

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2019-0073072 (43) 공개일자 2019년06월26일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) G01N 31/22 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01) G01N 21/81 (2006.01)		(71) 출원인 경희대학교 산학협력단 경기도 용인시 기흥구 덕영대로 1732 (서천동, 경희대학교 국제캠퍼스내)
(52) CPC특허분류 G01N 31/222 (2013.01) C09K 11/06 (2013.01)		(72) 발명자 김영미 서울특별시 동대문구 이문로12길 3-10, 101동 1404호(이문동, 래미안이문2차아파트) 김태일 서울특별시 동대문구 천장산로7길 36, 501(이문동)
(21) 출원번호 10-2017-0174376		(74) 대리인 김연권
(22) 출원일자 2017년12월18일 심사청구일자 2017년12월18일		

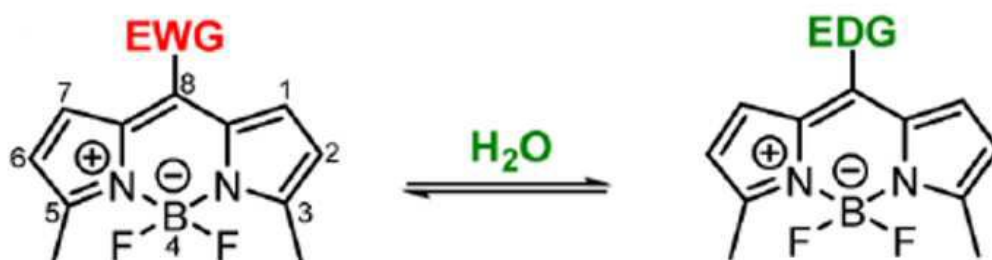
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 물 감지 형광 물질을 포함하는 물 감지 인디케이터 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 물 감지 인디케이터 및 그의 제조 방법을 개시한다. 본 발명의 실시예에 물 감지 인디케이터는 보디피(BODIPY)를 포함하는 물 감지 형광 물질을 이용하여 물을 검출하고, 상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물과 반응하여 메조 기(meso group) 위치의 전자 구인성 기(Electron-Withdrawing Group, EWG)가 전자 공여성 기(Electron-Donating Group, EDG)로 변하는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

G01N 21/81 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A2A01004632

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업 (핵심개인 연구)

연구과제명 BODIPY 형광체의 구조 성질간의 상관관계 연구 및 이를 이용한 다양한 화학 바이오 형광탐
침자의 개발

기 여 율 1/1

주관기관 경희대학교 산학협력단

연구기간 2015.05.01 ~ 2018.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

보디피(BODIPY)를 포함하는 물 감지 형광 물질을 이용하여 물을 검출하고,

상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물과 반응하여 메조 기(meso group) 위치의 전자 구인성 기(Electron-Withdrawing Group, EWG)가 전자 공여성 기(Electron-Donating Group, EDG)로 변하는 것을 특징으로 하는 물 감지 인디케이터.

청구항 2

제1항에 있어서,

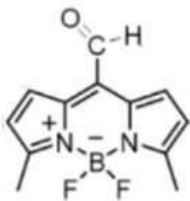
상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질의 전자 구인성 기는 포르밀 기(formyl group; CHO)를 포함하는 것을 특징으로 하는 물 감지 인디케이터.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 전자 구인성 기를 포함하는 물 감지 형광 물질은 하기 화학식 1로 표시되는 메조-포르밀-3,5-디메틸 보디피(meso-formyl-3,5-dimethyl BODIPY)

[화학식 1]



인 것을 특징으로 하는 물 감지 인디케이터.

청구항 4

제1항에 있어서,

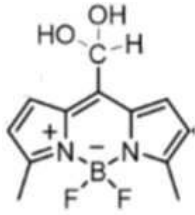
상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질의 전자 공여성 기는 디올기(diol), 메틸기(methyl group; CH₃), 아이소프로필기(isopropyl group; CH(CH₃)₂) 및 하이드록시메틸기(hydroxymethyl group; CH₂OH) 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 물 감지 인디케이터.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 전자 공여성 기를 포함하는 물 감지 형광물질은 하기 화학식 2로 표시되는 메조-1,1-디올 보디피(meso-1,1-diol-BODIPY)

[화학식 2]



인 것을 특징으로 하는 물 감지 인디케이터.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물의 농도에 따라 형광 강도가 변하는 것을 특징으로 하는 물 감지 인디케이터.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물의 농도에 따라 형광 색이 변하는 것을 특징으로 하는 물 감지 인디케이터.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 물 감지 인디케이터는, 종이스트립 물 감지 인디케이터, 셀룰로오스 물 감지 인디케이터 및 박막 물 감지 인디케이터 중 어느 하나인 것을 특징으로 하는 물 감지 인디케이터.

청구항 9

보디피(BODIPY)를 포함하는 물 감지 형광 물질 및 용매를 포함하는 물 감지 형광 물질 용액을 준비하는 단계; 및

상기 물 감지 형광 물질 용액에 기재를 침지시킨 후, 건조시키는 단계

를 포함하고,

상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물과 반응하여 메조 기(meso group) 위치의 전자 구인성 기(Electron-Withdrawing Group, EWG)가 전자 공여성 기(Electron-Donating Group, EDG)로 변하는 것을 특징으로 하는 물 감지 인디케이터의 제조 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물의 농도에 따라 형광 강도가 변하는 것을 특징으로 하는 물 감지 인디케이터의 제조 방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물의 농도에 따라 형광 색이 변하는 것을 특징으로 하는 물 감지 인디케이터의 제조 방법.

청구항 12

제9항에 있어서,

상기 기재는 종이(paper), 셀룰로오스(cellulose), 유리(glass), 석영(quartz), 세라믹(ceramic), 사파이어(sapphire), 알루미나(Alumina), 실리콘(silicon), 갈륨 비소(GaAs), 탄화 실리콘(SiC), 저마늄(Ge), 폴리올레핀(polyolefin), 폴리에스테르(PE; polyester), 폴리카보네이트(PC; polycarbonate), 폴리아미드(polyamide), 폴리아미드(Pi; polyimide), 폴리에테르 에테르 케톤(polyether ether ketone), 폴리에틸렌 테페프탈레이트(PET; polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN; polyethylene naphthalate), 폴리카보네이트(PC; polycarbonate), 폴리에테르 설펜(PES; polyether sulfone), 폴리아미드(Pi; polyimide), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA; poly(methyl methacrylate)), 폴리우레탄 아크릴레이트(PUA; polyurethan acrylate), 폴리다이메틸실록산(PDMS; polydimethylsiloxane) 및 에틸렌-비닐 아세테이트(ethylene-vinyl acetate) 중 적어도 어느 하나를 포함하는 것을 특징으로 하는 물 감지 인디케이터의 제조 방법.

청구항 13

종이 기재 내에 보디피(BODIPY)를 포함하는 물 감지 형광 물질이 형성된 검출부를 포함하는 종이스트립 물 감지 인디케이터를 준비하는 단계;

상기 종이스트립 물 감지 인디케이터를 시료와 접촉시키는 단계; 및

상기 종이스트립 물 감지 인디케이터에서 발생하는 형광 강도 또는 형광 색 변화를 측정하는 단계를 포함하고,

상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물과 반응하여 메조 기(meso group) 위치의 전자 구인성 기(Electron-Withdrawing Group, EWG)가 전자 공여성 기(Electron-Donating Group, EDG)로 변하는 것을 특징으로 하는 물의 검출 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 물 감지 형광 물질을 포함하는 물 감지 인디케이터 및 이의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 장소/환경에 구애받지 않고 간편하게 즉석에서 물의 농도를 측정할 수 있는 물 감지 형광 물질을 포함하는 물 감지 인디케이터 및 이의 제조 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 기존에 국내·외에서 시판되고 있는 물 감지 인디케이터는 건습구식, 모발식, 박막형 또는 카드형 등이 있고, 이 중에서 가장 간단하게 활용할 수 있는 방식은 카드형으로 가격이 저렴하고 쉽게 다룰 수 있는 장점이 있다.

[0004] 카드형 물 감지 인디케이터로서는, 예를 들어 베이스 종이에 염화 코발트를 유지시켜서 이루어지는 물 판정판의 표면에 그 염화 코발트가 노출되는 습도 판정면을 설치하고, 이 습도 판정면에서의 염화 코발트의 변색(청평크)에 의해 베이스 종이 주변의 습도 판정을 시각적으로 실시할 수 있는 구조가 종래에 공지되었다.

[0005] 또한, 대부분의 물 감지 인디케이터는 앞서 기술한 금속염(코발트염, 구리염 등) 혹은 다공성 박막에 고분자

또는 지시제 등을 사용하는 방식이 사용되고 있으나, 최근에는 금속을 사용하지 않는 친환경적인 물 감지 인디케이터가 요구되고 있다.

