유도체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 나프탈이미드 아민 유도체는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 나프탈이미드 아민 유도체.

[화학식 2]



청구항 4

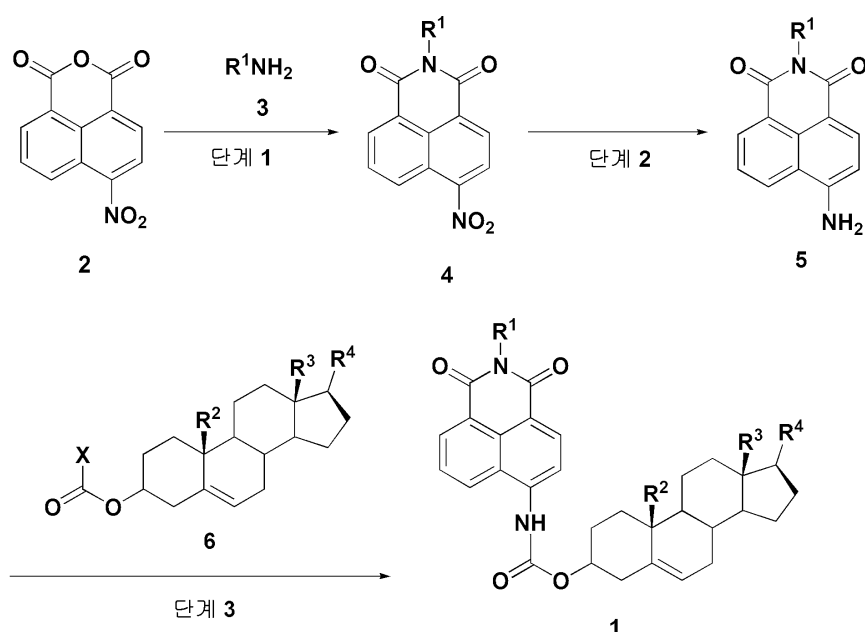
하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

화학식 2로 표시되는 화합물을 화학식 3으로 표시되는 화합물과 이미드화 반응시켜 화학식 4로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1에서 제조한 화학식 4로 표시되는 화합물을 수소화 반응시켜 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 제조한 화학식 5로 표시되는 화합물을 화학식 6으로 표시되는 화합물과 아마이드화 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 제1항의 나프탈이미드 아민 유도체의 제조방법:

[반응식 1]



(상기 반응식 1에서, R¹, R², R³ 및 R⁴는 제1항의 화학식 1에서 정의한 바와 같고, X는 할로젠이다).

청구항 5

제1항의 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 포함하는 이산화탄소 검출용 센서 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 조성물은 디메틸설폭사이드, 디옥산 및 디클로로메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 용매를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 검출용 센서 조성물.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 조성물은 불소 음이온, 시아나이드 음이온 및 인산 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 음이온을 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 검출용 센서 조성물.

청구항 8

제5항에 있어서,

상기 조성물은 졸 또는 겔 상태에서 이산화탄소를 검출하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 검출용 센서 조성물.

청구항 9

제5항에 있어서,

상기 조성물은 졸(sol)상태에서 이산화탄소 검출 후 겔(gel) 상태로 변화하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소 검출용 센서 조성물.

청구항 10

제1항의 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 포함하는 졸-겔 시스템의 이산화탄소 검출용 센서.

청구항 11

제1항의 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 용매에 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 혼합용액을 가열 및 냉각하여 겔 상태 용액으로 제조하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2의 겔 상태 용액에 음이온을 첨가하여 졸 상태의 용액으로 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 제5항의 이산화탄소 검출용 센서 조성물의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 용매는 디메틸설폭사이드, 디옥산 및 디클로로메탄으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 검출용 센서 조성물의 제조방법.

청구항 13

제11항에 있어서,

상기 음이온은 불소 음이온, 시아나이드 음이온 및 인산 음이온으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상인 것을 특징으로 하는 이산화탄소 검출용 센서 조성물의 제조방법.

청구항 14

졸 상태의 제1항의 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 포함하는 센서 조성물에 이산화탄소를 포함하는 시료를 노출시키는 단계(단계 1);

상기 단계 1의 노출을 통해 나프탈이미드 아민 유도체와 시료 내의 이산화탄소가 반응하여 음이온성의 카바모에이트를 형성하는 단계(단계 2); 및

상기 단계 2에서 형성된 카바모에이트에 의해 겔 상태로 변화하는 것을 감지하는 단계(단계 3);를 포함하는 이산화탄소를 검출하는 방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 변화는 비색 또는 형광 변화를 포함하는 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 존재를 정성 또는 정량적으로 측정하는 이산화탄소를 검출하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 나프탈이미드 아민 유도체, 이의 제조방법 및 이를 이용한 이산화탄소 검출 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대기 중의 이산화탄소는 대기 중에서 화학적으로 매우 안정한 기체로 지구 온난화를 발생시키는 주원인이 되며, 이에 따라 환경문제를 비롯하여 건물의 실내 공조 및 원예용 온실 내 이산화탄소 농도 조절의 필요성이 증가하고 있다.

[0003] 현재 대기 중에 존재하는 이산화탄소 가스의 농도를 측정하는 방법으로 광학적인 방법(NDIR 방식)을 가장 많이 사용하고 있는데, 이 방식은 이산화탄소가 특정파장의 적외선만을 흡수하는 원리를 이용하여 적외선의 흡수정도를 측정함으로써 이산화탄소 농도를 측정하는 방식이다.

[0004] 이 장치는 선택성과 정량성 및 재현성이 우수하다는 장점이 있으나, 측정을 위해서 밀폐된 공간이 필요하며 구성요소들과 필터들의 물리적인 크기 때문에 부피가 크고 매우 무겁다는 문제점이 있었다. 또한 구동부 및 측정소자가 매우 고가이며 제어를 위한 처리부의 구성이 복잡하므로 전체적인 측정 장비의 가격이 높을 수밖에 없어 그 용도가 매우 다양함에도 불구하고 광범위하게 활용되고 있지 못하고 있다. 특히 열악한 환경에 노출될 경우 광학계가 오염되기 쉽기 때문에 사용범위가 실내로 제한되는 단점이 있다.

[0005] 이산화탄소 농도를 측정하기 위한 또 다른 방식으로는 SnO_2 또는 TiO_2 등의 반도체 화합물을 이용한 반도체형 가스센서가 이용되고 있는데, 이는 가스 입자가 반도체 화합물의 표면에 흡착되었을 때 나타나는 저항변화를 통해 가스의 농도를 측정하는 원리이며, 작은형태의 센서 제작이 가능하다는 장점이 있으나, 흡착되는 서로 다른 종류의 가스입자를 구분하기가 어렵기 때문에 가스선택성이 현저히 떨어지는 단점이 있다.

[0006] 이에 비해 고체전해질을 이용한 가스센서는 단순한 구조를 갖고며 작은 소자 형태의 센서제작이 가능 할 뿐 만 아니라, 특정한 가스만 선택적으로 감지하는 감지전극을 이용함으로써 가스선택성을 높이고 가스농도의 정량적인 측정이 가능하다는 장점이 있다. 또한 가격이 저렴할 뿐만 아니라 산화물을 사용하기 때문에 극한 환경에서도 안정적으로 사용할 수 있는 장점이 있다.

[0007] 상기 고체전해질을 이용한 가스센서는 1970년대 Gauthier와 Chamberland의 탄산칼륨염을 이용한 이산화탄소 센서 연구 이래, 발전을 거듭하여 나시콘(NASICON), 리시콘(LISICON), 베타 알루미늄(NBA) 등의 고체전해질과 결합된 기전력형 이산화탄소 센서가 수년간 활발히 연구, 개발되어왔다.

[0008] 그러나, 이와 같이 많은 장점을 가진 상기 고체전해질을 이용한 이산화탄소 가스센서가 광범위하게 상용화되지 못하는 가장 큰 이유는 센서를 꺼둔 상태(오프(off) 상태)에서 장시간 방치해 두었다가 다시 켜줄(온(On)) 경우 올바른 신호 값에 도달하는데 2~3 시간이 소요되고, 상기 가동에 요구되는 시간이 방치된 시간(오프 상태인 시간)에 비례하여 커지는 측정을 위해 요구되는 시간이 긴 이유 때문이다.

[0009] 상기와 같은 문제점은 대기 중에 존재하는 수분이 전해질 표면이나 기준 및 감지물질에 흡착하여 발생하는 것으

로 알려져 있으나, 이러한 센서의 늦은 초기 동작 시간 동안에는 올바른 이산화탄소 측정이 불가능하므로 사용자는 잘못된 이산화탄소 농도를 인식하게 되고, 이 문제점을 해결하기 위해서는 또 다른 이산화탄소 농도 보정 알고리즘을 필요로 하기 때문에 측정 결과의 신뢰성, 재현성이 저하될 뿐만 아니라 사용의 불편함을 가져오게 된다.

[0010] 형광 및 비색 센서는 광학 방법의 간단함과 형광의 높은 민감도 때문에, 생물학적으로 관련된 중 및 환경적으로 중요한 종을 감지하기 위한 매우 효과적인 도구이다. 작은 유기 화합물과 비교하여 볼 때, 고분자 기반 광학 센서는 신호 증폭, 바인딩 효율 향상, 다수의 인식 원소로 인한 인식 선택성 및 장치로의 쉬운 제조 등과 같은 몇 가지 중요한 장점을 나타낸다.

[0011] 유기겔은 유기 용액으로 채워진 간극 공간(interstitial spaces)을 가진, 비-공유결합으로 상호작용하는 분자의 3-차원 네트워크이다. 저분자량 유기겔은 상기 물질 중 빠르게 성장하는 분류이며, 그 안에서 저분자 빌딩 블록은 비-공유결합 상호작용(즉, 수소 결합, 파이-스태킹(pi-stacking), 반데르 발스, 금속-리간드 등)을 통하여, 매우 낮은 농도에서 전체 유체(fluid)를 경화시킬 수 있는 3-차원 네트워크로 추가로 구성될 수 있는, 나노 또는 마이크로 크기의 어셈블리(assemblies)로 자가-조립될 수 있다. 최근에 유기겔에 대한 관심이 높아지면서 다양한 구조의 유기겔화 화합물들이 보고되었다

[0012] 특허문헌 1에는 나프탈이미드 기반의 음이온 이산화탄소 센서에 대한 내용이 기재되어 있으나, 이산화탄소에 노출된 후 다시 색 변화 등이 복원되지 않아 재사용할 수 없는 단점이 있다.

[0013] 이에, 본 발명자들은 비색 또는 형광 센서의 역할을 할 수 있는 1,8-나프탈이미드 및 링커 역할을 할 수 있는 콜레스테릴기, 카바메이트 에스터기를 포함하는 나프탈이미드 유도체를 제조하였고, 상기 유도체에 음이온을 도입하여 아민 부분을 탈수소화반응시켜 이산화탄소와의 반응성을 향상시켰으며, 열적으로 안정한 졸-겔 시스템의 이산화탄소 검출용 센서를 제조하였다. 이러한 이산화탄소 검출용 센서는 비색, 형광, 졸-겔 상태 변화 등으로 손쉽게 이산화탄소를 검출할 수 있으며, 재사용할 수 있는 센서로 유용하게 사용될 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0014] (비특허문헌 0001) Liu, B. & Tian, H. J. Mater. Chem. 15, 2681-2686(2005).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명의 목적은 나프탈이미드 아민 유도체를 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 상기 나프탈이미드 아민 유도체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0017] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 나프탈이미드 아민 유도체를 포함한 이산화탄소 검출 센서 조성물을 제공하는 것이다.

[0018] 본 발명의 다른 목적은 상기 나프탈이미드 아민 유도체를 포함한 이산화탄소 검출 센서 조성물의 제조방법 제공하는 것이다.

[0019] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 나프탈이미드 아민 유도체를 포함한 이산화탄소 검출 센서를 제공하는 것이다.

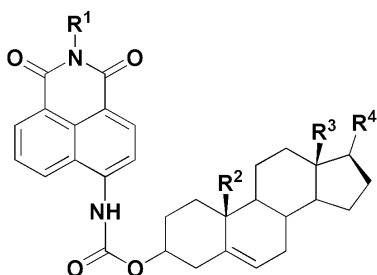
[0020] 본 발명의 다른 목적은 상기 이산화탄소 검출 센서 조성물을 이용한 이산화탄소 검출방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기 목적을 달성하기 위하여,

[0022] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 제공한다.

[0023] [화학식 1]



[0024]

[0025] 상기 화학식 1에서,

[0026] R^1 , R^2 및 R^3 는 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-10} 알킬이고;

[0027] R^4 는 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-20} 알킬이다.

[0028] 또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타낸 바와 같이,

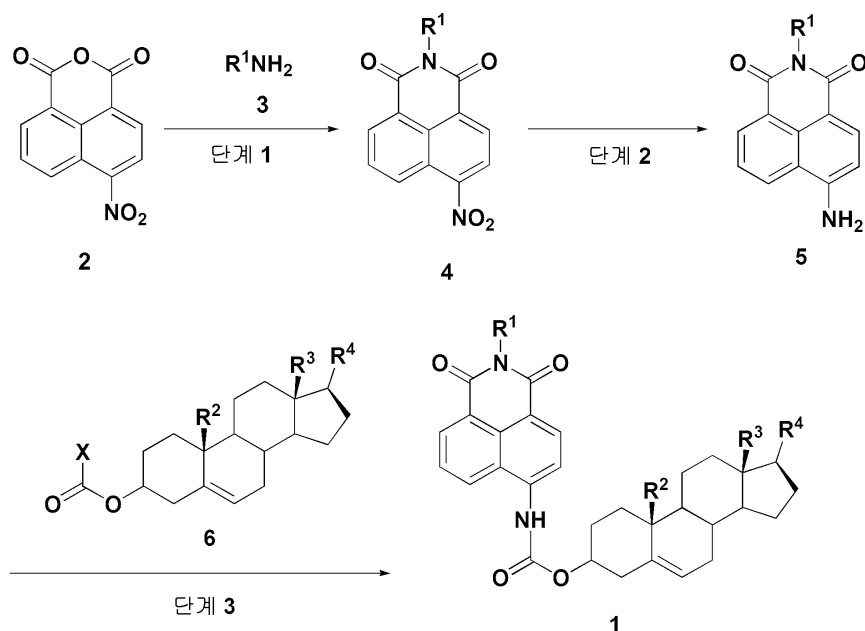
[0029] 화학식 2로 표시되는 화합물을 화학식 3으로 표시되는 화합물과 이미드화 반응시켜 화학식 4로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 1);

[0030] 상기 단계 1에서 제조한 화학식 4로 표시되는 화합물을 수소화 반응시켜 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 2); 및

[0031] 상기 단계 2에서 제조한 화학식 5로 표시되는 화합물을 화학식 6으로 표시되는 화합물과 아마이드화 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 나프탈이미드 아민 유도체의 제조방법을 제공한다.