[0006] 이러한 물 감지 인디케이터는, 다양한 공업 제품(예를 들어, 에폭시계 수지가 습기 흡수에 의해 균열이 발생하는 회로 기판 등의 전자 부품)의 수송 등에 있어서, 투명한 기밀성 포장 봉투의 내부에 제품 또는 건조제와 함께 봉입되어 사용된다. 즉, 그와 같은 사용 상태로 제품을 수송할 때에는, 포장 봉투 안의 습도가 규정 한계를 초과하였는지 여부를 습도 인디케이터의 습도 판정면의 색으로부터 육안 판정 가능하기 때문에, 건조제가 첨가된 포장 봉투 안이 적정한 습도 상태(건조 상태)로 유지되고 있는지를 간단히 체크할 수 있다. 따라서, 이러한 물 감지 인디케이터는 전자 공업계 등에 있어서 종래부터 널리 사용되고 있다.

[0007] 그러나, 종래의 물 감지 인디케이터의 경우 지식약을 포함하여 조습제, 물, pH 조절제, 식용색소 또는 침전방지제 등 여러 가지 물질을 혼합하여 복잡하게 구현하거나 여러 가지 층을 적층하여 구현하는 방식으로 제조하기가 매우 복잡하여 생산성/공정성이 감소된다.

[0008] 또한, 물에 따라 색이 변하는 원리가 상대습도에 따라 pH가 변화됨에 따라 색이 변화되도록 구성되기 때문에 염의 조해성에 따라서 색의 변화가 달라질 수 있고, 색의 변화가 역동적이지 않아서 변화를 쉽게 관측할 수 없거나 구현할 수 있는 범위가 좁다는 문제점이 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0010] (특허문헌 0001) 대한민국등록특허 제10-0858257호, "습도 인디케이터"
- (특허문헌 0002) 대한민국등록특허 제10-1660282호, "물검출 센서, 결합검출 센서 및 이를 이용한 센서 어레이"
- (특허문헌 0003) 대한민국등록특허 제10-0606545호, "박막형 습도센서"
- (특허문헌 0004) 대한민국등록특허 제10-1094342호, "습도센서 및 그 제조방법"
- (특허문헌 0005) 대한민국등록특허 제10-1109560호, "다공성 습도센서 및 그 제조방법"
- (특허문헌 0006) 대한민국등록특허 제10-1611532호, "습도 센서 및 그 제조 방법"
- (특허문헌 0007) 국제공개특허 제W02014092263호, "중금속 무함유 습도지시제 및 이를 이용한 습도지시카드"
- (특허문헌 0008) 국제공개특허 제W02013005974호, "친환경 습도지시카드"
- (특허문헌 0009) 국제공개특허 제W02014078577호, "Adjustable colorimetric moisture indicators"
- (특허문헌 0010) 유럽공개특허 제2463650호, "Indicator material and indicator device comprising said indicator material"
- (특허문헌 0011) 미국등록특허 제6877457호, "Irreversible humidity indicator cards"
- (특허문헌 0012) 미국등록특허 제8707762호, "Low cost humidity and mold indicator for buildings"
- (특허문헌 0013) 미국공개특허 제20070113775호, "Humidity indicator"

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명은 종이를 기반으로 형광 변화를 이용하여 물을 검출함으로써, 지시약, pH 조절제 또는 조습제와 같은 물질을 사용하지 않아 생산성/공정성이 향상되고, 인체에 무해한 친환경 물 감지 인디케이터를 제공하고자 한다.

[0012] 본 발명은 단일 형광 물질, 특히, 보디피(BODIPY)를 사용하여 물에 대한 감도가 향상되고, 넓은 범위의 물의 농도를 형광 색 변화를 통해 용이하게 물을 검출할 수 있는 물 감지 인디케이터를 제공하고자 한다.

[0013] 본 발명은 종이를 기반으로 한 물 감지 인디케이터를 사용하여 물을 검출한 후, 진공 건조를 통해 물을 제거하여 재사용할 수 있는 물 감지 인디케이터를 제공하고자 한다.

[0014] 본 발명은 형광 물질, 특히, 보디피(BODIPY)를 사용하여 응답속도를 향상시켜 장소/환경에 구애받지 않고 간편하게 측석에서 물의 농도를 측정할 수 있고, 활용폭이 다양한 물 감지 인디케이터를 제공하고자 한다.

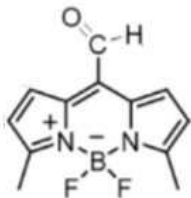
과제의 해결 수단

[0016] 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터는 보디피(BODIPY)를 포함하는 물 감지 형광 물질을 이용하여 물을 검출하고, 상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물과 반응하여 메조 기(meso group) 위치의 전자 구인성 기(Electron-Withdrawing Group, EWG)가 전자 공여성 기(Electron-Donating Group, EDG)로 변한다.

[0017] 상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질의 전자 구인성 기는 포르밀 기(formyl group; CHO)를 포함할 수 있다.

[0018] 상기 전자 구인성 기를 포함하는 물 감지 형광 물질은 하기 화학식 1로 표시되는 메조-포르밀-3,5-디메틸 보디피(meso-formyl-3,5-dimethyl BODIPY)

[0019] [화학식 1]

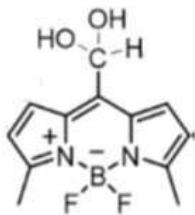


[0020] 일 수 있다.

[0022] 상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질의 전자 공여성 기는 디올기(diol), 메틸기(methyl group; CH₃), 아이소프로필기(isopropyl group; CH(CH₃)₂) 및 하이드록시메틸기(hydroxymethyl group; CH₂OH) 중 어느 하나일 수 있다.

[0023] 상기 전자 공여성 기를 포함하는 물 감지 형광물질은 하기 화학식 2로 표시되는 메조-1,1-디올 보디피(meso-1,1-diol-BODIPY)

[0024] [화학식 2]



[0025] 일 수 있다.

[0027] 상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물의 농도에 따라 형광 강도가 변할 수 있다.

[0028] 상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물의 농도에 따라 형광 색이 변할 수 있다.

[0029] 상기 물 감지 인디케이터는, 종이스트립 물 감지 인디케이터, 셀룰로오스 물 감지 인디케이터 및 박막 물 감지 인디케이터 중 어느 하나일 수 있다.

[0030] 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 제조 방법은 보디피(BODIPY)를 포함하는 물 감지 형광 물질 및 용매를 포함하는 물 감지 형광 물질 용액을 준비하는 단계; 및 상기 물 감지 형광 물질 용액에 기재를 침지시킨 후, 건조시키는 단계를 포함하고, 상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물과 반응하여 메조 기(meso group) 위치의 전자 구인성 기(Electron-Withdrawing Group, EWG)가 전자 공여성 기(Electron-Donating Group,

EDG)로 변환한다.

- [0031] 상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물의 농도에 따라 형광 강도가 변할 수 있다.
- [0032] 상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물의 농도에 따라 형광 색이 변할 수 있다.
- [0033] 상기 기재는 종이(paper), 셀룰로오스(cellulose), 유리(glass), 석영(quartz), 세라믹(ceramic), 사파이어(sapphire), 알루미나(Alumina), 실리콘(silicon), 갈륨 비소(GaAs), 탄화 실리콘(SiC), 저마늄(Ge), 폴리올레핀(polyolefin), 폴리에스테르(PE; polyester), 폴리카보네이트(PC; polycarbonate), 폴리아미드(polyamide), 폴리아미드(PA; polyamide), 폴리에테르 에테르 케톤(polyether ether ketone), 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET; polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN; polyethylene naphthalate), 폴리카보네이트(PC; polycarbonate), 폴리에테르 설펜(PES; polyether sulfone), 폴리아미드(PA; polyamide), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA; poly(methyl methacrylate)), 폴리우레탄 아크릴레이트(PUA; polyurethan acrylate), 폴리다이메틸실록산(PDMS; polydimethylsiloxane) 및 에틸렌-비닐 아세테이트(ethylene-vinyl acetate) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.
- [0034] 본 발명의 실시예에 따른 물 검출 방법 종이 기재 내에 보디피(BODIPY)를 포함하는 물 감지 형광 물질이 형성된 검출부를 포함하는 종이스트립 물 감지 인디케이터를 준비하는 단계; 상기 종이스트립 물 감지 인디케이터를 시료와 접촉시키는 단계; 및 상기 종이스트립 물 감지 인디케이터에서 발생하는 형광 강도 또는 형광 색 변화를 측정하는 단계를 포함하고, 상기 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물과 반응하여 메조 기(meso group) 위치의 전자 구인성 기(Electron-Withdrawing Group, EWG)가 전자 공여성 기(Electron-Donating Group, EDG)로 변환한다.

발명의 효과

- [0036] 본 발명의 실시예에 따르면, 물 감지 인디케이터는 종이를 기반으로 형광 변화를 이용하여 물을 센싱하여 지시약이나 pH 조절제 또는 조습제와 같은 물질을 사용하지 않아 생산성/공정성이 향상되고, 인체에 무해한 친환경 물 감지 인디케이터를 제공할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 실시예에 따르면, 물 감지 인디케이터는 단일 형광 물질, 특히, 보디피(BODIPY)를 사용하여 물에 대한 감도가 향상되고, 넓은 범위의 물의 농도에 따른 형광 색 변화를 통해 용이하게 물을 센싱할 수 있다.
- [0038] 본 발명의 실시예에 따르면, 물 감지 인디케이터는 종이를 기반으로 한 물 감지 인디케이터를 사용하여 물을 검출한 후, 진공 건조를 통해 물을 제거하여 재사용할 수 있다.
- [0039] 본 발명의 실시예에 따르면, 물 감지 인디케이터는 형광 물질, 특히, 보디피를 사용하여 응답속도를 향상시켜 장소/환경에 구애받지 않고 간편하게 즉석에서 물의 농도를 측정할 수 있고, 다양한 분야에서 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0041] 도 1a는 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질의 전자 구인성 기 및 전자 공여성 기를 도시한 반응식 1이고, 도 1b는 보디피(BODIPY)를 포함하는 물 감지 형광 물질의 전자 구인성 기, 전자 공여성 기 및 색변화를 도시한 반응식 2이다.
- 도 1c는 알데히드의 수화반응을 도시한 반응식 3이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 물 검출 방법을 도시한 흐름도이다.
- 도 4는 물 농도에 따른 물 감지 형광 물질의 색 변화를 도시한 이미지이다.
- 도 5는 물 농도에 따른 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터(물 감지 용액)의 색 변화를 도시한 이미지이다.
- 도 6a는 물과 접촉된 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 6b는 물과 접촉된 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 방출 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 6c는

물과 접촉된 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 517nm 파장에서의 흡광도를 도시한 그래프이고, 도 6d는 물과 접촉된 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 526nm 파장에서의 상대적 형광 강도를 도시한 그래프이다.

도 7a는 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 녹색 형광 강도 변화를 도시한 그래프이고, 도 7b는 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 상대적인 형광 강도를 도시한 그래프이다.

도 8은 다양한 농도의 중수(D₂O)를 포함하는 THF-d8 내의 메조-포르밀-3,5-디메틸 보디피(probe 1)의 부분 ¹H NMR 스펙트럼을 도시한 것이다.

도 9a는 다양한 물 농도에 따른 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터(종이스트립 물 감지 인디케이터)의 색 변화를 도시한 이미지이다.

도 9b는 다양한 용액에 포함된 물 농도를 측정한 K-F 적정 분석 결과 및 다양한 용액에 포함된 물 농도에 따른 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터(종이스트립 물 감지 인디케이터)의 형광 강도를 도시한 그래프이고, 도 9c는 다양한 용액에 포함된 물 농도에 따른 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터(종이스트립 물 감지 인디케이터)의 색 변화를 도시한 이미지이다.

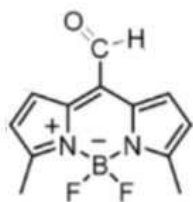
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0042] 이하 첨부 도면들 및 첨부 도면들에 기재된 내용들을 참조하여 본 발명의 실시예를 상세하게 설명하지만, 본 발명이 실시예에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다.
- [0043] 본 명세서에서 사용된 용어는 실시예를 설명하기 위한 것이며 본 발명을 제한하고자 하는 것은 아니다. 본 명세서에서, 단수형은 문구에서 특별히 언급하지 않는 한 복수형도 포함한다. 명세서에서 사용되는 "포함한다(comprises)" 및/또는 "포함하는(comprising)"은 언급된 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자는 하나 이상의 다른 구성요소, 단계, 동작 및/또는 소자의 존재 또는 추가를 배제하지 않는다.
- [0044] 본 명세서에서 사용되는 "실시예", "예", "측면", "예시" 등은 기술된 임의의 양상(aspect) 또는 설계가 다른 양상 또는 설계들보다 양호하다거나, 이점이 있는 것으로 해석되어야 하는 것은 아니다.
- [0045] 또한, '또는'이라는 용어는 배타적 논리합 'exclusive or'이기보다는 포함적인 논리합 'inclusive or'를 의미한다. 즉, 달리 언급되지 않는 한 또는 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 'x가 a 또는 b를 이용한다'라는 표현은 포함적인 자연 순열들(natural inclusive permutations) 중 어느 하나를 의미한다.
- [0046] 또한, 본 명세서 및 청구항들에서 사용되는 단수 표현("a" 또는 "an")은, 달리 언급하지 않는 한 또는 단수 형태에 관한 것이라고 문맥으로부터 명확하지 않는 한, 일반적으로 "하나 이상"을 의미하는 것으로 해석되어야 한다.
- [0047] 또한, 막, 층, 영역, 구성 요청 등의 부분이 다른 부분 "위에" 또는 "상에" 있다고 할 때, 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라, 그 중간에 다른 막, 층, 영역, 구성 요소 등이 개재되어 있는 경우도 포함한다.
- [0049] 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터는 보디피(BODIPY)를 포함하는 물 감지 형광 물질을 이용하여 물을 검출한다. 물은 상태 및 형상에 제한되지 않는다.
- [0050] 종래에도 형광 프로브(fluorescent probe)를 이용하여 물을 검출하는 기술이 공지되어 있으나, 종래의 형광 프로브를 이용하여 물을 검출하는 기술은 광-유도 전자 전달(photoinduced electron transfer; PET)을 이용하였다.
- [0051] 광-유도 전자 전달을 이용한 물 검출 기술은 형광체에 물이 가해지지 않은 상태에서는 질소원자의 비공유 전자쌍의 영향으로 형광이 켜지는 효과, 즉 광유발 전자 전달 현상을 야기함으로써 형광을 발현하지 않는 경로로 흡수된 에너지를 방출(nonradiative relaxation)한다. 반면, 형광체에 물이 가해지는 경우, 질소원자의 존재로 인하여 물분자가 해리되고($\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$), 동시에 쌍성 이온화 구조(zwitterionic structure)를 형성하게 되어, 질소원자의 비공유 전자쌍은 더 이상 PET 현상을 야기하지 못하게 됨으로써 형광이 발현(turn-on)되는 특성을 이용한다.
- [0052] 그러나, 광-유도 전자 전달을 이용한 물 검출 기술은 외부 환경의 변화(용액의 pH나 용매의 극성 등)가 달라짐

에 따라 물 농도와 무관하게 형광의 세기가 크게 변화되는 현상을 나타내기 때문에, 실제 물 농도로 얻은 분석 결과에 대한 신뢰성이 감소되는 한계점이 있다.