[0032]

[반응식 1]



[0033]

[0034]

상기 반응식 1에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, X는 할로젠이다.

[0035]

나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 포함하는 이산화탄소 검출용 센서 조성물을 제공한다.

[0036]

또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 용매에 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1);

[0037]

상기 단계 1의 혼합용액을 가열 및 냉각하여 겔 상태 용액으로 제조하는 단계(단계 2); 및

[0038]

상기 단계 2의 겔 상태 용액에 음이온을 첨가하여 졸 상태의 용액으로 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 상기 이산화탄소 검출용 센서 조성물의 제조방법을 제공한다.

[0039]

나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 포함한 이산화탄소 검출 센서를 제공한다.

[0040]

또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 포함하는 센서 조성물에 이산화탄소를 포함하는 시료를 노출시키는 단계(단계 1);

[0041]

상기 단계 1의 노출을 통해 나프탈이미드 아민 유도체와 시료 내의 이산화탄소가 반응하여 음이온성의 카바모에이트를 형성하는 단계(단계 2); 및

[0042]

상기 단계 2에서 형성된 카바모에이트에 의한 변화를 감지하는 단계(단계 3);를 포함하는 이산화탄소를 검출하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0043]

본 발명에 따른 콜레스테릴기 및 카바메이트 에스터기가 도입된 나프탈이미드 아민 유도체는 열적으로 안정한 겔로 형성될 수 있고, 이산화탄소에 고감도로 반응하는 현상이 비색 또는 형광 변화 및 졸-겔 변화로 나타나

로 이산화탄소의 검출에 유용하게 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0044]

도 1의 A는 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체의 제어로겔에 대한 SEM 사진이고, 도 1의 B는 상기 제어로겔의 TEM 사진이다.

도 2의 (a)는 고체상인 나프탈이미드 아민 유도체의 FT-IR을 측정한 그래프이고, (b)는 제어로겔인 나프탈이미드 아민 유도체 디메틸설폭사이드의 FT-IR을 측정한 그래프이다.

도 3의 (a)는 2.0 mM, (b)는 10.0 mM 및 (c)는 2.0 mM의 나프탈이미드 아민 유도체 디메틸설폭사이드의 ^1H NMR을 측정한 그래프이다.

도 4의 (a)는 25°C, (b)는 45°C, (c)는 65°C 및 (d)는 95°C에서 측정한 4.4 mM의 나프탈이미드 아민 유도체 디메틸설폭사이드의 ^1H NMR의 그래프이다.

도 5의 A는 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체를 아세트나이트릴, 디클로로메탄, 디옥산, 디메틸설폭사이드, 에틸아세테이트, 헥산 및 메탄올에 넣은 샘플의 UV/Vis 흡광도를 측정한 그래프이고, B는 상기 동일한 샘플의 형광의 세기를 측정한 그래프이다.

도 6의 A는 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체의 디메틸설폭사이드 용액에 다양한 음이온을 넣은 샘플의 UV/Vis 흡광도를 측정한 그래프이고, B는 상기 동일한 샘플의 형광의 세기($\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$)를 측정한 그래프이다.

도 7의 A는 나프탈이미드 아민 유도체 디메틸설폭사이드 용액에서 음이온의 당량에 따른 형광 세기를 $\lambda_{\text{ex}} = 376 \text{ nm}$ 에서 측정한 그래프이고, B는 $\lambda_{\text{ex}} = 415 \text{ nm}$ 에서 측정한 그래프이다.

도 8의 A는 이산화탄소 양에 따른 비교예 1 및 실시예 1의 흡광도를 나타낸 그래프이고, B의 a는 비교예 1의 용액, b는 실시예 1의 용액, c는 실시예 1의 용액에 이산화탄소를 버블링시킨 용액의 색 변화를 촬영한 사진이다.

도 9의 A는 이산화탄소 양에 따른 비교예 1 및 실시예 1의 용액의 형광 세기를 나타낸 그래프이고, B의 a는 비교예 1의 용액, b는 실시예 1의 용액, c는 실시예 1의 용액에 이산화탄소를 버블링시킨 용액의 UV 램프로 형광 변화를 촬영한 사진이다.

도 10은 실시예 1에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물의 이산화탄소 부피에 대한 직선 회귀 곡선(형광 강도 비율(I_{462}/I_{574} , $\lambda_{\text{ex}} = 425 \text{ nm}$))이다.

도 11의 A는 이산화탄소 노출에 따른 실시예 2의 흡광도를 나타낸 그래프이고, B는 이산화탄소 노출에 따른 실시예 3의 형광 세기를 나타낸 그래프이다.

도 12의 A는 이산화탄소 양에 따른 비교예 2 및 실시예 2의 흡광도를 나타낸 그래프이고, B의 a는 비교예 2의 용액, b는 실시예 3의 용액, c는 실시예 3의 용액에 이산화탄소를 버블링시킨 용액의 색 변화를 촬영한 사진이다.

도 13의 A는 이산화탄소 양에 따른 비교예 2 및 실시예 3의 용액의 형광 세기를 나타낸 그래프이고, B의 a는 비교예 2의 용액, b는 실시예 3의 용액, c는 실시예 3의 용액에 이산화탄소를 버블링시킨 용액의 UV 램프로 형광 변화를 촬영한 사진이다.

도 14은 실시예 3에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물의 이산화탄소 부피에 대한 직선 회귀 곡선(형광 강도 비율(I_{445}/I_{567} , $\lambda_{\text{ex}} = 415 \text{ nm}$))이다.

도 15의 A는 실시예 4에서 제조한 겔 용액, 음이온을 넣은 후 졸 용액, 이산화탄소에 노출된 후 겔 용액의 비색 변화를 촬영한 사진이고, B는 상기 동일한 용액의 형광 변화를 촬영한 사진이다.

도 16의 A는 실시예 5에서 테트라부틸암모늄플로라이드의 당량을 각각 8 당량, 10 당량, 16 당량 및 40 당량을 첨가하여 제조한 졸 용액의 비색 변화를 촬영한 사진이고, B는 상기 동일한 용액에 이산화탄소를 노출 후의 겔

용액의 비색 변화를 촬영한 사진이다.

도 17은 본 발명에 따른 이산화탄소 검출 센서 조성물의 비색, 형광, 졸-겔 상태 변화를 단계별로 나타낸 모식도이다.

도 18의 A는 제조예 1의 단계 1에서 제조한 화합물의 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 293K)이고, B는 상기 동일 화합물의 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 293K)이다.

도 19의 A는 제조예 1의 단계 2에서 제조한 화합물의 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 293K)이고, B는 상기 동일 화합물의 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 293K)이다.

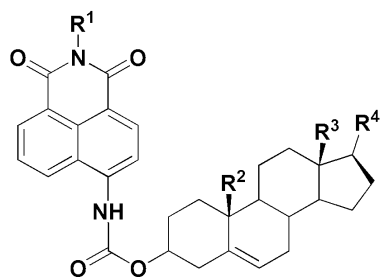
도 20의 A는 제조예 1의 단계 3에서 제조한 화합물의 ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 293K)이고, B는 상기 동일 화합물의 ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 293K)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 본 발명을 상세히 설명한다.

본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 제공한다.

화학식 1



상기 화학식 1에서,

R^1 , R^2 및 R^3 는 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-10} 알킬이고;

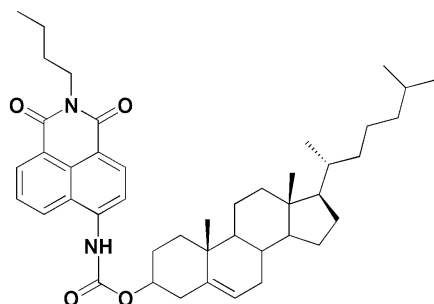
R^4 는 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-20} 알킬이다.

바람직하게는 상기 화학식 1에서 R^1 , R^2 및 R^3 는 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-6} 알킬이고;

R^4 는 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-10} 알킬인 것을 특징으로 하는 나프탈이미드 아민 유도체이다.

가장 바람직하게는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 나프탈이미드 아민 유도체이다.

화학식 2



[0054]

[0055]

본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체가 겔로 형성되는 바람직한 용매는 디메틸 설폭사이드, 디옥산, 디클로로메탄 등의 단독 또는 혼합 용매이나, 이에 특별히 제한하지 않는다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체는 겔-졸 전이온도(Tg)가 상대적으로 높아 열적으로 안정한 겔로 형성될 수 있다. 나아가, 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체의 농도가 높을수록 더욱 열적으로 안정한 겔로 형성될 수 있다(실험예 1-1 및 1-2 참조).

[0056]

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체가 겔로 형성되면 도 1에 나타난 바와 같이, 수많은 스트립형 섬유 집합체가 얽혀 형성된 네트워크 구조를 관찰할 수 있다. 이러한 현상은 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체는 효과적인 자기 조립화에 의해 분자간 수소 결합 상호 작용을 추진력으로 하여 겔로 형성된다는 것을 알 수 있다(실험예 1-3 및 2 참조).

[0057]

나아가, 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체는 용매의 극성도에 의해 자극될 경우, 용매의 극성도가 증가함에 따라 장파장 쪽으로 이동하여 효과적인 색 변화를 나타낸다는 것을 알 수 있다(실험예 3 참조).

[0058]

또한, 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체는 불소 음이온, 시아나이드, 인산 음이온 등에 의해 아민기의 탈수소화반응되어 우수한 흡광 및 형광을 나타내고, 상기 음이온의 농도가 증가할수록 더욱 우수한 흡광 및 형광을 나타낸다는 것을 알 수 있다(실험예 4 및 5 참조).

[0059]

나아가, 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체는 음이온에 의해 탈수소화반응된 아민기가 이산화탄소와의 반응성이 우수하다(실험예 6 내지 8 참조).

[0060]

따라서, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체는 열적으로 안정한 겔로 형성될 수 있고, 흡광 또는 형광이 우수하며, 이산화탄소와 반응성이 뛰어나, 색 변화 또는 형광 및 졸-겔 상태 변화를 나타내므로 이산화탄소 검출용 센서로 사용될 수 있다.

[0061]

또한, 본 발명은 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이,

[0062]

화학식 2로 표시되는 화합물을 화학식 3으로 표시되는 화합물과 이미드화 반응시켜 화학식 4로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 1);

[0063]

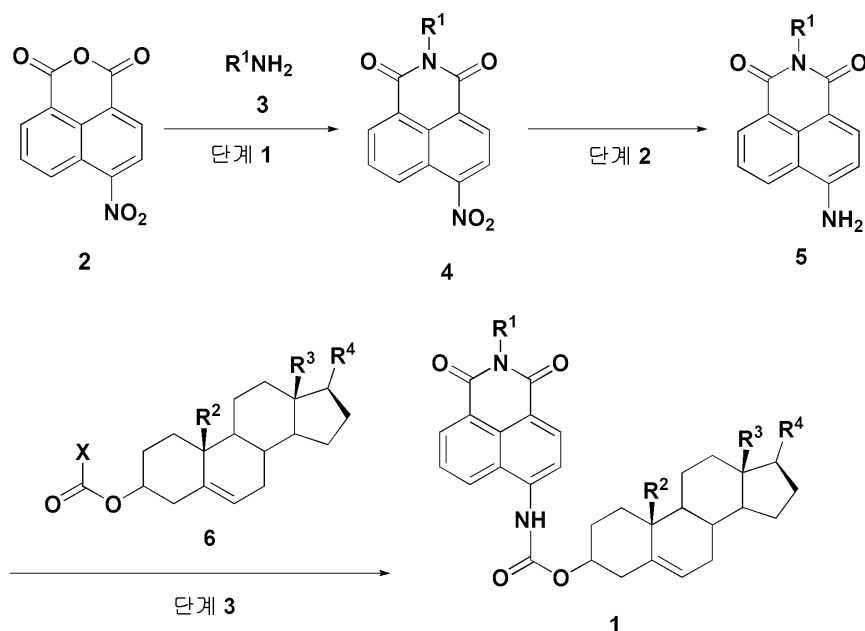
상기 단계 1에서 제조한 화학식 4로 표시되는 화합물을 수소화 반응시켜 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 2); 및

[0064]

상기 단계 2에서 제조한 화학식 5로 표시되는 화합물을 화학식 6으로 표시되는 화합물과 아마이드화 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 것을 특징으로 하는 상기 나프탈이미드 아민 유도체의 제조방법을 제공한다.

[0065]

[반응식 1]



[0066]

[0067]

상기 반응식 1에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 상기 화학식 1에서 정의한 바와 같고, X는 할로젠이다.

[0068]

이하, 상기 나프탈이미드 아민 유도체의 제조방법을 단계적으로 상세히 설명한다.

[0069]

먼저, 본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체의 제조방법에 있어서, 단계 1은 화학식 2로 표시되는 화합물을 화학식 3으로 표시되는 화합물과 이미드화 반응시켜 화학식 4로 표시되는 화합물을 제조하는 단계이다.

[0070]

구체적으로, 상기 화학식 3으로 표시되는 화합물은 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-10} 알킬아민을 사용하는 것이 바람직하고, 직쇄 또는 측쇄의 C_{1-6} 알킬아민을 사용하는 것이 더욱 바람직하고, 부틸아민을 사용하는 것이 가장 바람직하다. 이때, 통상적으로 사용되는 이미드화 반응 조건이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있다.

[0071]

다음으로, 본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1에서 제조한 화학식 4로 표시되는 화합물을 수소화 반응시켜 화학식 5로 표시되는 화합물을 제조하는 단계이다.

[0072]

구체적으로, 상기 수소화 반응은 니트로기를 아미노기로 환원시킬 수 있는 시약이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있으나, 팔라듐-차콜, 산화(IV)백금, 레이니 니켈, 아연, 염화(III) 티타늄 등을 사용하는 것이 바람직하고, 팔라듐-차콜을 사용하는 것이 더욱 바람직하다.

[0073]

다음으로, 본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2에서 제조한 화학식 5로 표시되는 화합물을 화학식 6으로 표시되는 화합물과 아마이드화 반응시켜 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계이다.

[0074]

구체적으로, 상기 단계 3은 화학식 5로 표시되는 화합물의 아민기와 화학식 6으로 표시되는 화합물의 할로포메이트기와 아마이드화 반응시켜 카바메이트기를 갖는 화학식 1로 표시되는 화합물을 제조하는 단계이다. 이때, 통상적으로 사용되는 아마이드화 반응 조건이라면 특별한 제한없이 사용할 수 있다.

[0075]

나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 포함하는 이산화탄소 검출용 센서 조

성물을 제공한다.