- [0053] 또한, 시료 용액 내에 포함되는 용매의 극성에 따라 시료 용액에 존재하는 물의 농도의 형광 시그널이 다른 값을 나타낸다. 보다 구체적으로, 시료 용액 내의 용매가 무극성 용매를 포함하는 경우, 물 측정 시 형광 세기가 감소하고, 극성 용매를 포함하는 경우에는 물 측정 시 형광 세기가 증가하는 결과를 나타내기 때문에 실제 샘플에서 물을 측정하고자 한다면 많은 검정선(calibration curve)이 요구된다(New J. Chem., 2016, 40, 7278-7281 참조).
- [0054] 따라서, 광-유도 전자 전달을 이용한 물 검출 기술은 다양한 극성을 가지는 유기용매 또는 다양한 환경에서 물을 검출하기에는 어려움이 있다.
- [0055] 그러나, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터는 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질이 물과 반응하여 메조 기(meso group) 위치의 전자 구인성 기(Electron-Withdrawing Group, EWG)가 전자 공여성 기(Electron-Donating Group, EDG)로 변하는 과정을 통해 물을 검출할 수 있다.
- [0056] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터는 유기 용매(organic solvent), 약제(drug) 또는 식품(foodstuff) 내의 물에 대해 민감하게 반응하여 고감도로 정성 및 정량적 분석이 가능하다.
- [0057] 이하에서는, 도 1a 내지 도 1c를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터에 대해 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0059] 도 1a 내지 도 1c는 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터에 포함되는 물 감지 형광 물질의 반응식 1 내지 3을 도시한 반응식이다.
- [0060] 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터는 보디피(BODIPY)를 포함하는 물 감지 형광 물질을 이용하여 물을 검출한다.
- [0061] 도 1a는 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질의 전자 구인성 기 및 전자 공여성 기를 도시한 반응식 1이고, 도 1b는 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질의 전자 구인성 기, 전자 공여성 기 및 형광 색 변화를 도시한 반응식 2이다.
- [0062] 도 1a를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터는 물 감지 형광 물질이 물과 반응하여 메조 기 위치의 전자 구인성 기(EWG)가 전자 공여성 기(EDG)로 변함으로써, 물을 정성 및 정량적 분석이 가능하다.
- [0063] 전자 구인성 기(EWG)는 유기 화합물의 치환기가 탄소보다 전기음성도가 큰 원자 혹은 양전하(형식전하, 부분전하를 포함)를 갖는 원자단이 있을 때, 그 치환기를 전자 구인성이라고 한다.
- [0064] 전자 공여성 기(EDG)는 유기 화합물의 치환기가 탄소보다 전기 음성도가 작은 원자 혹은 음전하(형식전하, 부분전하를 포함)를 갖는 원자단이 있을 때, 그 치환기를 전자 공여성이라 한다.
- [0065] 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질의 메조 기 위치에 존재하는 전자 구인성 기는 장파장쪽 옮김(bathochromic shift)을 유도하기 때문에, 물과 접촉되지 않은 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 장파장인 620nm 부근에서 밝은 적색 형광을 나타낸다.
- [0066] 그러나, 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질이 물과 반응하면, 메조 기 위치의 전자 구인성 기가 전자 공여성 기로 변하게 되어 비교적 단파장인 525nm 부근에서 강한 녹색 형광을 나타내게 된다.
- [0067] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터는 단일 형광 물질, 특히, 보디피를 사용하여 물에 대한 감도가 향상되고, 형광 색 변화를 통해 넓은 농도범위의 물을 용이하게 검출할 수 있다. 물의 농도는 측정하고자 하는 시료 내에 포함되는 물의 농도 또는 물의 함유량을 의미한다.
- [0068] 또한, 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질의 전자 구인성 기는 포르밀 기(formyl group; CHO)를 포함할 수 있다.
- [0069] 바람직하게는, 전자 구인성 기를 포함하는 물 감지 형광 물질은 하기 화학식 1로 표시되는 메조-포르밀-3,5-디메틸 보디피(meso-formyl-3,5-dimethyl BODIPY)일 수 있다.

[0070] [화학식 1]



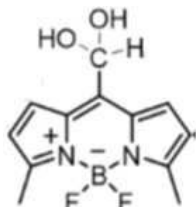
[0071]

[0072] 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 메조 위치의 전자 구인성 기로 포르밀 기를 포함하기 때문에, 디피린(dipyrrin)과 포르밀 치환체의 컨쥬게이션(conjugation)에 의해 620nm 부근에서 밝은 적색 형광을 나타낼 수 있다.

[0073] 또한, 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질의 전자 공여성 기는 디올기(diol), 메틸기(methyl group; CH_3), 아이소프로필기(isopropyl group; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$) 및 하이드록시메틸기(hydroxymethyl group; CH_2OH) 중 어느 하나일 수 있다.

[0074] 바람직하게는, 전자 공여성 기를 포함하는 물 감지 형광 물질은 하기 화학식 2로 표시되는 메조-1,1-디올 보디피(meso-1,1-diol-BODIPY)일 수 있다.

[0075] [화학식 2]



[0076]

[0077] 메조 위치의 전자 구인성 기로 포르밀 기를 포함하는 보디피(이하, "메조-포르밀 보디피")를 포함하는 물 감지 형광 물질이 물과 접촉(반응)되면, 메조 위치의 포르밀 기가 알킬기로 치환되어, 메조-알킬 치환된 보디피(meso-alkyl-substituted-BODIPY)로 전환되어, 525nm 부근에서 강한 녹색 형광을 나타내게 된다.

[0078] 보다 구체적으로, 메조-포르밀 보디피가 물과 접촉(반응)하게 되면 적색 형광을 나타내는 메조-포르밀 보디피의 알데히드는 알데히드 수화물(aldehyde hydrate; 1,1-diol)로 전환되게 된다. 따라서, 메조-치환체가 전자 구인성 기(EWG)에서 전자 공여성 기(EDG)로 전환되어 메조-포르밀 보디피의 π -컨쥬게이션(π -conjugation)이 감소됨으로써, 흡수 프로파일(absorption profile) 및 방출 프로파일(emission profile)이 변하게 된다.

[0079] 알데히드 수화물을 형성하는 알데히드의 수화반응에 대해서는 도 1c에서 상세히 설명하기로 한다.

[0080] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터는 다양한 환경(다양한 극성의 유기용매 등)에 포함된 미량의 물의 농도를 외부 환경 변화 및 측정 시스템의 환경과 무관하게 물을 검출할 수 있다.

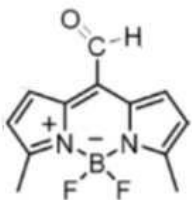
[0081] 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터는 메조-포르밀 보디피의 알데히드기가 물과 반응하여 알데히드 수화물이 만들어지고, 이는 BODIPY LUMO레벨의 변화를 유도하기 때문에, 물의 농도에 따라 형광 색이 변할 수 있다.

[0082] 예를 들면, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터에 포함되는 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물의 농도에 따라 형광 색이 적색에서 주황색으로, 주황색에서 황색으로, 황색에서 녹색으로 점차적으로 변화되어, 물 농도에 따른 색을 정량화하여 물을 정성 및 정량적 분석이 가능하다.

[0083] 따라서, 미리 물의 농도에 따른 형광 강도 또는 형광 색에 대해 농도와 물리적 또는 화학적 성질과의 관계를 나타내는 검량선(calibration curve)을 작성한다면, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터에 물을 접촉시키는 간단한 방법으로 물의 농도에 대해 정성 및 정량적 분석을 할 수 있다.

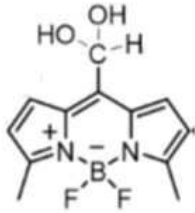
[0084] 또한, 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물의 농도에 따라 형광 강도가 변하고, 더 나아가, 물의 농도에 따라 형광 색이 변화되어, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 다양한 색변화를 통해 시각적으로 용이하게 물의 농도를 측정할 수 있다.

- [0085] 물의 농도에 따라 형광 색이 변화되는 기술은 도 7에서 보다 상세히 설명하기로 한다.
- [0086] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터는 종이스트립 물 감지 인디케이터, 셀룰로오스 물 감지 인디케이터 및 박막 물 감지 인디케이터 중 어느 하나일 수 있다.
- [0087] 특히, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터로 종이스트립 물 감지 인디케이터를 사용하는 경우, 물을 검출한 다음, 진공 건조를 통해 물을 제거하여 재사용할 수 있다.
- [0088] 또한, 값이 저렴한 종이를 기반으로 물 감지 인디케이터는 제조함으로써, 일반적으로 실험실 및 공장 등에서 널리 사용되고 있는 pH 종이 센서(리트머스 종이)처럼 생산성과 경제성이 향상될 수 있다.
- [0090] 도 1c는 알데히드의 수화반응을 도시한 반응식 3이다.
- [0091] 도 1c를 참조하면, 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 알데히드(aldehyde)의 가역적 수화반응(reversible hydration)에 의해 알데하이드 수화물(aldehyde hydrates; 1,1-diols)을 생성한다.
- [0092] 가역적 수화반응은 형광 감지 반응을 일으키는 메조(C8)-치환된 보론 디피로메텐(meso(C8)-substituted boron dipyrromethene(BODIPY))의 독특한 광물리 특성(photophysical properties)과 결합하여 물을 검출할 수 있다.
- [0093] 보다 구체적으로, 메조-치환된 보디피의 형광 양자 수율(fluorescence quantum yield)은 메조-치환체(meso-substituent)의 전기적인 특성(electronic properties)에 크게 의존하여 흡수 프로파일 및 방출 프로파일을 나타낼 수 있다.
- [0095] 도 2는 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 제조 방법을 도시한 흐름도이다.
- [0096] 도 2는 도 1에 도시된 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 제조 방법을 도시한 것으로 중복되는 구성요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.
- [0097] 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 제조 방법은 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질 및 용매를 포함하는 물 감지 형광 물질 용액을 준비하는 단계(S110) 및 물 감지 형광 물질 용액에 기체를 침지시킨 후, 건조시키는 단계(S120)를 포함하고, 물 감지 형광 물질은 물과 반응하여 메조 기 위치의 전자 구인성 기(EWG)가 전자 공여성 기(EDG)로 변한다.
- [0098] 단계 S110은 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질 및 용매를 포함하는 물 감지 형광 물질 용액을 제조한다.
- [0099] 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 메조 기 위치에 전자 구인성 기(EWG)를 포함하는 보디피가 사용될 수 있고, 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물과 반응하여 메조 기 위치의 전자 구인성 기(EWG)가 전자 공여성 기(EDG)로 변함으로써, 물을 정성 및 정량적 분석이 가능하다.
- [0100] 물 감지 형광 물질의 전자 구인성 기는 포르밀 기(formyl group; CHO)를 포함할 수 있다.
- [0101] 바람직하게는, 전자 구인성 기를 포함하는 물 감지 형광 물질은 하기 화학식 1로 표시되는 메조-포르밀-3,5-디메틸 보디피(meso-formyl-3,5-dimethyl BODIPY) 일 수 있다.
- [0102] [화학식 1]



- [0103]
- [0104] 물 감지 형광 물질의 전자 공여성 기는 디올기(diol), 메틸기(methyl group; CH₃), 아이소프로필기(isopropyl group; CH(CH₃)₂) 및 하이드록시메틸기(hydroxymethyl group; CH₂OH) 중 어느 하나일 수 있다.
- [0105] 바람직하게는, 전자 공여성 기를 포함하는 물 감지 형광물질은 하기 화학식 2로 표시되는 메조-1,1 디올 보디피(meso-1,1-diol-BODIPY) 일 수 있다.

[0106] [화학식 2]



[0107]

[0108] 용매로는 특별히 제한되지는 않으나, 용매로는 테트라하이드로퓨란 (THF), 디메틸설폭사이드(DMSO; dimethylsulfoxide), 클로로포름, 디클로로메탄, 헥산, 아세톤, 아세토나이트릴, 1,4-디옥산, 에틸아세테이트 및 톨루엔 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있고, 바람직하게는, 용매로는 테트라하이드로퓨란(THF; tetrahydrofuran)이 사용될 수 있다.

[0109] 단계 S120은 물 감지 형광 물질 용액에 기재를 침지시킨 후, 건조시켜 물 감지 인디케이터를 제조한다.

[0110] 기재는 종이(paper), 셀룰로오스(cellulose), 유리(glass), 석영(quartz), 세라믹(ceramic), 사파이어(sapphire), 알루미나(Alumina), 실리콘(silicon), 갈륨 비소(GaAs), 탄화 실리콘(SiC), 저마늄(Ge), 폴리올레핀(polyolefin), 폴리에스테르(PE; polyester), 폴리카보네이트(PC; polycarbonate), 폴리아미드(polyamide), 폴리아미드(Pi; polyimide), 폴리에테르 에테르 케톤(polyether ether ketone), 폴리에틸렌 테페프탈레이트(PET; polyethylene terephthalate), 폴리에틸렌 나프탈레이트(PEN; polyethylene naphthalate), 폴리카보네이트(PC; polycarbonate), 폴리에테르 설펜(PES; polyether sulfone), 폴리아미드(Pi; polyimide), 폴리메틸 메타크릴레이트(PMMA; poly(methyl methacrylate)), 폴리우레탄 아크릴레이트(PUA; polyurethan acrylate), 폴리다이메틸실록산(PDMS; polydimethylsiloxane) 및 에틸렌-비닐 아세테이트(ethylene-vinyl acetate) 중 적어도 어느 하나를 포함할 수 있다.

[0111] 실시예에 따라, 기재 상에 물 감지 형광 물질 용액을 코팅하여 물 감지 인디케이터가 제조될 수 있다.

[0112] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 제조 방법으로 제조된 물 감지 인디케이터는 종이스트립 물 감지 인디케이터, 셀룰로오스 물 감지 인디케이터 및 박막 물 감지 인디케이터 중 어느 하나일 수 있다.

[0113] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터는 유기용매, 의약품/원료, 식품포장, 진공오일 또는 연료의 제조설비 또는 제품의 습도를 관리하는데 사용될 수 있다.

[0115] 도 3은 본 발명의 실시예에 따른 물 검출 방법을 도시한 흐름도이다.

[0116] 도 3은 도 1에 도시된 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터를 이용한 물 검출 방법을 도시한 것으로 중복되는 구성요소에 대한 설명은 생략하기로 한다.

[0117] 본 발명의 실시예에 따른 물 검출 방법은 종이 기재 내에 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질이 형성된 검출부를 포함하는 종이스트립 물 감지 인디케이터를 준비하는 단계(S210), 종이스트립 물 감지 인디케이터를 시료와 접촉시키는 단계(S220) 및 종이스트립 물 감지 인디케이터에서 발생하는 형광 강도 또는 형광 색 변화를 측정하는 단계(S230)를 포함한다,

[0118] 검출부에 물이 접촉되면, 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질이 물과 반응하여 메조 기(meso group) 위치의 전자 구인성 기(EWG)가 전자 공여성 기(EDG)로 변하여 물을 검출할 수 있다.

[0119] 단계 S210은 종이 기재 내에 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질이 형성된 검출부를 포함하는 종이스트립 물 감지 인디케이터를 준비한다.

[0120] 단계 S210은 도 2에 도시된 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터 제조 방법에 의해 제조된 물 감지 인디케이터(종이스트립 물 감지 인디케이터)를 준비한다.

[0121] 종이스트립 물 감지 인디케이트는 종이 기재에 보디피를 포함하는 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질이 형성된 검출부를 포함하고, 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 종이 기재 내부 또는 표면에 존재할 수 있다.

[0122] 단계 S220은 종이스트립 물 감지 인디케이터를 시료와 접촉시킨다.

- [0123] 시료 용액은 물이 함유되어 있는 다양한 시료가 사용될 수 있다.
- [0124] 시료로 용액이 사용되는 경우, 시료 용액을 검출부에 적가하거나, 시료 용액 내에 종이 스트립 물 감지 인디케이터를 침지시킴으로써, 종이스트립 물 감지 인디케이터와 시료 용액을 접촉시킬 수 있다.
- [0125] 단계 S230은 종이스트립 물 감지 인디케이터에서 발생하는 형광 강도 또는 형광 색 변화를 측정한다.
- [0126] 종이스트립 물 감지 인디케이터는 검출부에 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질을 포함하고 있기 때문에, 물의 존재에 따라, 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질의 메조 기 위치의 전자 구인성 기(EWG)가 전자 공여성 기(EDG)로 변화된다.
- [0127] 또한, 물 감지 형광 물질은 물의 농도에 따라 형광 강도 또는 형광 색이 변화될 수 있다.
- [0128] 예를 들면, 보디피를 포함하는 물 감지 형광 물질은 물의 농도에 따라 형광 색이 적색에서 주황색으로, 주황색에서 황색으로, 황색에서 녹색으로 점차적으로 변화되어, 물 농도에 따른 형광 강도 및 형광 색을 정량화하여 물을 정성 및 정량적 분석할 수 있다.
- [0130] **제조예**
- [0131] 물 감지 용액
- [0132] 0% 내지 99%(v/v)의 다양한 농도의 물 및 유기 용매(THF)가 혼합된 각각의 THF-물 혼합 용액 198 μ l을 제조하였다. 메조-포르밀-3,5-디메틸 보디피(meso-formyl-3,5-dimethyl BODIPY)를 드라이 유기 용매에 용해하여 물 감지 용액(1mM, 2 μ l)을 제조하였다.
- [0133] 25℃에서 각각의 THF-물 혼합 용액에 물 감지 용액을 첨가한 다음, 스펙트럼을 획득하였다.
- [0135] 종이스트립 물 감지 인디케이터
- [0136] 0% 내지 99%(v/v)의 다양한 농도의 물 및 유기 용매(THF)가 혼합된 각각의 THF-물 혼합 용액 198 μ l을 제조하였다.
- [0137] 메조-포르밀-3,5-디메틸 보디피(meso-formyl-3,5-dimethyl BODIPY)(1mM) 및 THF가 혼합된 용액에 종이 스트립(10 mm $\times$ 10 mm)을 10초 동안 침지시킨 다음, 감압 하에 건조시켜, 종이스트립 물 감지 인디케이터를 제조하였다.
- [0138] 이 후, 물을 검출하기 위해, 종이스트립 물 감지 인디케이터에 THF-물 혼합 용액을 접촉시켜 25℃에서 365nm의 자외선을 조사하였다.
- [0139] 종이스트립 물 감지 인디케이터와 THF-물 혼합 용액을 접촉시키는 방법으로는 하기의 2가지 방법이 사용되었다.
- [0140] 종이스트립 물 감지 인디케이터에 THF-물 혼합 용액을 적가하는 방법은 종이스트립 물 감지 인디케이터 상에 5 μ l THF-물 혼합 용액을 적가하여 형광 강도 및 색 변화를 측정/확인 하였다.
- [0141] THF-물 혼합 용액에 종이스트립 물 감지 인디케이터를 침지시키는 방법은 1mL의 THF-물 혼합 용액에 종이스트립 물 감지 인디케이터를 침지시켜 형광 강도 및 색 변화를 측정/확인 하였다.
- [0143] 도 4는 물 농도에 따른 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터(물 감지 용액)의 색 변화를 도시한 이미지이다.
- [0144] 도 4를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터(물 감지 용액)는 물의 농도에 따라 형광 색이 적색에서 주황색으로, 주황색에서 황색으로, 황색에서 녹색으로 점차적으로 변화되는 것을 알 수 있다.
- [0145] 따라서, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터는 물 농도에 따른 색을 정량화하여 물을 정성 및 정량적 분석이 가능하다.