- [0076] 구체적으로, 상기 센서 조성물은 디메틸설폭사이드, 디옥산, 디클로로메탄 등의 1종 이상의 용매를 포함하는 것이 바람직하고, 불소 음이온, 시아나이드 음이온, 인산 음이온 등의 1종 이상의 음이온을 포함하는 것이 바람직하다.
- [0077] 또한, 상기 센서 조성물은 졸(sol)상태에서 이산화탄소 검출 후 겔(gel) 상태로 변화하고, 다시 질소로 이산화탄소를 제거하면 졸 상태로 변화하는 시스템을 갖는다. 이때, 이산화탄소 검출에 의해 겔-졸 시스템이 변화하여도 이에 포함되는 나프탈이미드 아민 유도체의 무게 손실이 매우 적어 100회 이상 재사용할 수 있다.
- [0078] 나아가, 상기 센서 조성물은 비색적으로 오렌지색을 나타내고, 이산화탄소 검출 후 무색으로 변화하며 이산화탄소를 제거한 후에는 다시 오렌지색으로 복원된다(실험예 6-1, 7 및 8-1 참조).
- [0079] 또한, 상기 센서 조성물은 형광적으로 갈색-황색을 나타내고, 이산화탄소 검출 후 청색 형광을 나타내며, 이산화탄소를 제거한 후에는 다시 오렌지색으로 복원된다(실험예 6-2, 7 및 8-2 참조).
- [0080] 상술한 바와 같이, 본 발명에 따른 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 포함하는 이산화탄소 검출용 센서 조성물은 비색, 형광 및 졸-겔 시스템의 변화가 우수하므로 이산화탄소 검출용 센서로 유용하게 사용될 수 있다.
- [0081] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 용매에 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계(단계 1);
- [0082] 상기 단계 1의 혼합용액을 가열 및 냉각하여 겔 상태 용액으로 제조하는 단계(단계 2); 및
- [0083] 상기 단계 2의 겔 상태 용액에 음이온을 첨가하여 졸 상태의 용액으로 제조하는 단계(단계 3);를 포함하는 상기 이산화탄소 검출용 센서 조성물의 제조방법을 제공한다.
- [0084] 이하, 상기 이산화탄소 검출용 센서 조성물의 제조방법을 단계적으로 구체적으로 설명한다(도 17 참조).
- [0085] 먼저, 본 발명에 따른 이산화탄소 검출용 센서 조성물의 제조방법에 있어서, 단계 1은 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 용매에 첨가하여 혼합용액을 제조하는 단계이다.
- [0086] 구체적으로, 상기 용매는 디메틸설폭사이드, 디옥산, 디클로로메탄 등의 1종 이상의 용매를 사용할 수 있다. 또한, 상기 혼합용액의 농도는 0.01 mM 내지 5 mM인 것이 바람직하고, 0.02 mM 내지 1 mM인 것이 더욱 바람직하다. 상기 농도의 범위를 벗어날 경우, 효과적으로 겔이 형성되지 않는 문제점이 있다.
- [0087] 다음으로, 본 발명에 따른 이산화탄소 검출용 센서 조성물의 제조방법에 있어서, 단계 2는 상기 단계 1의 혼합용액을 가열 및 냉각하여 겔 상태 용액으로 제조하는 단계이다.
- [0088] 구체적으로, 상기 가열은 상기 단계 1의 혼합용액이 완전히 용해되는 온도라면 특별한 제한없이 사용가능하나 40 내지 100℃가 바람직하고, 상기 냉각은 안정한 겔 상태로 제조할 수 있는 온도라면 특별한 제한없이 사용가능하나 -10 내지 30℃가 바람직하다.
- [0089] 다음으로, 본 발명에 따른 이산화탄소 검출용 센서 조성물의 제조방법에 있어서, 단계 3은 상기 단계 2의 겔 상태 용액에 음이온을 첨가하여 졸 상태의 용액으로 제조하는 단계이다.
- [0090] 구체적으로, 상기 음이온은 상기 단계 2의 겔 상태의 용액이 졸 상태의 용액으로 변화시킬 수 있고, 아민기를 탈수소화하는데 효과적인 음이온이라면 특별한 제한없이 사용가능하나, 불소 음이온, 시아나이드 음이온, 인산 음이온 등을 사용하는 것이 바람직하다. 이때, 상기 음이온의 농도는 0.1 mM 이상인 것이 바람직하고, 0.1 mM 내지 5 mM인 것이 더욱 바람직하다. 상기 음이온의 농도가 0.1 mM 미만인 경우에는 겔 상태의 용액을 졸 상태로

제조하기 어렵고 아민의 탈수소화반응을 일으키기 어려워 비색 또는 형광의 변화를 나타내지 못하는 문제가 있고, 상기 음이온의 농도가 5 mM 이상인 경우에는 시약의 양에 비하여 상승되는 효과를 기대하기 어렵다.

[0091] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 포함한 이산화탄소 검출 센서를 제공한다.

[0092] 나아가, 본 발명은 상기 화학식 1로 표시되는 나프탈이미드 아민 유도체를 포함하는 상기 센서 조성물에 이산화탄소를 포함하는 시료를 노출시키는 단계(단계 1);

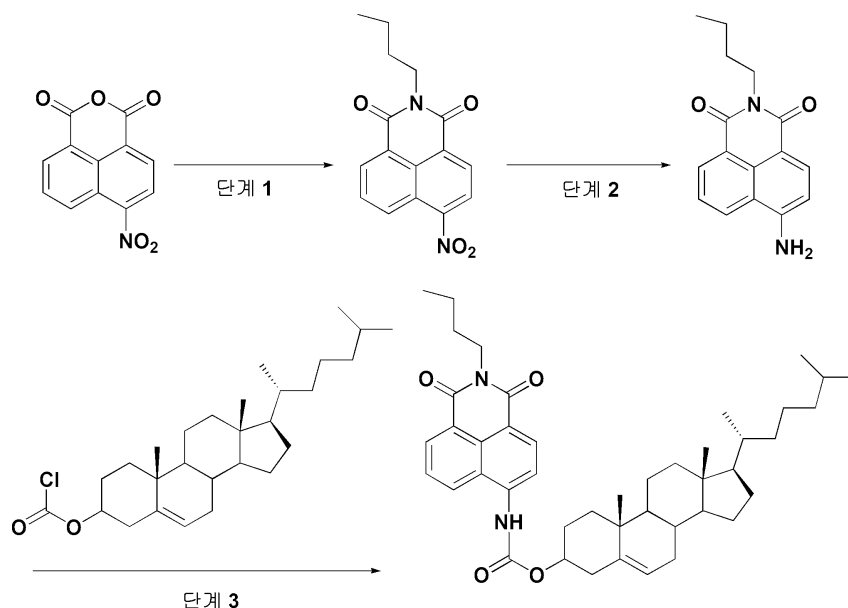
[0093] 상기 단계 1의 노출을 통해 나프탈이미드 아민 유도체와 시료 내의 이산화탄소가 반응하여 음이온성의 카바모에이트를 형성하는 단계(단계 2); 및

[0094] 상기 단계 2에서 형성된 카바모에이트에 의한 변화를 감지하는 단계(단계 3);를 포함하여 이산화탄소를 검출하는 방법을 제공한다.

[0095] 이때, 상기 변화는 비색 또는 형광 변화 또는 졸-겔 상태 변화인 것을 특징으로 하는 이산화탄소의 존재를 정성 또는 정량적으로 측정하는 이산화탄소를 검출하는 방법이다.

[0096] 이하, 본 발명을 하기의 실시예 및 실험예에 의하여 더욱 상세히 설명한다. 단, 하기의 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기의 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0097] <제조예 1> 나프탈이미드 아민 유도체의 제조 1



[0098] 단계 1: 6-나이트로-2-부틸벤조 [de]이소퀴놀린-1,3-디온의 제조

[0100] 4-나이트로-1,8-나프탈무수물(1.5g, 6.2 mmol) 을 에탄올(50 ml)에 넣었다. 상기 혼합용액에 부틸아민(512mg, 7.0 mmol)의 에탄올(20 ml)용액을 적가하였다. 상기 혼합물을 12시간 동안 교반환류하였다. 상기 반응물을 냉각하고 감압 하에 용매를 제거하였다. 잔류물을 컬럼크로마토 그래피(실리카겔, 디클로로메탄)로 정제하고, 용매를 제거한 후, 노란색 파우더의 목적 화합물(1.4 g , 75.7 %)을 얻었다.

[0101] m.p. = 104.9-105.7 °C ;

[0102] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, 293K): δ 8.84 (d, 1H, J = 8.7 Hz), 8.69-8.77 (dd, 2H, J = 7.2 Hz and J = 7.8

(Hz), 8.41 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 4.21 (t, 2H, $J = 7.2$ Hz), 1.69-1.79 (m, 2H), 1.41-1.53 (m, 2H), 1.00 (t, 3H, $J = 7.5$ Hz);

[0103] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 293K): δ 163.3, 162.5, 153.0, 132.4, 129.9, 129.7, 129.2, 129.1, 127.1, 123.9, 123.7, 123.1, 40.6, 30.1, 20.3, 13.8;

[0104] FAB-HRMS m/z calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 298.0954, found 298.0953.

[0105] 단계 2: 6-아미노-2-부틸벤조[de]이소퀴놀린-1,3-디온

[0106] 상기 단계 1에서 제조한 6-나이트로-2-부틸벤조 [de]이소퀴놀린-1,3-디온(895 mg, 3.0mmol)을 에탄올(40 mL)에 용해시키고, 하이드라진 모노수화물(0.45 ml, 9.2 mmol)을 첨가하였다. 상기 혼합용액에 10 % 팔라듐 차콜(Pd/C, 150 mg)을 적가하여 1시간 동안 교반환류하였다. 실온으로 냉각 후, 셀라이트 필터로 상기 촉매를 제거한 후 용매를 감압 증류하였다. 잔류물을 컬럼크로마토 그래피(실리카겔, 디클로로메탄/메탄올 = 40 : 1, 부피비)하여 노란색 고체의 목적 화합물(722 mg, 89.6 %)을 얻었다.

[0107] m.p. = 180.2-181.5 °C;

[0108] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 293K): δ 8.61 (d, 1H, $J = 7.5$ Hz), 8.43 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 8.11 (d, 1H, $J = 7.8$ Hz), 7.77 (t, 1H, $J = 8.4$ Hz), 6.89 (d, 1H, $J = 8.1$ Hz), 4.95 (s, 1H, $-\text{NH}_2$), 4.18 (t, 2H, $J = 7.5$ Hz), 1.68-1.78 (m, 2H), 1.40-1.50 (m, 2H), 1.01 (t, 3H, $J = 7.5$ Hz);

[0109] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 293K): δ 164.6, 164.0, 148.9, 148.4, 135.2, 133.7, 131.4, 126.7, 125.0, 120.1, 112.4, 109.6, 40.0, 30.3, 20.4, 13.9;

[0110] FAB-HRMS m/z calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 268.1212, found 268.1209.

[0111] 단계 3: 나프탈이미드 아민 유도체 1

[0112] 상기 단계 2에서 제조한 6-아미노-2-부틸벤조[de]이소퀴놀린-1,3-디온(67 mg, 0.25 mmol) 및 콜레스테릴 클로로포메이트(225 mg, 0.5 mmol)를 다이옥산(3 ml)에 넣고 24시간 교반하였다. 실온으로 냉각 후, 용매를 감압 증류하였다. 잔류물을 컬럼크로마토그래피(실리카겔, 디클로로메탄 /헥산 = 2 : 1, 부피비)로 정제하여 노란색 고체의 목적 화합물(120 mg, 70.5 %)을 얻었다.

[0113] m.p. = 149.5-152.1 °C;

[0114] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , 293K): δ 8.60-8.66 (dd, 2H, $J = 7.2$ Hz and $J = 8.4$ Hz), 8.40 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 8.19 (d, 1H, $J = 8.4$ Hz), 7.78 (t, 1H, $J = 8.7$ Hz), 7.41 (s, 1H, $-\text{NHCOO}-$), 5.45 (s, 1H), 4.68-4.78 (m, 1H), 4.19 (t, 2H, $J = 7.5$ Hz), 2.39-2.54 (m, 2H), 0.87-2.06 (m, 45H), 0.71 (s, 3H);

[0115] ^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3 , 293K): δ 164.1, 163.6, 152.8, 139.4, 139.2, 132.4, 131.1, 128.8, 126.3, 126.1, 123.2, 123.1, 122.7, 117.4, 116.5, 76.0, 56.6, 56.2, 49.9, 42.3, 40.2, 39.7, 39.5, 38.3, 36.9, 36.5, 36.2, 35.8, 31.8, 30.2, 28.2, 28.0, 24.3, 23.9, 22.8, 22.6, 21.0, 20.4, 19.3, 18.7, 13.9, 11.9;

[0116] FAB-HRMS m/z calcd for $\text{C}_{44}\text{H}_{61}\text{N}_2\text{O}_4$ $[\text{M}+\text{H}]^+$ 681.4631, found 681.4634.

[0117] <실시예 1> 이산화탄소 검출 센서 조성물 1

[0118] 상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체를 디메틸설폭사이드에 용해시켜 $2.5 \times 10^{-5}\text{M}$ 의 농도로 제조하였다. 상기 용액(3 mL)에 테트라부틸암모늄플로라이드를 디메틸설폭사이드에 용해시켜 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 의 농도로

제조한 용액(30 μl)을 첨가하여 이산화탄소 검출 센서 조성물을 제조하였다.

[0119]

<실시예 2> 이산화탄소 검출 센서 조성물 2

[0120]

상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체를 디메틸설폭사이드에 용해시켜 $2.5 \times 10^{-5}\text{M}$ 의 농도로 제조하였다. 상기 용액(3 mL)에 테트라부틸암모늄시아나이드를 디메틸설폭사이드에 용해시켜 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 의 농도로 제조한 용액(30 μl)을 첨가하여 이산화탄소 검출 센서 조성물을 제조하였다.

[0121]

<실시예 3> 이산화탄소 검출 센서 조성물 3

[0122]

상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체를 디옥산에 용해시켜 $2.5 \times 10^{-5}\text{M}$ 의 농도로 제조하였다. 상기 용액(3 mL)에 테트라부틸암모늄플로라이드를 디옥산에 용해시켜 $1.0 \times 10^{-3}\text{M}$ 의 농도로 제조한 용액(30 μl)을 첨가하여 이산화탄소 검출 센서 조성물을 제조하였다.

[0123]

<실시예 4> 이산화탄소 검출 센서 조성물 4

[0124]

상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체(4 mg)를 디메틸설폭사이드(1.0 mL)에 첨가한 후, 상기 나프탈이미드 아민 유도체가 완전히 용해될 때까지 100°C 로 가열하였다. 상기 용액을 실온으로 냉각하여 황색-청색 겔을 제조하였다(도 15의 a). 상기 겔에 나프탈이미드 아민 유도체에 대하여 16 당량의 테트라부틸암모늄시아나이드를 첨가하여 적색으로 변한 용액을 제조하였다(도 15의 b).

[0125]

<실시예 5> 이산화탄소 검출 센서 조성물 5

[0126]

상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체(4 mg)를 디메틸설폭사이드(1.0 mL)에 첨가한 후, 상기 나프탈이미드 아민 유도체가 완전히 용해될 때까지 100°C 로 가열하였다. 상기 용액을 실온으로 냉각하여 황색-청색 겔을 제조하였다. 상기 겔에 나프탈이미드 아민 유도체에 대하여 20 당량의 테트라부틸암모늄플로라이드를 첨가하여 적색으로 변한 용액을 제조하였다.

[0127]

<비교예 1> 나프탈이미드 아민 유도체 디메틸설폭사이드 용액

[0128]

상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체를 디메틸설폭사이드에 용해시켜 $2.5 \times 10^{-5}\text{M}$ 의 농도로 제조하였다.

[0129]

<비교예 2> 나프탈이미드 아민 유도체 디옥산 용액

[0130]

상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체를 디옥산에 용해시켜 $2.5 \times 10^{-5}\text{M}$ 의 농도로 제조하였다.

[0131]

<실험예 1> 나프탈이미드 아민 유도체를 포함하는 이산화탄소 검출 센서 조성물의 최적 조건

[0132]

1. 용매에 따른 나프탈이미드 아민 유도체의 겔화

[0133]

본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체의 용매에 따른 겔화 능력을 평가하기 위하여, 22 종류의 단독 용매 및 5 종류의 혼합 용매를 사용하여 다음과 같이 실험하였다.

[0134]

상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체(5 mg)를 각각의 용매(1.0 mL)에 넣고, 상기 고체 물질이 용해될 때까지 가열하였다. 다음으로 물 수조(25°C)의 주변 환경에서 실온으로 냉각하였다. 겔 생성 여부는 바이알을 거꾸로 세워서 확인하였다. 바이알의 상부에 겔과 같은 물질이 유지되면 겔화된 것으로 간주하고, 상기 결과를 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

	용매	상태	무게%(mmol dm ⁻³)	졸겔변성온도℃
1	디메틸설폭사이드(DMSO)	겔	0.18(2.94)	42-47
2	클로로포름	용액	-	-
3	디클로로메탄(DCM)	용액	-	-
4	DMSO/클로로포름(4:1, 부피비)	용액	-	-
5	DMSO/DCM(4:1, 부피비)	용액겔(불안정)	0.44(7.34)	41-46
6	테트라히드로퓨란(THF)	용액	-	-
7	디옥산	용액	-	-
8	사이클로헥사논	용액	-	-
9	DMSO/THF(4:1, 부피비)	용액	-	-
10	DMSO/디옥산(4:1, 부피비)	겔(불안정)	0.46(7.34)	36-40
11	DMSO/사이클로헥사논	용액	-	-
12	N,N-디메틸포름아마이드(DMF)	용액	-	-
13	에틸아세테이트	용액	-	-
14	n-헥산	침전	-	-
15	헵탄	침전	-	-
16	사이클로헥산	침전	-	-
17	p-자일렌	용액	-	-
18	에탄올	부분적 겔	-	-
19	n-부탄올	용액	-	-
20	n-프로판올	침전	-	-
21	아세톤	침전	-	-
22	아세토나이트릴(ACN)	비용해	-	-
23	1,2-디브로모에탄	용액	-	-
24	1,3-디브로모프로판	용액	-	-
25	1,3-디클로로프로판	용액	-	-
26	디브로모메탄	용액	-	-
27	1,2-디클로로에탄	용액	-	-

상기 표 1에 나타난 바와 같이, 상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체의 겔화에 가장 적합한 용매는 디메틸설폭사이드인 것을 알 수 있다. 상기 디메틸설폭사이드는 2.0 mg/ml(0.18 무게%/2.94 mmol dm⁻³)의 가장 낮은 결정적 겔화 농도(critical gelation concentration)로 나프탈이미드 아민 유도체의 겔화에 효과적이다. 또한, 디메틸설폭사이드와 디클로로메탄의 혼합용매 또는 디메틸설폭사이드와 디옥산의 혼합용매도 나프탈이미드 아민 유도체의 겔을 형성하나, 상기 혼합용매로 형성된 겔은 상대적으로 낮은 겔화 농도로 인해 불안정하다는 것을 알 수 있다.

따라서, 본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체의 겔 형성에 적합한 용매는 디메틸설폭사이드라는 것을 알 수 있다.

2. 나프탈이미드 아민 유도체의 농도에 따른 겔화 안정성

본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체의 농도에 따라 안정적으로 겔화가 유지되는지 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

구체적으로, 상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체를 각각 2, 3, 및 5 mg/mL의 농도로 다이메틸설폭사이드에 용해시킨 후, Tg(gel-sol transition temperature) 온도를 측정하였다. 그 결과, 상기 농도에 따라 각각 42, 49 및 61℃의 온도를 나타내었다.

따라서, 나프탈이미드 아민 유도체의 다이메틸설폭사이드 용매에 대한 농도가 증가할수록 Tg의 온도가 증가하는 것을 알 수 있다. 농도가 증가할수록 Tg의 온도가 증가하므로, 농도가 증가할수록 열적으로 안정한 겔화가 형성된다는 것을 알 수 있다.

3. 나프탈이미드 아민 유도체의 겔화 구조

본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체의 겔화의 구조를 알아보기 위하여, 다음과 같이 실험하였다.

구체적으로, 상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체를 4 mg/mL 농도로 제조한 디메틸설폭사이드 용액을 실온에서 진공하에 백금 베이킹을 사용하여 제어로겔을 제조하여 SEM(Scanning electron microscopy) 촬영한 사진을 도 1의 A 및 B에 나타내었고, 동일한 제어로겔을 구리 격자판에서 TEM(Transmission electron microscopy) 촬영한 사진을 도 1의 B의 상부에 나타내었다.

도 1의 A는 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체의 제어로겔에 대한 SEM 사진이고, 도 1의 B는 상기 제어로겔의 TEM 사진이다.

도 1의 A에 나타난 바와 같이, 수많은 스트립형 섬유 집합체가 얽혀 형성된 네트워크 구조가 관찰되었다. 또한, 도 1의 B에 나타난 바와 같이, 초기 겔화 및 TEM 분석 조건 하에서 수 마이크로 미터의 80-160 nm의 넓이 및 수 마이크로 미터 길이를 갖는 1차원 구조의 피브릴이 형성된 것을 알 수 있다. 따라서, 이는 디메틸 설폭사이드의 제조에 1 유도체가 자기 조립화에 의해 고정화 및 용매에 갇혀져 있는 얽힌 섬유 구조로서 겔 상의 형태를 확인할 수 있다.

<실험예 2> 겔화 추진력

본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체가 디메틸설폭사이드에 용해되어 겔화되는 추진력의 요소를 알아보기 위하여, FT-IR 및 ^1H NMR 분광 연구를 하였다.

구체적으로, 상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체 및 이의 디메틸설폭사이드 겔(5 mg/mL)을 24 시간 동안 실온에서 진공하에 제조한 제어로겔을 브롬화칼륨 팔렛을 사용하여 FT-IR(Scimitar 800 Fourier transform infrared spectrometer, Varian Inc.)을 각각 측정하여, 도 2에 나타내었다.

또한, 상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체를 CDCl_3 에 용해시켜 2.0 mM, 10.0 mM 및 20.0 mM의 농도로 제조한 후, ^1H NMR(ACD/Labs SpecManager 3.5)을 각각 측정하여, 도 3에 나타내었다.

나아가, 상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체 1.5 mg을 중수소화된 디메틸설폭사이드 0.5 mL에 첨가하여 상기 혼합물을 고체가 완전히 용해될 때까지 가열하였다. 다음으로 실온으로 냉각하여 겔(3 mg/mL, 4.4 mM)을 제조하여 25°C, 45°C, 65°C 및 95°C에서 ^1H NMR(ACD/Labs SpecManager 3.5)을 각각 측정하여 도 4에 나타내었다.

도 2의 (a)는 고체상인 나프탈이미드 아민 유도체의 FT-IR을 측정한 그래프이고, (b)는 제어로겔인 나프탈이미드 아민 유도체 디메틸설폭사이드의 FT-IR을 측정한 그래프이다.

도 3의 (a)는 2.0 mM, (b)는 10.0 mM 및 (c)는 2.0 mM의 나프탈이미드 아민 유도체 디메틸설폭사이드의 ^1H NMR을 측정한 그래프이다.

도 4의 (a)는 25°C, (b)는 45°C, (c)는 65°C 및 (d)는 95°C에서 측정한 4.4 mM의 나프탈이미드 아민 유도체 디메틸설폭사이드의 ^1H NMR의 그래프이다.

도 2의 (a)에 나타난 바와 같이, 고체상인 나프탈이미드 아민 유도체는 카바메이트 NH 신축 진동으로 인해 3460 cm^{-1} 에서 폭넓은 밴드가 나타났고, 도 2의 (b)에 나타난 바와 같이, 제어로겔상의 나프탈이미드 아민 유도체는 겔 상에서 분자 간 수소 결합 상호작용으로 인한 3329 cm^{-1} 의 피크가 나타난다는 것을 알 수 있다.

또한, 도 3에 나타난 바와 같이, 나프탈이미드 아민 유도체의 CDCl_3 에서 농도가 증가할수록 카바메이트 NH 수소

의 시그널이 7.39에서 7.44 ppm으로 다운필드로 이동하고, 카바메이트 에스테기와 수소 결합 상호작용의 향상으로 인해 방향족 전자의 밀도가 증가하여 나프탈렌 고리의 수소 시그널이 업필드로 살짝 이동한 것을 알 수 있다.

[0157] 나아가, 도 4에 나타난 바와 같이, ^1H NMR을 측정한 온도가 25℃에서 95℃로 증가할수록 NH 공명화 시그널이 10.28 ppm에서 9.86 ppm으로 업필드로 이동한 것을 알 수 있고, 이러한 현상은 겔 형성에서 결정적 역할을 하는 수소 결합 상호작용에 의한 것을 나타낸다. 또한, 온도가 증가할수록 나프탈렌 고리의 방향족 수소의 시그널이 약간 업필드로 이동하였고, 이러한 현상은 겔 상태에서 나프탈렌 구조의 $\pi-\pi$ 상호작용을 나타낸다.

[0158] 따라서, 본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체를 디메틸설폭사이드와 혼합하여 피브릴을 형성하는 겔화 추진력은 분자 간 수소결합이라는 것을 알 수 있다.

[0159] <실험예 3> 극성에 따른 나프탈이미드 아민 유도체의 용매화 발색변화

[0160] 다른 극성도를 갖는 다양한 용매에서 나프탈이미드 아민 유도체의 용매화 발색변화(Solvatochromic behaviors)를 알아보기 위하여, 다음과 같이 실험하였다.

[0161] 구체적으로, 상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체를 클로로포름에 보관한 용액($5.0 \times 10^{-2}\text{M}$)의 1.5 μL 씩 각각 3.0mL의 아세토나이트릴, 디클로로메탄, 디옥산, 디메틸설폭사이드, 에틸아세테이트, 헥산 및 메탄올에 넣은 샘플을 제조하여 UV/Vis 흡광도 및 형광의 세기를 측정하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0162] 도 5의 A는 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체를 아세토나이트릴, 디클로로메탄, 디옥산, 디메틸설폭사이드, 에틸아세테이트, 헥산 및 메탄올에 넣은 샘플의 UV/Vis 흡광도를 측정한 그래프이고, B는 상기 동일한 샘플의 형광의 세기를 측정한 그래프이다.

[0163] 도 5의 A에 나타난 바와 같이, 용매의 극성도가 증가할수록 UV/Vis 흡광도의 최대치가 약간 적색, 장파장 쪽으로 이동한 것을 알 수 있다. 또한, 도 5의 B에 나타난 바와 같이, 용매의 극성도가 증가할수록 방출 스펙트럼이 좀 더 장파장 이동한 것을 알 수 있다.

[0164] 따라서, 나프탈이미드 아민 유도체의 바닥 상태 또는 들뜬 상태는 효과적인 부분적 극성으로 인한 자극의 응용에 의해 조절될 수 있고, 효과적인 색 변화 및 형광 비활적 센서로서 이용될 수 있는 시스템이라는 것을 예상할 수 있다.

[0165] <실험예 4> 나프탈이미드 아민 유도체의 음이온에 대한 선택성 평가

[0166] 상기 실험예 3에서 알 수 있는 바와 같이, 본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체의 디메틸설폭사이드 용액은 극성 용매에 의한 자극에 의해 효과적인 색 변화를 나타내므로, 형광 센서로의 색 변화 능력을 향상시키기 위하여, 아민의 탈수소화작용을 할 수 있는 루이스 염기 음이온을 도입하는 것을 고안하였다. 이에 본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체의 음이온에 대한 선택성을 알아보기 위하여, 다음과 같이 실험하였다.

[0167] 구체적으로, 상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체를 디메틸설폭사이드에 용해시킨 용액($2.5 \times 10^{-5}\text{M}$)의 각각 3.0 mL에 불소(F^-), 염소(Cl^-), 브롬(Br^-), 시아나이드(CN^-), 과염소산(ClO_4^-), 황산화수소(HSO_4^-), 인산(H_2PO_4^-), 질산(NO_3^-), 아세트산(AcO^-)을 각각 디메틸설폭사이드에 용해시킨 용액($1.0 \times 10^{-1}\text{M}$)의 30 μL 씩 넣은 샘플(여기서, 상기 음이온의 형태는 테트라부틸암모늄염과 이루어진 것이다.) 및 대조군을 제조하여 UV/Vis 흡광도 및 형광의 세기를 측정하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0168] 도 6의 A는 상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체의 디메틸설폭사이드 용액에 다양한 음이온을 넣은 샘플의 UV/Vis 흡광도를 측정한 그래프이고, B는 상기 동일한 샘플의 형광의 세기($\lambda_{\text{ex}} = 376\text{ nm}$)를 측정한

그래프이다.

[0169] 도 6에 나타난 바와 같이, 불소(F^-), 시아나이드(CN^-) 및 인산($H_2PO_4^-$)의 음이온을 첨가한 경우, 새로운 흡광 밴드가 생성된 것을 알 수 있고, 형광 세기는 인산($H_2PO_4^-$), 시아나이드(CN^-), 불소(F^-) 순서로 감소한다는 것을 알 수 있다.

[0170] 따라서, 본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체의 디메틸설폭사이드 조성물은 불소(F^-), 시아나이드(CN^-) 및 인산($H_2PO_4^-$)의 음이온에 선택적이며, 흡광 및 형광이 우수한 것을 알 수 있다.

[0171] <실험예 5> 음이온의 당량에 따른 형광 세기 평가

[0172] 본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체의 음이온의 당량에 따른 흡광도 및 형광 세기를 평가하기 위하여, 다음과 같이 실험하였다.

[0173] 구체적으로, 상기 실험예 4에서 선택성이 우수한 음이온 중 하나인 불소(F^-)의 당량에 따른 흡광도 및 형광 세기를 평가하기 위하여 테트라부틸암모늄플로라이드(TBAF)를 디메틸설폭사이드에 용해시킨 용액($1.0 \times 10^{-3} M$)을 상기 제조예 1에서 제조한 나프탈이미드 아민 유도체의 디메틸설폭사이드 용액($2.5 \times 10^{-5} M$) 1 기준으로, 0, 2, 4, 8, 12, 20 및 40 당량으로 첨가한 후, 형광 세기를 측정하여 도 7에 나타내었다.