- [0147] 도 5는 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터(종이스트립 물 감지 인디케이터)를 도시한 이미지이다.
- [0148] 도 5는 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터(종이스트립 물 감지 인디케이터)는 종이 기재에 보디피(BODIPY)를 포함하는 물 감지 형광 물질을 형성하여 제조함으로써, 지시약이나 pH 조절제 또는 조습제와 같은 물질을 사용하지 않아 생산성/공정성이 향상되고, 인체에 무해한 친환경 물 감지 인디케이터를 제공할 수 있다.
- [0149] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터(종이스트립 물 감지 인디케이터)는 종이 기재 상에 형성된 보디피를 사용함으로써, 응답속도가 빨라 장소/환경에 구애받지 않고 간편하게 측석에서 물의 농도를 측정할 수 있다.

- [0151] 도 6a는 물과 접촉된 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 흡수 스펙트럼을 도시한 그래프이고, 도 6b는 물과 접촉된 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 방출 스펙트럼을 도시한 그래프이며, 도 6c는 물과 접촉된 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 517nm 파장에서의 흡광도를 도시한 그래프이고, 도 6d는 물과 접촉된 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 526nm 파장에서의 상대적 형광 강도를 도시한 그래프이다.

- [0152] 표 1은 도 6a 내지 도 6d에 대해 측정 결과를 도시한 표이다.

- [0153] [표 1]

compound	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ [nm]	ϵ [$\text{M}^{-1} \text{cm}^{-1}$]	$\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ [nm] ^a	Φ_{F}
probe 1	590	35000	618	0.36 ^b
2	504	82000	525	0.82 ^c
3	505	81000	526	0.80 ^c
4	512	71000	527	0.61 ^c

- [0154]

- [0155] 표 1에서 probe 1은 메조 위치에 포르밀 기를 포함하는 보디피이고, 2는 메조 위치에 메틸기를 포함하는 보디피이며, 3은 메조 위치에 아이소프로필기를 포함하는 보디피이고, 4는 메조 위치에 하이드록시메틸기를 포함하는 보디피이다.

- [0156] 표 1을 참조하면, 메조 위치에 포르밀 기를 포함하는 보디피(probe 1)는 적색 형광의 흡수($\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ 590 nm) 및 방출($\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}$ 618 nm) 밴드를 나타냈다.

- [0157] 그러나, 도 6a 내지 도 6b 및 표 1을 참조하면, 메조 위치에 메틸기를 포함하는 보디피(2), 메조 위치에 아이소프로필기를 포함하는 보디피(3) 및 메조 위치에 하이드록시메틸기를 포함하는 보디피(4)는 새로운 청색 이동된(blueshifted) 흡수 피크(517nm) 및 방출 피크(526nm)가 나타남에 따라, 적색 이동된(red-shifted) 흡수 피크(590nm) 및 방출이 피크(618nm)가 약해지고, 녹색 방출이 현저하게 증가되는 것을 알 수 있다.

- [0158] 이 때, 단파장($\lambda_{\text{abs}} = 73$ nm; $\lambda_{\text{em}} = 92$ nm)에서의 스펙트럼 변화는 메조 위치에 포르밀 기를 포함하는 보디피(probe 1)의 알데히드 기가 알데히드 수화물을 형성하여, 전기적 성질이 변화되어 초래된다.

- [0159] 또한, 메조 위치에 포르밀 기를 포함하는 보디피(probe 1)의 형광 양자 수율(fluorescence quantum yield; Φ_{F})은 0.36이고, 메조 위치에 메틸기를 포함하는 보디피(2)의 형광 양자 수율은 0.82이며, 메조 위치에 아이소프로필기를 포함하는 보디피(3)의 형광 양자 수율은 0.80이고, 메조 위치에 하이드록시메틸기를 포함하는 보디피(4)의 형광 양자 수율은 0.61을 나타내는 것으로 보아, 물과 접촉되기 전의 보디피(probe 1)와 접촉된 후의 보디피(2, 3 및 4)의 형광 양자 수율 값에서 큰 차이를 나타내는 것을 알 수 있다.

- [0160] 특히, 메조 위치에 포르밀 기를 포함하는 보디피(probe 1)는 좁은 밴드 갭을 갖고 있기 때문에 형광 양자 수율이 0.36으로 매우 적은 값을 갖는다.

- [0161] 또한, 526nm의 파장에서의 녹색 형광 강도의 증가는 물의 농도에 따라 매우 민감하지만, 618nm에서의 적색 형광 강도의 감소 폭은 비교적 적은 것을 알 수 있다.

- [0162] 도 6c 내지 도 6d 및 표 1을 참조하면, 물의 농도가 0% 부터 40%까지 증가됨에 따라, 526nm의 파장에서의 형광 강도도 증가하고, 물의 농도가 20%인 경우, 방출 강도가 순수한 THF에서의 방출 강도보다 약 280배 더 증가하는 것을 알 수 있다.
- [0163] 또한, 526nm의 파장에서의 녹색 방출의 형광 세기는 pH를 증가시킴으로써 더욱 강화시킬 수 있다.
- [0164] 특히, 517nm의 파장에서의 흡광도를 측정하여 고신뢰도로 물을 정량적 분석할 수 있다.
- [0166] 도 7a는 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 녹색 형광 강도 변화를 도시한 그래프이고, 도 7b는 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 상대적인 형광 강도를 도시한 그래프이다.
- [0167] 도 7a 및 도 7b는 다양한 극성 비양자성 용매(polar aprotic solvent; 1,4-다이옥산(1,4-dioxane)), THF, 아세톤(acetone), 아세토나이트릴(CH_3CN) 및 DMSO) 내에 포함된 물을 검출하였다.
- [0168] 도 7a 및 도 7b를 참조하면, 녹색 형광 방출 밴드에서의 형광 세기는 물의 농도와 선형 관계를 나타내는 것으로 보아, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터는 정량적으로 물 검출이 가능한 것을 알 수 있다.
- [0169] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터의 검출 한계(LOD)는 아세토나이트릴과 THF에서는 0.003%이고, 아세톤에서는 0.006%이며, DMSO에서는 0.007%이고, 1,4-다이옥산에서는 0.008%이다(3σ /슬로프 기준).
- [0171] 도 8은 다양한 농도의 중수(D_2O)를 포함하는 THF-d_8 내의 메조-포르밀-3,5-디메틸 보디피의 부분 ^1H NMR 스펙트럼을 도시한 것이다.
- [0172] 도 8을 참조하면, THF-d_8 은 10.3 ppm에서 알데히드 양성자 피크(Ha)를 나타내나(첫번째 그래프), 1:9 비율로 중수가 첨가된 $\text{D}_2\text{O-THF-d}_8$ 은 알데히드 양성자(Ha) 피크가 약해지고(두번째 그래프), 1:1 비율로 중수가 첨가된 $\text{D}_2\text{O-THF-d}_8$ 은 알데히드 양성자(Ha) 피크가 완전히 사라지는 것(2번째 그래프)을 확인할 수 있다.
- [0173] 다시 말해, 메조-포르밀-3,5-디메틸 보디피에 존재하는 알데히드가 물과 반응하여 알데히드 수화물을 생성하기 때문에 6.5ppm에서 알데히드 수화물의 D-양성자 피크(Hd)가 새롭게 생성되는 것을 알 수 있다.
- [0175] 도 9a는 다양한 물 농도에 따른 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터(종이스트립 물 감지 인디케이터)의 색 변화를 도시한 이미지이다.
- [0176] 도 9a를 참조하면, 마른 종이 스트립은 비방출성(nonemissive)을 갖고(이는, 고체 상태에서 평면 염료(planar dyes)의 π - π 스택킹(π - π stacking)에 기인), 자외선 조사 하에서, 한 방울의 드라이 THF(dry THF)를 적가하면, 적가하는 동시에 강한 적색 방출을 나타냈으며, THF-물 혼합 용액을 적가함에 따라, 물의 농도가 증가하여 형광 색이 주황색 내지 녹색의 형광을 나타내는 것을 알 수 있다.
- [0177] 도 9b는 다양한 용액에 포함된 물 농도를 측정한 K-F 적정 분석 결과 및 다양한 용액에 포함된 물 농도에 따른 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터(종이스트립 물 감지 인디케이터)의 형광 강도를 도시한 그래프이고, 도 9c는 다양한 용액에 포함된 물 농도에 따른 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터(종이스트립 물 감지 인디케이터)의 색 변화를 도시한 이미지이다.
- [0178] 도 9b에서 검은색 도트(●)는 다양한 용액에 포함된 물 농도를 측정한 K-F 적정 분석 결과이다.
- [0179] 도 9b 및 도 9c는 드라이 THF에 진공 펌프 오일(vacuum pump oil; Oil-1), 포도씨유(grapeseed oil; Oil-2), API 아토르바스타틴(API atorvastatin; drug A), 마가린(margarine) 및 꿀(honey)이 각각 용해된 용액 내의 물의 농도를 측정하였다.
- [0180] 활성 원료(active pharmaceutical ingredients; API) 내의 물 농도의 정량 분석은 항고지혈증 에이전트 아토르바스타틴 칼슘 삼수화물(antihyperlipidemic agent atorvastatin calcium trihydrate; A) 및 항레트로바이러스의 전구약물 테노포비르 디소프록실 푸마르산염(antiretroviral prodrug tenofovir disoproxil fumarate; T)에 의한다.