[0174] 도 7의 A는 나프탈이미드 아민 유도체 디메틸설폭사이드 용액에서 음이온의 당량에 따른 형광 세기를 $\lambda_{ex} = 376$ nm에서 측정한 그래프이고, B는 $\lambda_{ex} = 415$ nm에서 측정한 그래프이다.

[0175] 도 7에 나타난 바와 같이, 불소 음이온의 당량이 증가할수록 나프탈이미드 아민 유도체 디메틸설폭사이드 조성물의 형광도가 증가한다는 것을 알 수 있다. 이러한 현상의 원인은 불소 음이온에 의해 카바메이트 부분의 탈수소화반응에 의해 질소 원자의 음이온의 음성적 전하가 증가하는 것으로 사료된다.

[0176] <실험예 6> 이산화탄소 검출 평가 1

[0177] 1. 흡광도의 변화

[0178] 상기 실시예 1에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물의 이산화탄소 검출능력으로써, 흡광도의 변화를 측정하기 위하여, 다음과 같이 실험하였다.

[0179] 구체적으로, 상기 실시예 1에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물 및 이의 대조군으로 비교예 1의 용액에 이산화탄소를 0 내지 22 mL의 이산화탄소를 버블링시키면서 흡광도를 측정하여, 도 8의 A에 나타내었고, 이산화탄소의 존재에 따른 상기 용액의 색 변화를 촬영한 사진을 도 8의 B에 나타내었다.

[0180] 도 8의 A는 이산화탄소 양에 따른 비교예 1 및 실시예 1의 흡광도를 나타낸 그래프이고, B의 a는 비교예 1의 용액, b는 실시예 1의 용액, c는 실시예 1의 용액에 이산화탄소를 버블링시킨 용액의 색 변화를 촬영한 사진이다.

[0181] 도 8의 A에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1의 용액은 이산화탄소의 양이 증가할수록 CT 밴드(493 nm)는 감소하는 동안 376 nm에서 흡광 밴드의 강도가 증가하는 것을 알 수 있고, 22 mL의 이산화탄소를 첨가한 후, 376 nm에서 흡광 밴드의 강도가 비교예 1의 용액과 가깝게 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 도 8의 B에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 용액(a)은 무색이나, 실시예 1의 용액(b)는 오렌지색으로 변화하였고, 상

기 실시예 1의 용액에 이산화탄소를 첨가한 용액(c)는 다시 무색으로 변화하는 육안적인 색 변화로 확인할 수 있다.

[0182] 따라서, 본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체를 디메틸설폭사이드에 용해시키고 테트라암모늄플로라이드를 첨가한 이산화탄소 검출 센서 조성물은 이산화탄소의 검출에 따른 변화를 육안적으로 색 변화로 알 수 있어, 이산화탄소 검출 센서로 유용하게 사용될 수 있다.

[0183] 2. 형광 세기의 변화

[0184] 상기 실시예 1에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물의 이산화탄소 검출능력 평가로 형광 세기의 변화를 측정하기 위하여, 다음과 같이 실험하였다.

[0185] 구체적으로, 상기 비교예 1 및 실시예 1에서 제조한 용액에 이산화탄소를 0 내지 22 mL의 이산화탄소를 버블링 시키면서 형광 세기를 측정하여, 도 9의 A에 나타내었고, 이산화탄소의 존재에 따른 용액의 형광 변화를 촬영한 사진을 도 9의 B에 나타내었다.

[0186] 도 9의 A는 이산화탄소 양에 따른 비교예 1 및 실시예 1의 용액의 형광 세기를 나타낸 그래프이고, B의 a는 비교예 1의 용액, b는 실시예 1의 용액, c는 실시예 1의 용액에 이산화탄소를 버블링시킨 용액의 UV 램프로 형광 변화를 촬영한 사진이다.

[0187] 도 9의 A에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 1의 용액은 이산화탄소의 양이 증가할수록 ICT 방출이 574 nm에서 켄칭되었고, 462 nm에서 강도가 증가하였다. 또한, 도 9의 B에 나타난 바와 같이, 비교예 1의 용액(a)은 청색 형광을 나타내고, 실시예 1의 용액(b)는 갈색 형광을 나타내고, 상기 실시예 1의 용액에 이산화탄소를 첨가한 용액(c)는 다시 청색 형광으로 변화하는 육안적인 형광 변화로 확인할 수 있다.

[0188] 따라서, 본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체를 디메틸설폭사이드에 용해시키고 테트라암모늄플로라이드를 첨가하여 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물은 이산화탄소의 검출을 육안적인 형광 변화로 알 수 있어, 이산화탄소 검출 센서로 유용하게 사용될 수 있다.

[0189] 3. 이산화탄소 검출 한계 평가

[0190] 본 발명에 따른 이산화탄소 검출 센서 조성물의 이산화탄소 검출 한계를 알아보기 위하여, 다음과 같이 실험하였다.

[0191] 구체적으로, 상기 실시예 1에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물에 0 내지 22 mL의 이산화탄소를 첨가함에 따른 형광 강도 비율을 하기 식 1 및 식 2에 대입하여 시그마플랏 2000(SPSS Inc.)를 사용하여, 그 곡선을 도 10에 나타내고, 검출 한계를 구하였다.

[0192] 도 10은 실시예 1에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물의 직선 회귀 곡선(형광 강도 비율(I_{462}/I_{574} , $\lambda_{ex}=425$ nm))이다.

[0193] [식 1]

[0194] 검출 한계 = $\sigma b i / m$

[0195] (상기 식 1에서, $\sigma b i$ 는 측정 오차의 표준 편차이고, m 은 이산화탄소의 부피에 대한 강도의 기울기이다.)

[0196] [식 2]

- [0197] $I_{462}/I_{574} = 0.23 + 4.34 \times$ 이산화탄소 부피
- [0198] 상기 실시예 1에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물의 이산화탄소 검출 한계는 0.09 mL(ca. 0.03 bar)이다.
- [0199] 따라서, 본 발명에 따른 이산화탄소 검출 센서 조성물은 이산화탄소 검출 한계가 높아 이산화탄소의 검출하는데 유용하게 사용할 수 있다.
- [0200] **<실험예 7> 이산화탄소 검출 평가 2**
- [0201] 상기 실시예 2에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물의 이산화탄소 검출능력으로 흡광도 및 형광 세기의 변화를 측정하기 위하여, 다음과 같이 실험하였다.
- [0202] 구체적으로, 상기 실시예 2에서 제조한 용액에 과량의 이산화탄소를 버블링시키면서 흡광도를 측정하여 도 11의 A에 나타내었고, 형광 세기를 측정하여 도 11의 B에 나타내었다.
- [0203] 도 11의 A는 이산화탄소 노출에 따른 실시예 2의 흡광도를 나타낸 그래프이고, B는 이산화탄소 노출에 따른 실시예 2의 형광 세기를 나타낸 그래프이다.
- [0204] 도 11의 A에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 2의 용액은 이산화탄소에 노출됨에 따라 흡광도는 감소하고, 도 11의 B에 나타난 바와 같이, 형광 세기는 증가한 것을 알 수 있다.
- [0205] 따라서, 본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체를 디메틸설폭사이드에 용해시키고 테트라암모늄시아나이드를 첨가한 이산화탄소 검출 센서 조성물은 이산화탄소의 검출에 따른 변화를 흡광도 및 형광 세기 변화로 알 수 있어, 이산화탄소 검출 센서로 유용하게 사용될 수 있다.
- [0206] **<실험예 8> 이산화탄소 검출 평가 3**
- [0207] 1. 흡광도의 변화
- [0208] 상기 실시예 3에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물의 이산화탄소 검출능력으로써, 흡광도의 변화를 측정하기 위하여, 다음과 같이 실험하였다.
- [0209] 구체적으로, 상기 실시예 3에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물 및 이의 대조군으로 비교예 2의 용액에 0 내지 9 mL의 이산화탄소를 버블링시키면서 흡광도를 측정하여, 도 12의 a)에 나타내었고, 이산화탄소의 존재에 따른 상기 용액의 색 변화를 촬영한 사진을 도 12의 b)에 나타내었다.
- [0210] 도 12의 a)는 이산화탄소 양에 따른 비교예 2 및 실시예 3의 흡광도를 나타낸 그래프이고, b)의 a는 비교예 2의 용액, b는 실시예 3의 용액, c는 실시예 3의 용액에 이산화탄소를 버블링시킨 용액의 색 변화를 촬영한 사진이다.
- [0211] 도 12의 a)에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 3의 용액은 이산화탄소의 양이 증가할수록 CT 밴드(493 nm)는 감소하는 동안 376 nm에서 흡광 밴드의 강도가 증가하는 것을 알 수 있고, 9 mL의 이산화탄소를 첨가한 후, 376 nm에서 흡광 밴드의 강도가 비교예 2의 용액과 가깝게 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 도 12의 b)에 나타난 바와 같이, 비교예 3의 용액(a)은 무색이나, 실시예 3의 용액(b)은 오렌지색으로 변화하였고, 상기 실시예 3의 용액에 이산화탄소를 첨가한 용액(c)는 다시 무색으로 변화하는 육안적인 색 변화로 확인할 수 있다.
- [0212] 따라서, 본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체를 디옥산에 용해시키고 테트라암모늄플로라이드를 첨가한 이

이산화탄소 검출 센서 조성물은 이산화탄소의 검출에 따른 변화를 육안적으로 색 변화로 알 수 있어, 이산화탄소 검출 센서로 유용하게 사용될 수 있다.

[0213] 2. 형광 세기의 변화

[0214] 상기 실시예 3에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물의 이산화탄소 검출능력 평가로 형광 세기의 변화를 측정하기 위하여, 다음과 같이 실험하였다.

[0215] 구체적으로, 상기 비교예 2 및 실시예 3에서 제조한 용액에 0 내지 13 mL의 이산화탄소를 버블링시키면서 형광 세기를 측정하여, 도 13의 a)에 나타내었고, 이산화탄소의 존재에 따른 용액의 형광 변화를 촬영한 사진을 도 13의 b)에 나타내었다.

[0216] 도 13의 a)는 이산화탄소 양에 따른 비교예 2 및 실시예 3의 용액의 형광 세기를 나타낸 그래프이고, b)의 a는 비교예 2의 용액, b는 실시예 3의 용액, c는 실시예 3의 용액에 이산화탄소를 버블링 시킨 용액의 UV 램프로 형광 변화를 촬영한 사진이다.

[0217] 도 13의 a)에 나타난 바와 같이, 본 발명에 따른 실시예 3의 용액은 이산화탄소의 양이 증가할수록 ICT 방출이 574 nm에서 켜졌고, 462 nm에서 강도가 증가하였다. 또한, 도 13의 b)에 나타난 바와 같이, 비교예 2의 용액(a)은 청색 형광을 나타내고, 실시예 3의 용액(b)는 갈색 형광을 나타내고, 상기 실시예 3의 용액에 이산화탄소를 첨가한 용액(c)는 다시 청색 형광으로 변화하는 육안적인 형광 변화로 확인할 수 있다.

[0218] 따라서, 본 발명에 따른 나프탈이미드 아민 유도체를 디옥산에 용해시키고 테트라암모늄플로라이드를 첨가하여 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물은 이산화탄소의 검출을 육안적인 형광 변화로 알 수 있어, 이산화탄소 검출 센서로 유용하게 사용될 수 있다.

[0219] 3. 이산화탄소 검출 한계 평가

[0220] 본 발명에 따른 이산화탄소 검출 센서 조성물의 이산화탄소 검출 한계를 알아보기 위하여, 다음과 같이 실험하였다.

[0221] 구체적으로, 상기 실시예 3에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물에 0 내지 13 mL의 이산화탄소를 첨가함에 따른 형광 강도 비율을 상기 식 1 및 하기 식 3에 대입하여 시그마플랏 2000(SPSS Inc.)를 사용하여, 그 곡선을 도 13에 나타내고, 검출 한계를 구하였다.

[0222] 도 14은 상기 실시예 3에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물의 직선 회귀 곡선(형광 강도 비율(I_{445}/I_{567} , $\lambda_{ex}=415$ nm))이다.

[0223] [식 3]

$$I_{462}/I_{574} = 0.23 + 4.34 \times \text{이산화탄소 부피}$$

[0225] 상기 실시예 3에서 제조한 이산화탄소 검출 센서 조성물의 이산화탄소 검출 한계는 0.13 mL(ca. 0.044 bar)이다.

[0227] 따라서, 본 발명에 따른 이산화탄소 검출 센서 조성물은 이산화탄소 검출 한계가 높아 이산화탄소의 검출하는데 유용하게 사용할 수 있다.

[0228] <실험예 9> 이산화탄소 검출에 따른 졸-겔 변화

[0229] 본 발명에 따른 이산화탄소 검출 센서 조성물의 이산화탄소 노출에 따른 졸-겔 변화를 알아보기 위하여 다음과 같이 실험하였다.

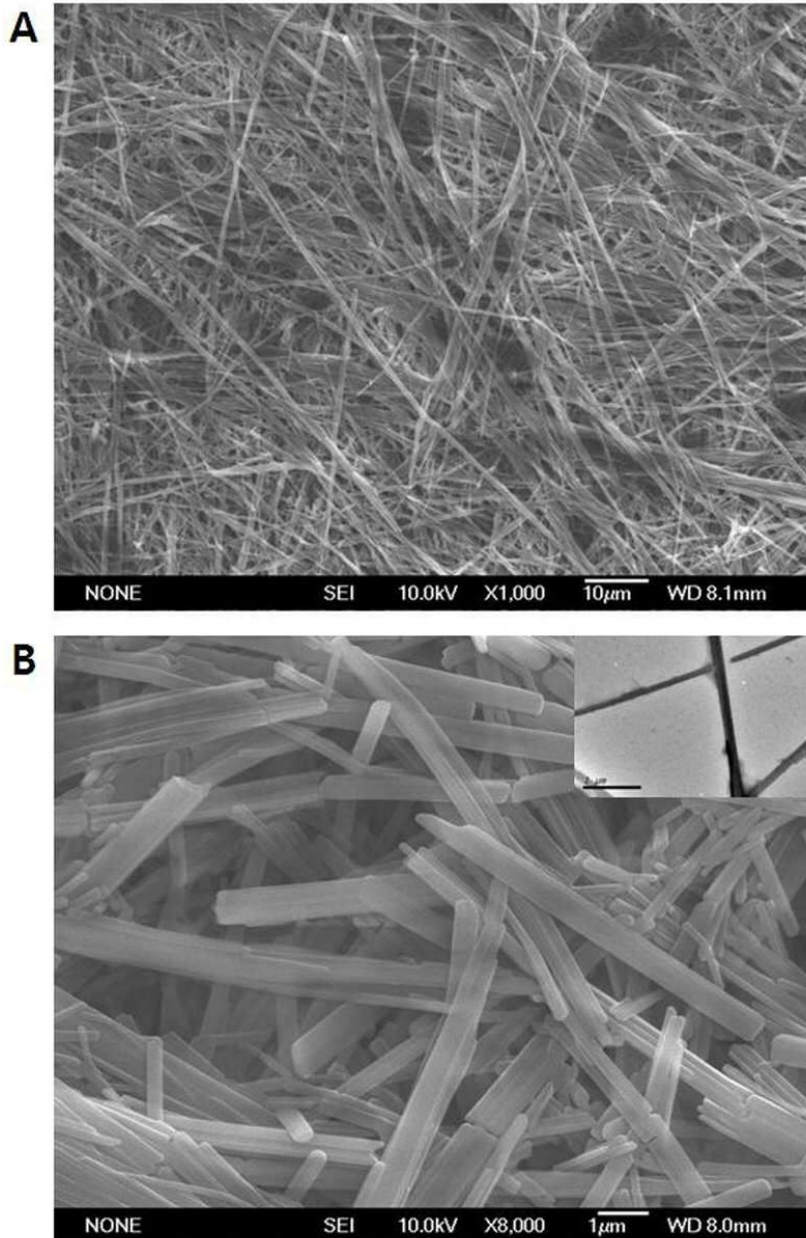
[0230] 구체적으로, 상기 실시예 4에서 제조한 졸 상태의 용액에 이산화탄소를 3.0 mL/min의 유속으로 15분 동안 버블링하였다. 상기 용액을 온수 수조(50-55℃)에서 가열한 후 냉수 수조를 사용하여 냉각하면 30분 이내에 비색적으로 갈색-황색 겔, 형광적으로 청색 겔이 형성되었다(도 15).