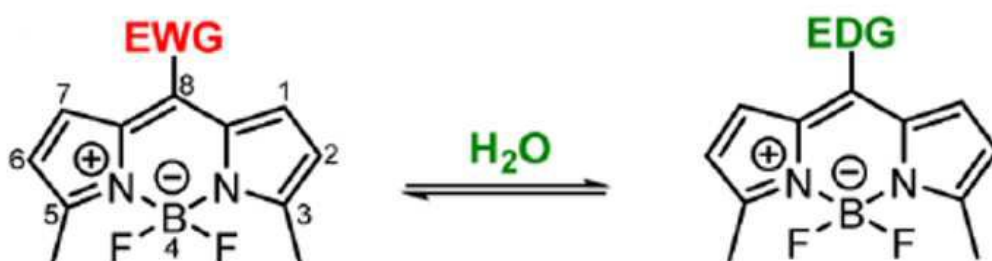
[0181] 도 9b를 참조하면, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터(종이스트립 물 감지 인디케이터)로 측정된 결과, API 아토르바스타틴(drug A)을 포함하는 용액 내의 물의 농도는 항고지혈증 에어전트 아토르바스타틴 칼슘 삼수화물(A)에서 $4.81 \pm 0.22\%$, 항레트로바이러스의 전구약물 테노포비르 디소프록실 푸마르산염(T)에서 $5.20 \pm 0.21\%$ 이었고, 이는 K-F 적정(K-F titration) 분석에서 측정된 결과(A, 4.80%; T, 5.06%)와 동일하였다.

[0182] 또한, 본 발명의 실시예에 따른 물 감지 인디케이터(종이스트립 물 감지 인디케이터)로 측정된 결과, 진공 펌프 오일(vacuum pump oil; Oil-1), 포도씨유(grapeseed oil; Oil-2), 마가린(margarine) 및 꿀(honey)을 포함하는 용액 내의 물 함량 결과도 K-F 적정 분석에서 나타난 값과 동일한 결과를 나타냈다.

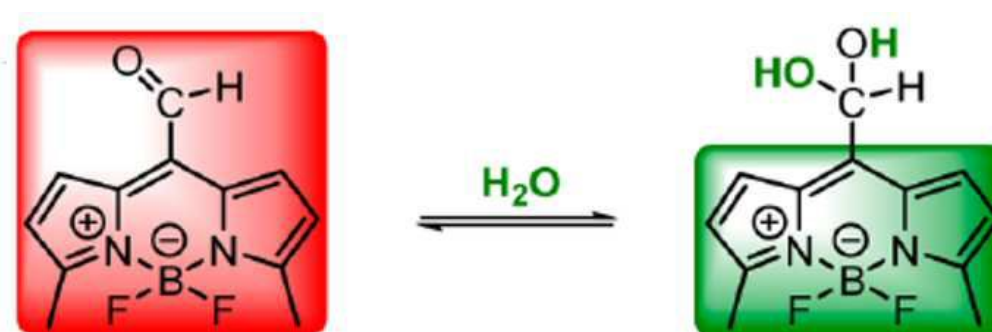
[0183] 도 9c를 참조하면, 드라이 THF에 진공 펌프 오일(Oil-1), 포도씨유(Oil-2), API 아토르바스타틴(drug A), 마가린(margarine) 및 꿀(honey)이 각각 용해된 용액 내의 물의 농도를 시각적으로 검출할 수 있는 것을 알 수 있다.

도면

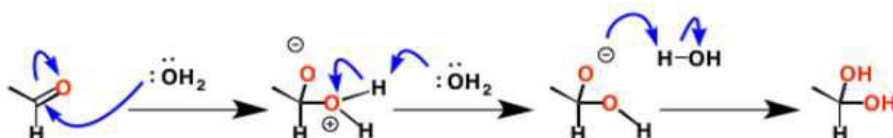
도면1a



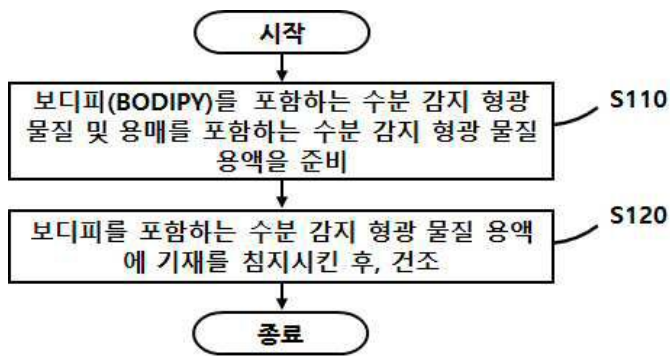
도면1b



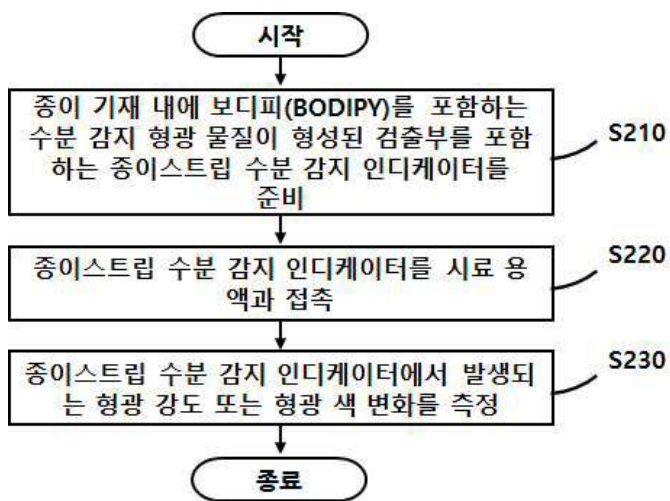
도면1c



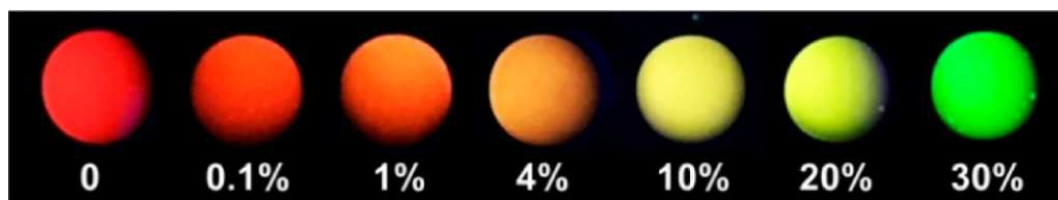
도면2



도면3



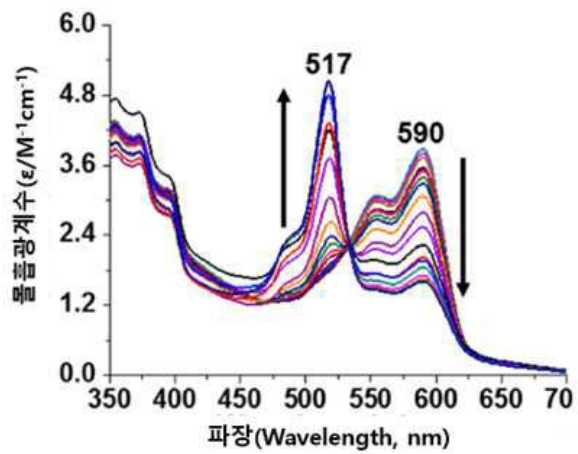
도면4



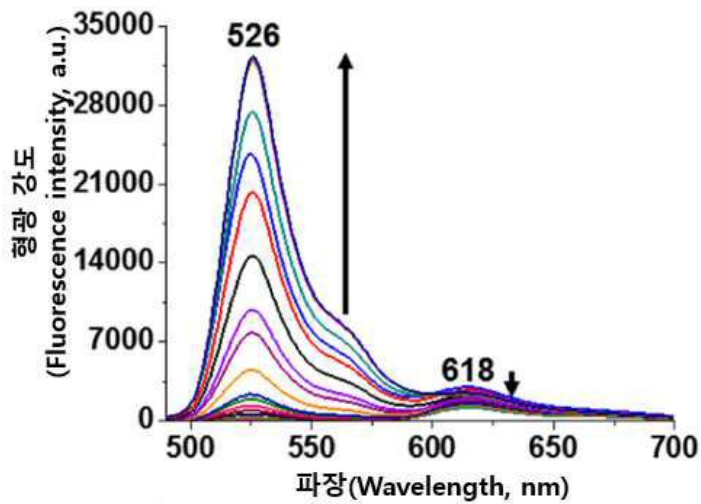
도면5



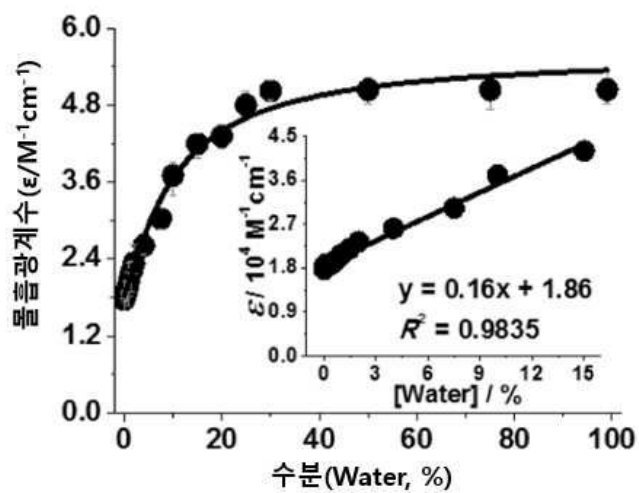
도면6a



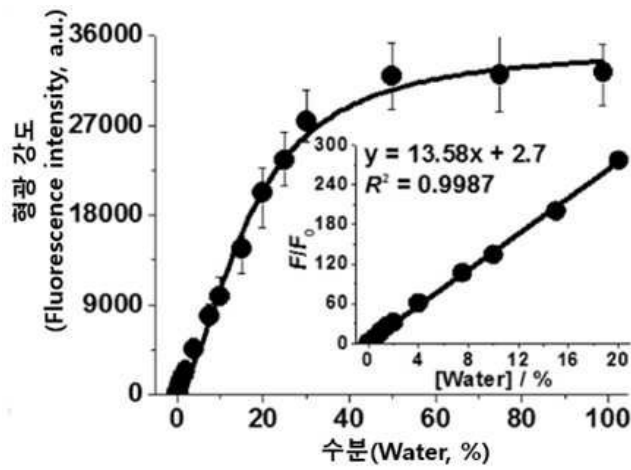
도면6b



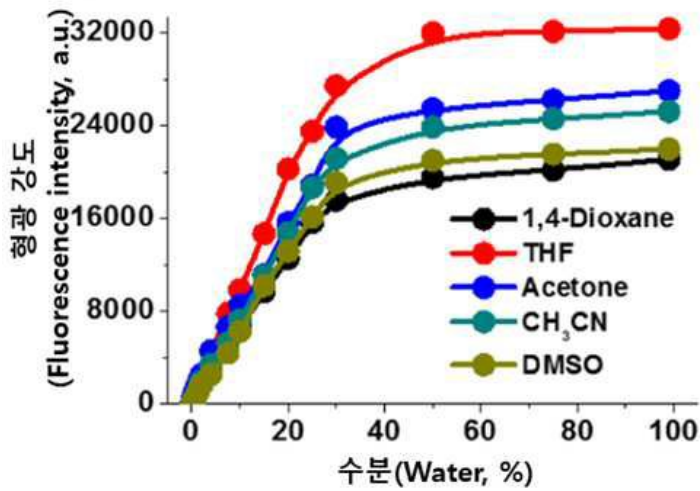
도면6c



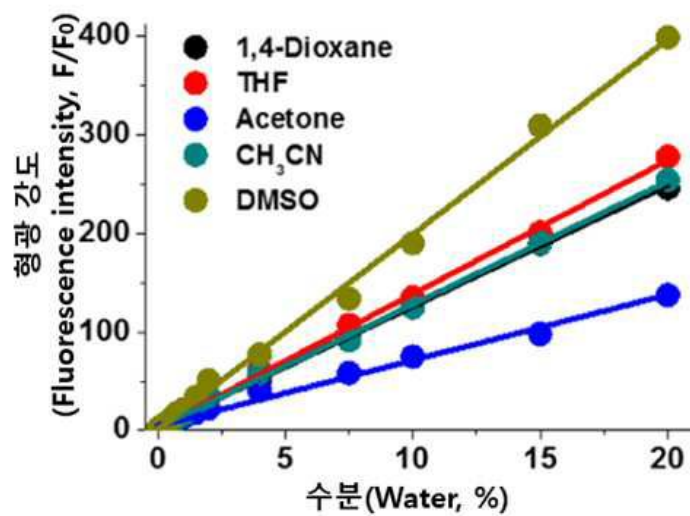
도면6d



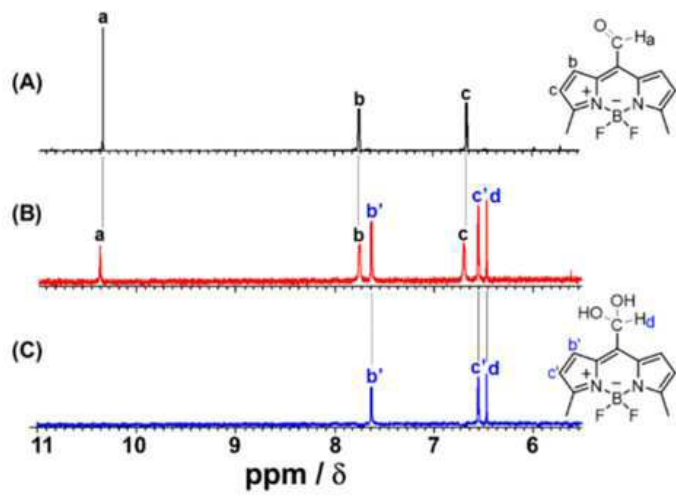
도면7a



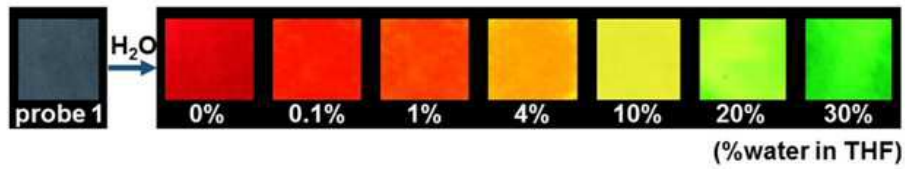
도면7b



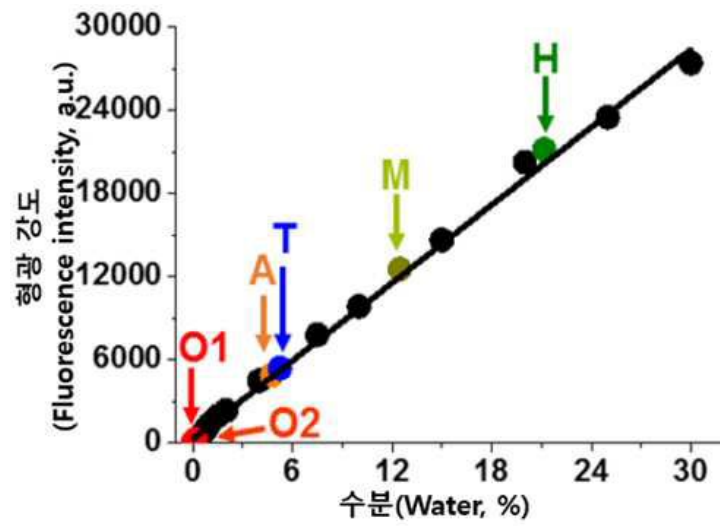
도면8



도면9a



도면9b



도면9c