[0231] 또한, 상기 실시예 5에서 제조한 졸 상태의 용액 및 상기 실시예 5에서 테트라부틸암모늄플로라이드의 당량을 각각 8 당량, 10 당량, 16 당량 및 40 당량으로 다르게 첨가하여 적색으로 변한 용액을 제조하였다(도 16의 A). 상기 용액에 이산화탄소를 3.0 mL/min의 유속으로 30분 동안 버블링하였다. 상기 용액을 온수 수조(50-55℃)에서 가열한 후 냉수 수조를 사용하여 냉각하면 30분 이내에 갈색-황색 겔이 형성되었다(도 16의 B).

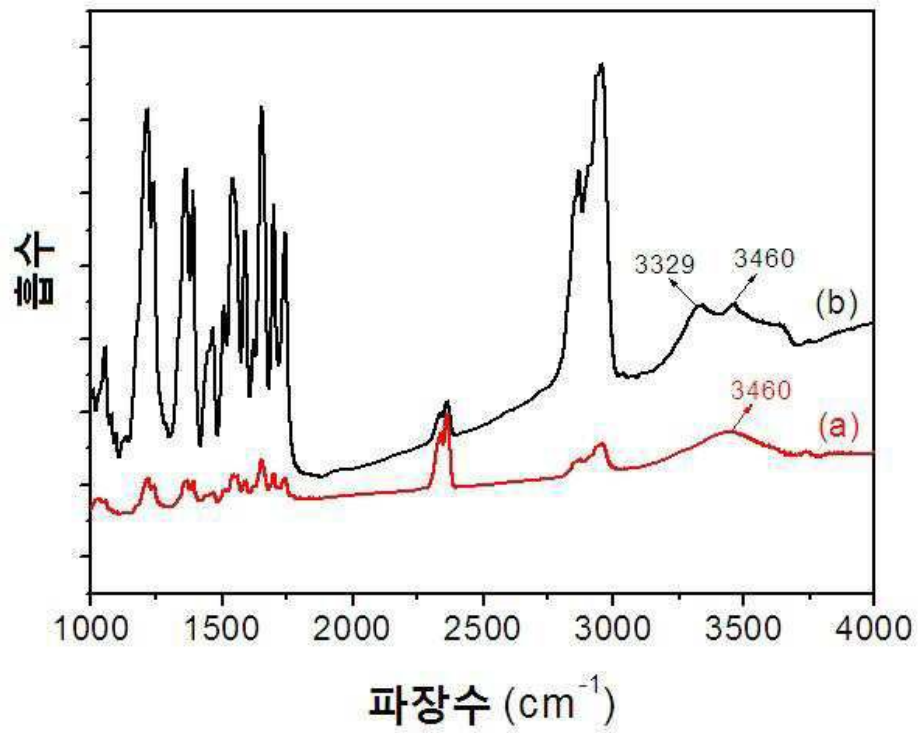
[0232] 따라서, 본 발명에 따른 이산화탄소 검출 센서 조성물은 졸 상태에서 이산화탄소를 검출하여 겔 상태로 변화하므로, 육안적으로 졸-겔 상태 변화를 확인할 수 있어, 이산화탄소 검출에 유용하게 사용될 수 있다.

도면

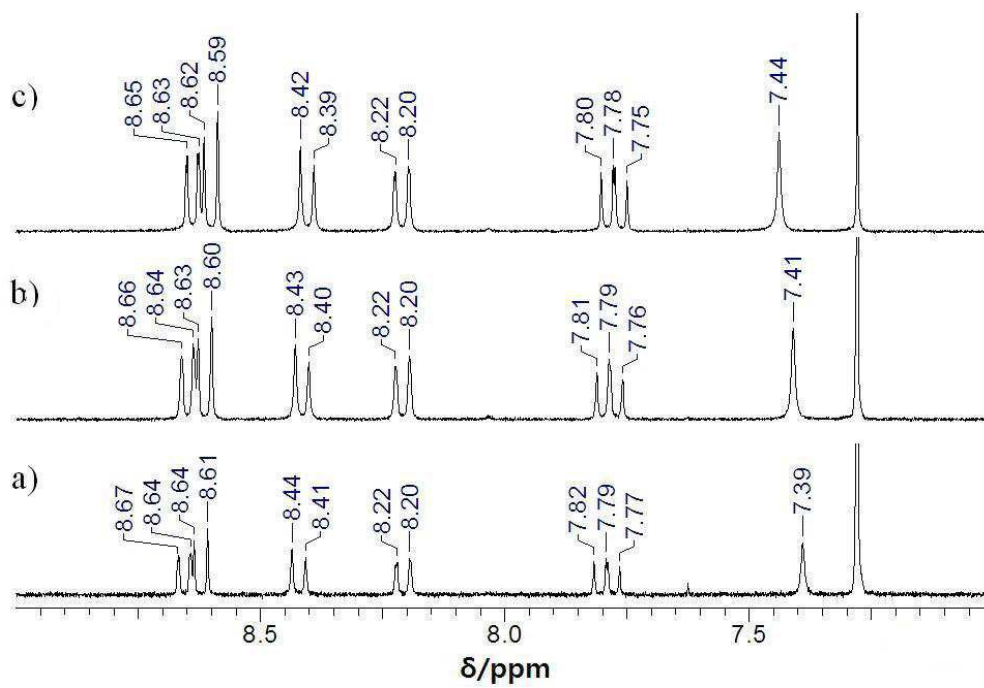
도면1



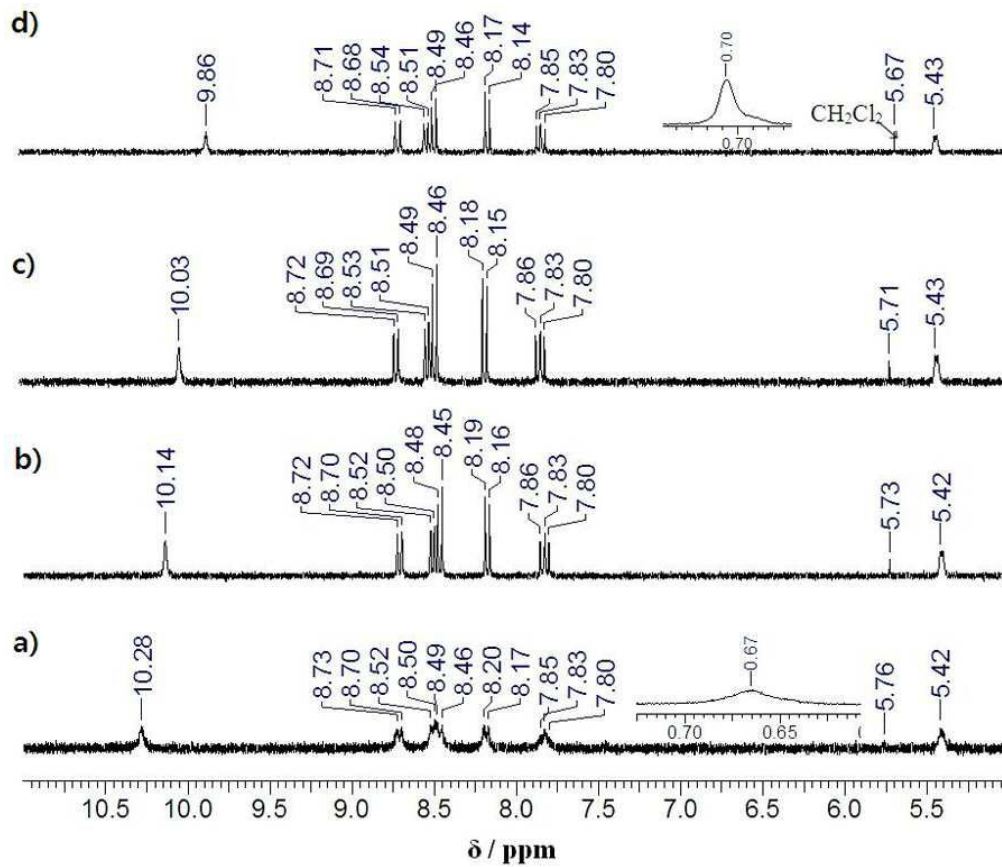
도면2



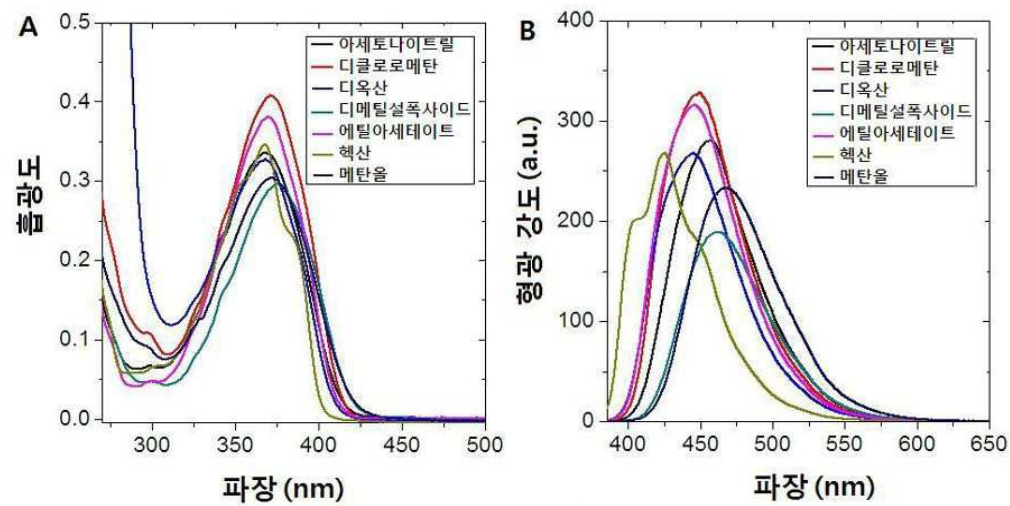
도면3



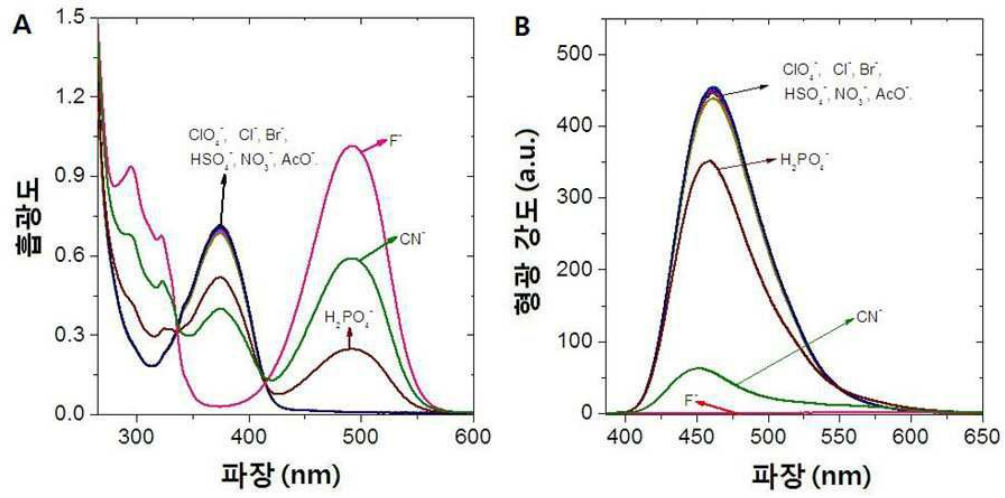
도면4



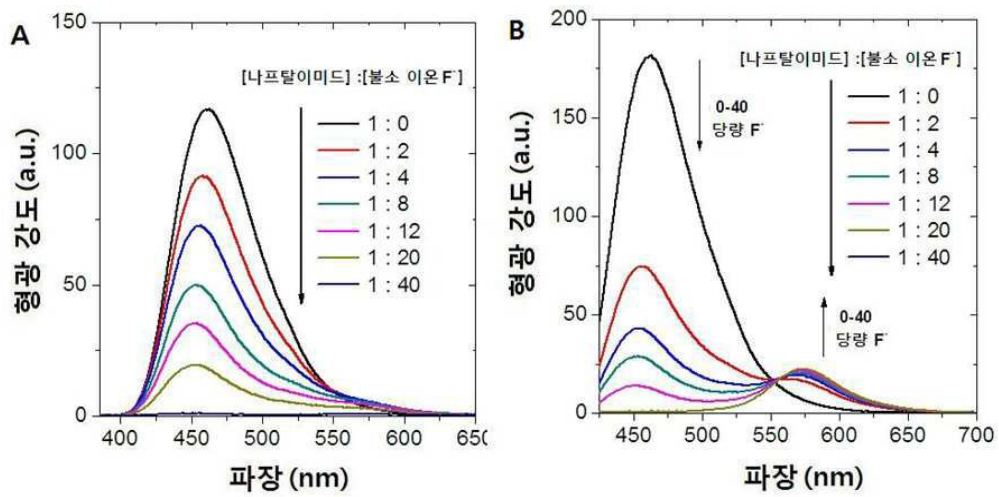
도면5



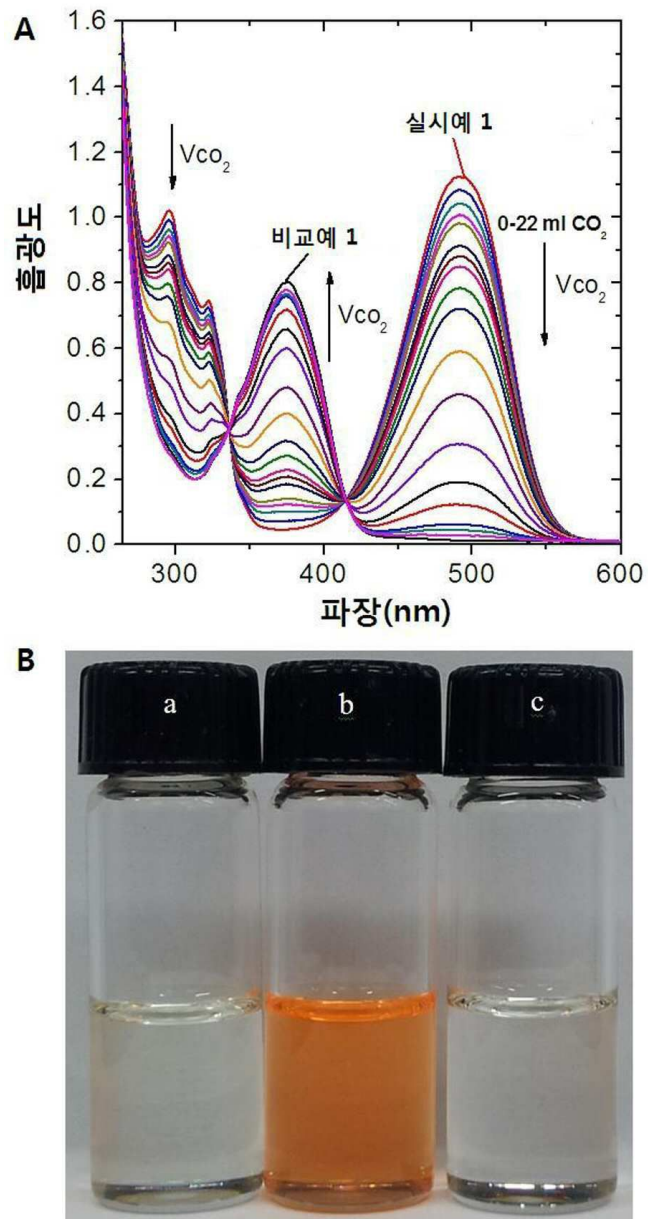
도면6



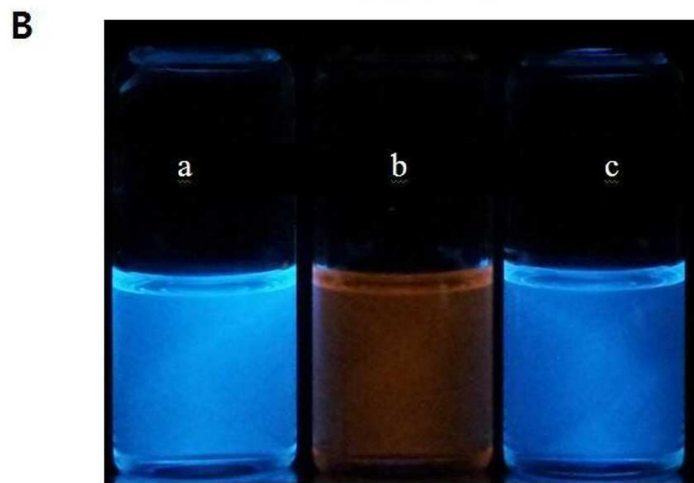
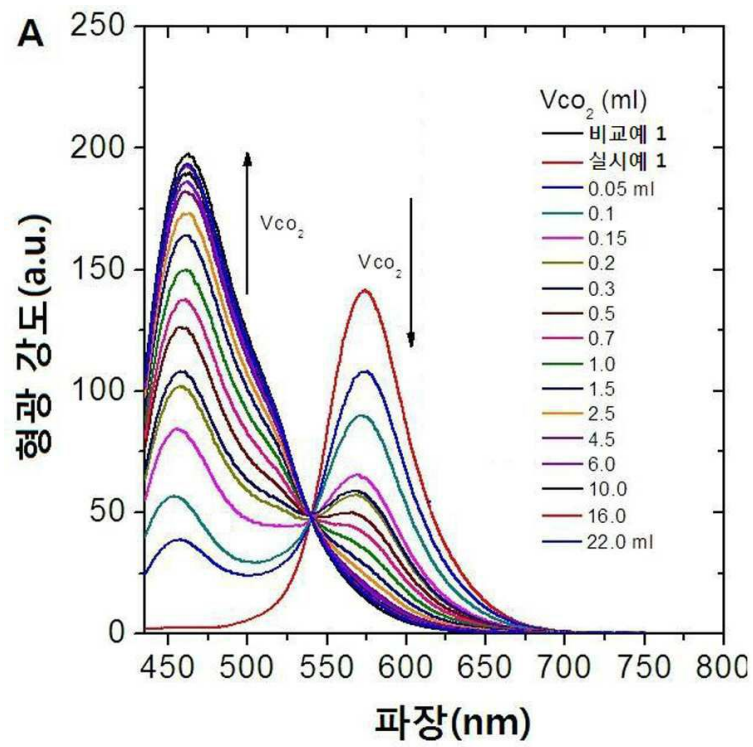
도면7



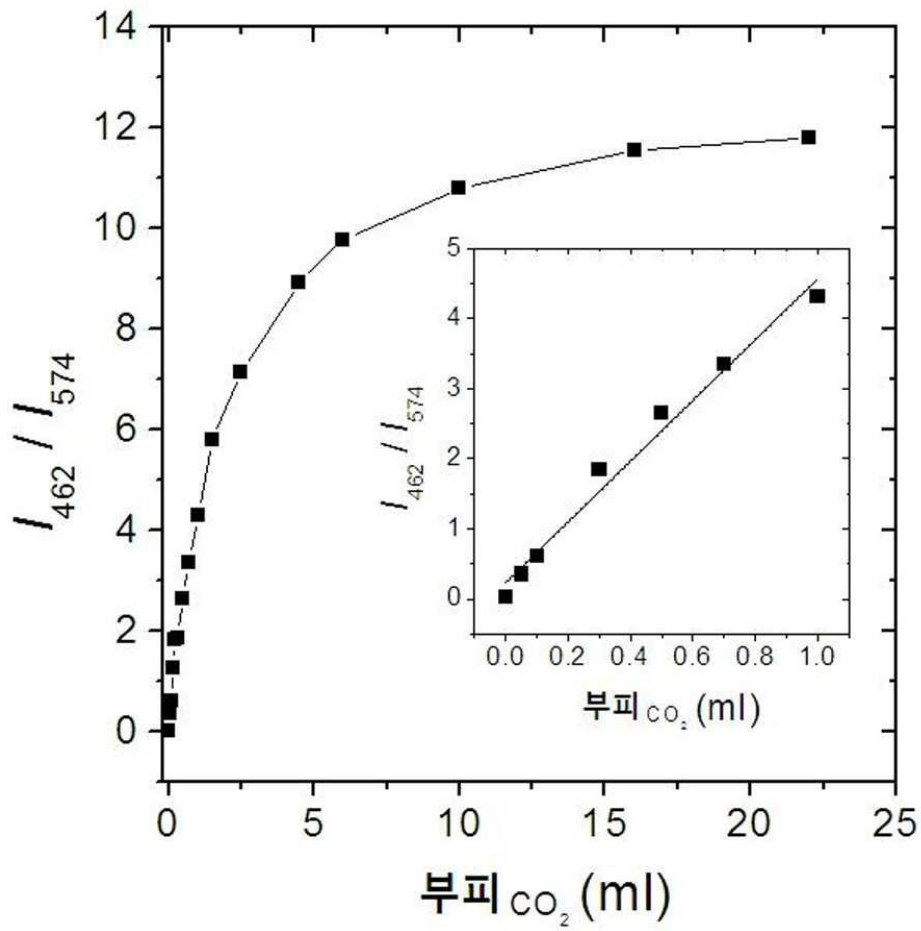
도면8



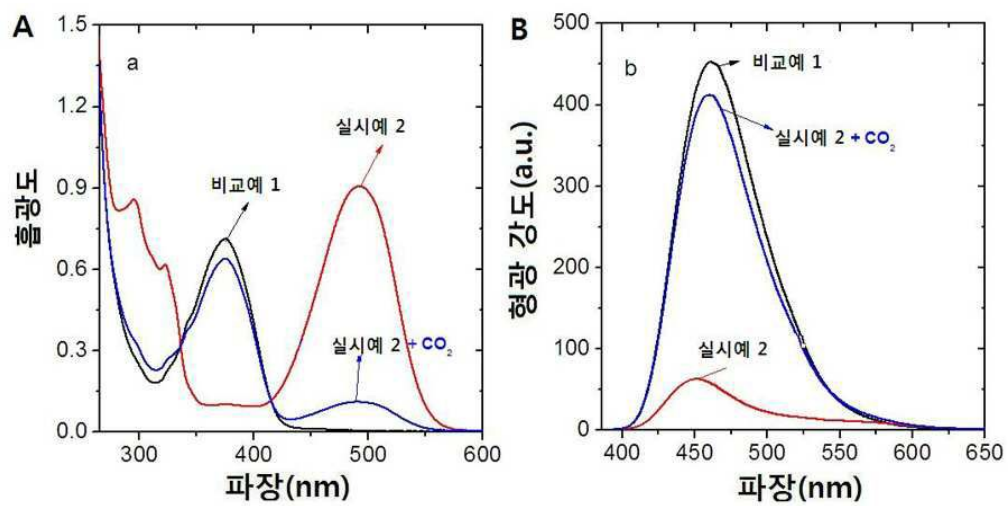
도면9



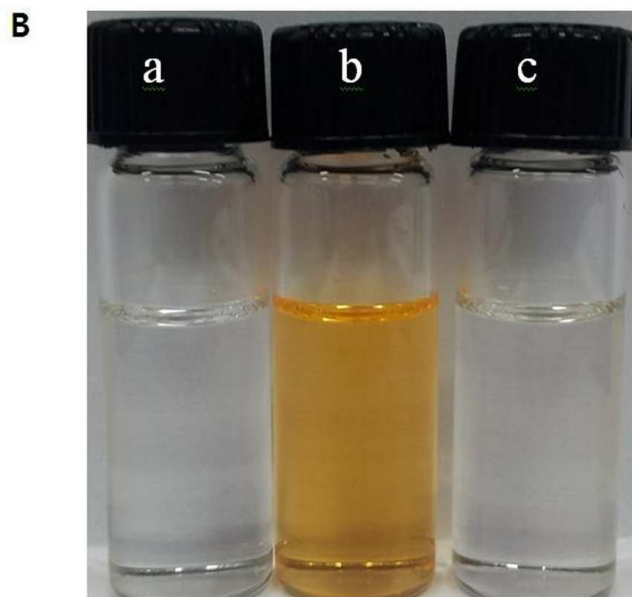
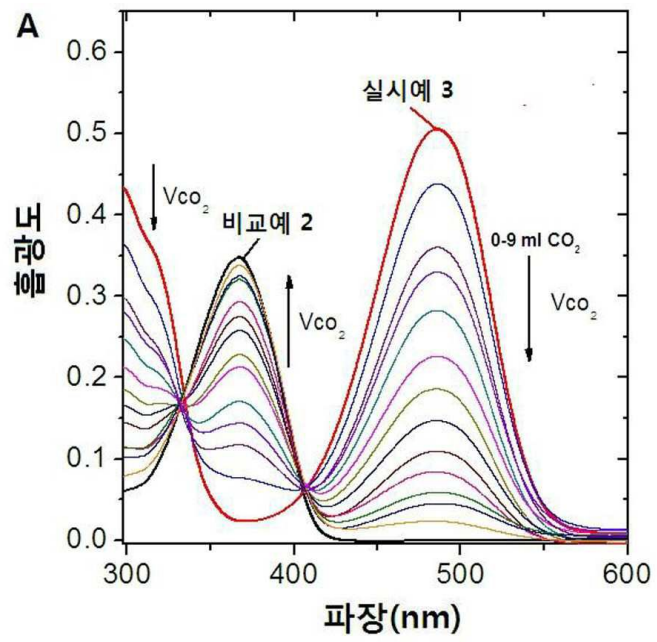
도면10



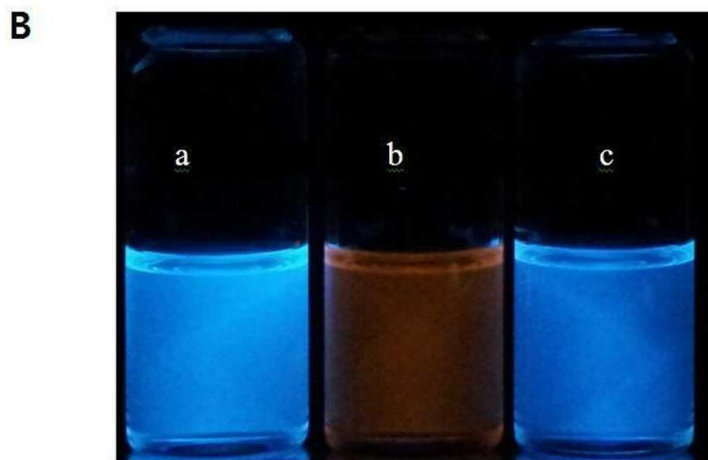
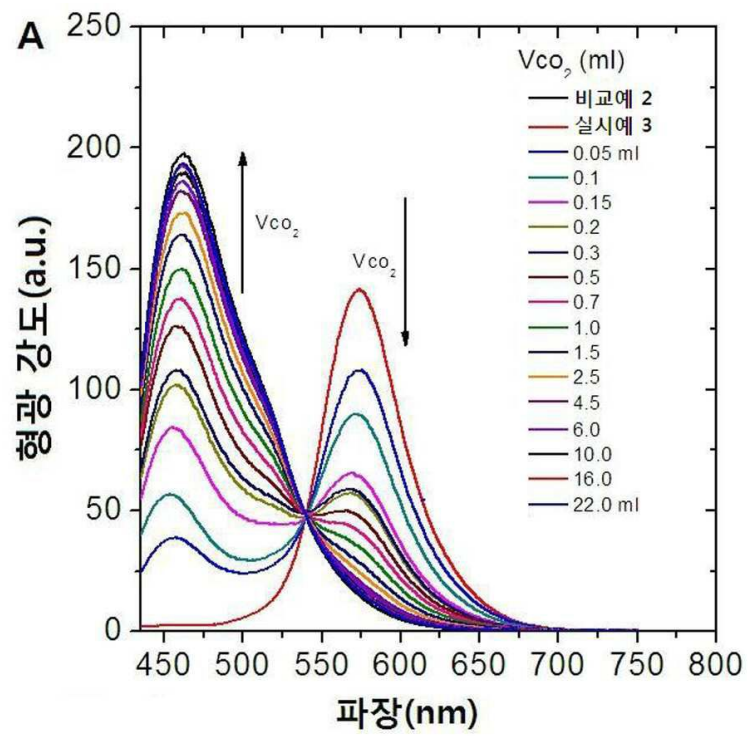
도면11



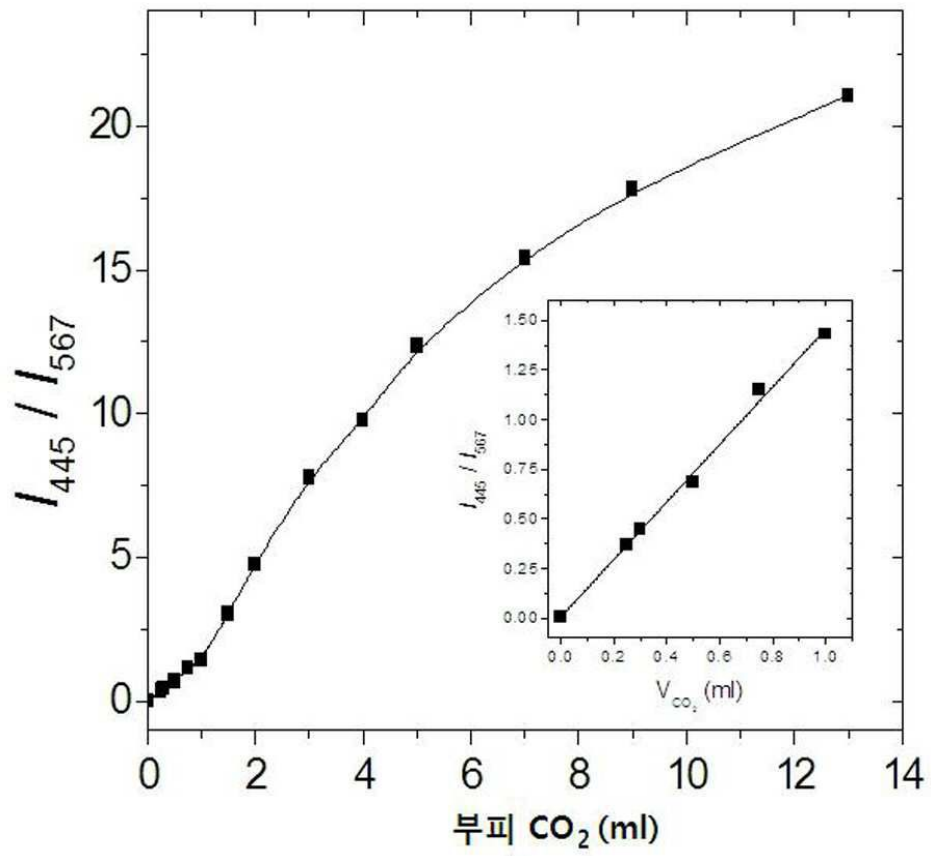
도면12



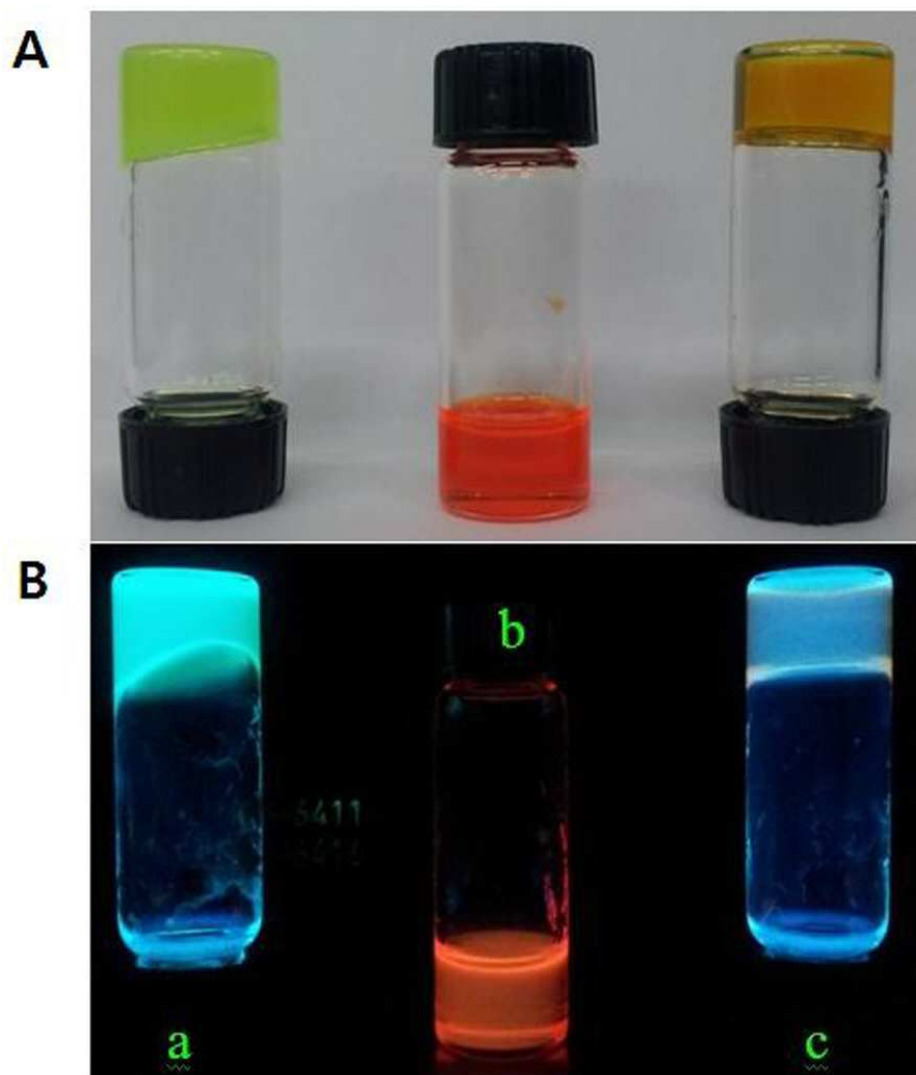
도면13



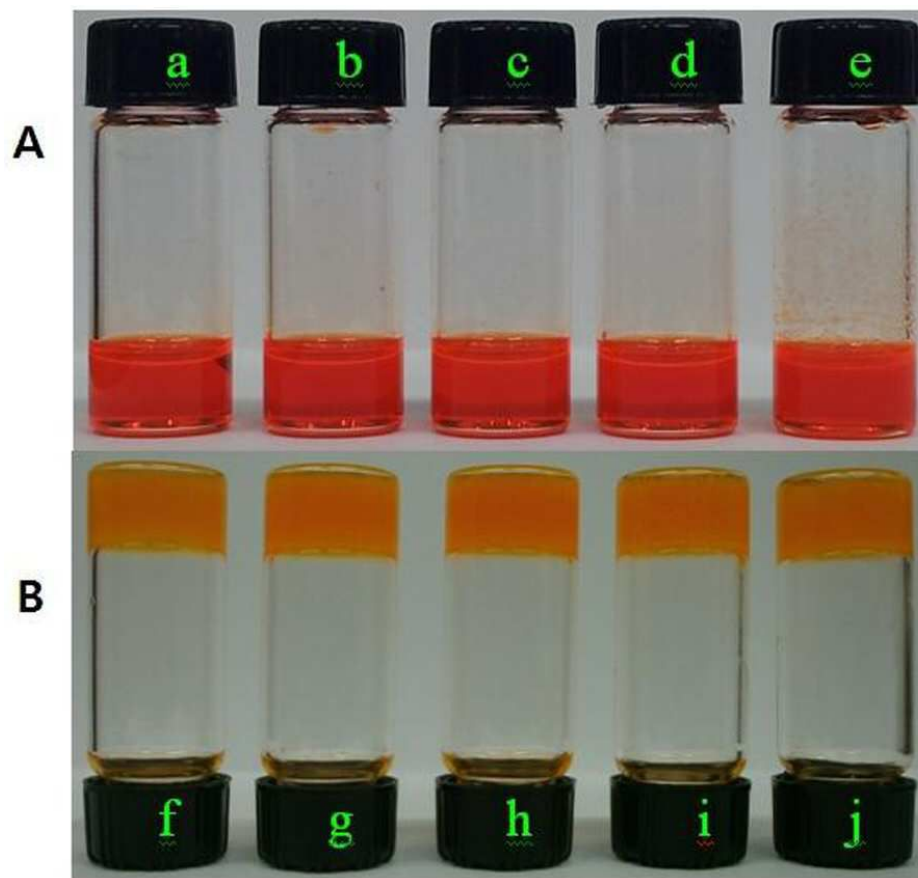
도면14



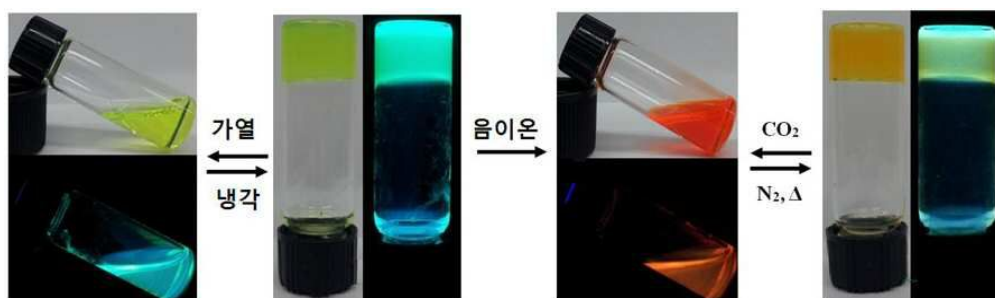
도면15



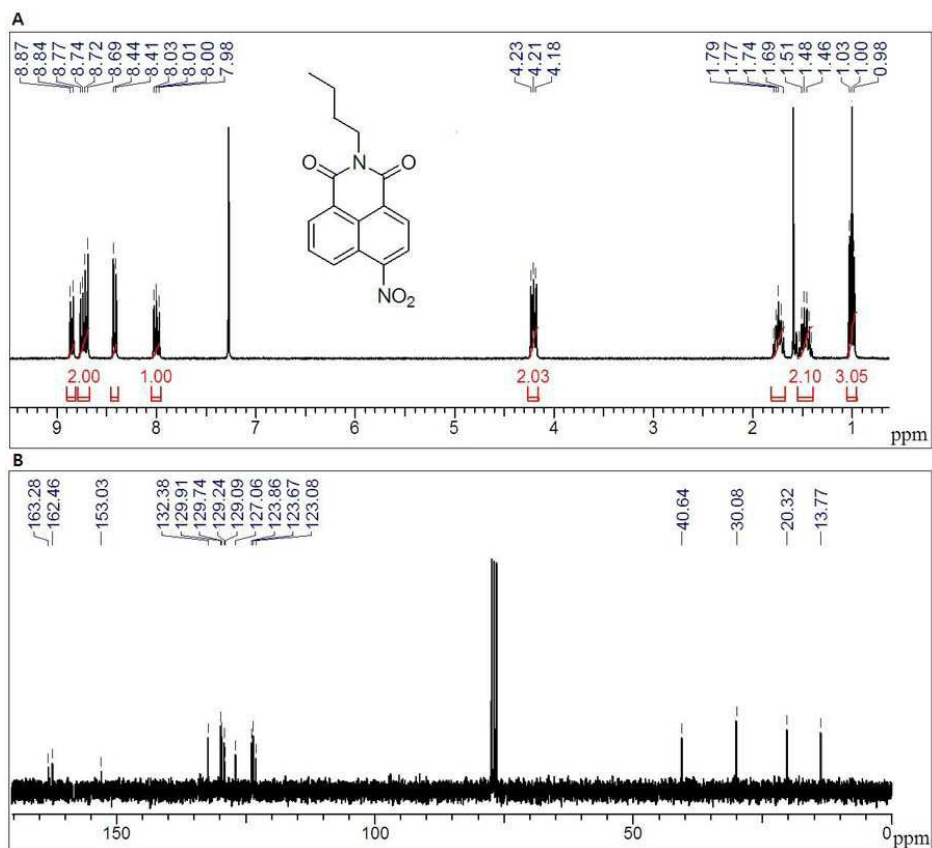
도면16



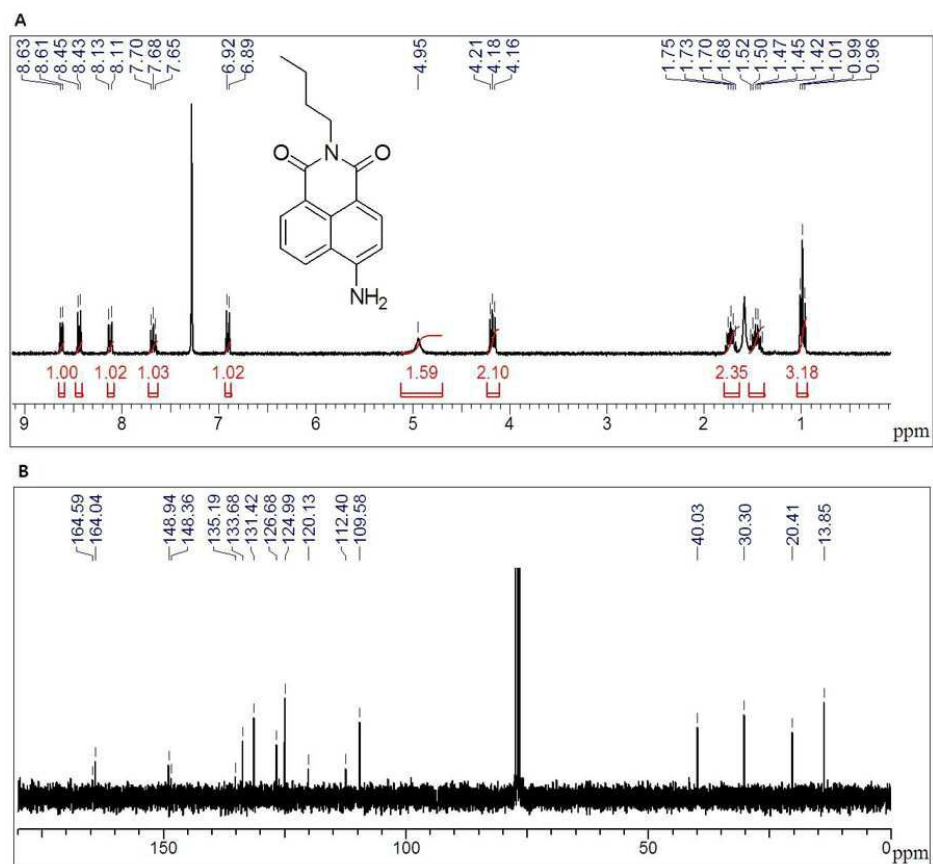
도면17



도면18



도면19



도면20

