



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년03월20일
(11) 등록번호 10-1840410
(24) 등록일자 2018년03월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
G01N 21/78 (2006.01) C07D 491/107 (2006.01)
G01N 21/88 (2006.01) G01N 33/52 (2006.01)

(52) CPC특허분류
G01N 21/78 (2013.01)
C07D 491/107 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0152481
(22) 출원일자 2016년11월16일
심사청구일자 2016년11월16일

(56) 선행기술조사문헌
JP05341433 A*
KR1020160091730 A*
KR1020120098512 A*
JP03093891 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국과학기술연구원
서울특별시 성북구 화랑로14길 5 (하월곡동)

(72) 발명자
김재우
전북 완주군 봉동읍 추동로 92
정용채
전북 완주군 봉동읍 추동로 92
(뒷면에 계속)

(74) 대리인
특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 8 항

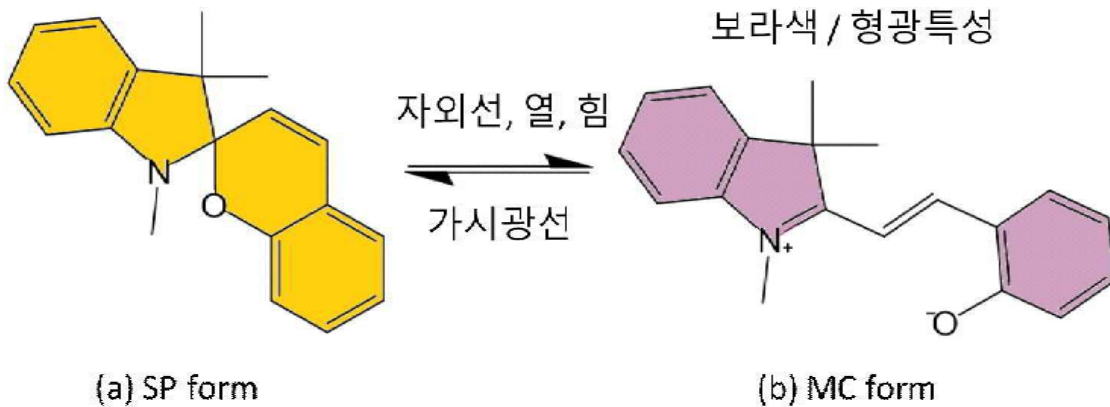
심사관 : 한별

(54) 발명의 명칭 스파이로파이란이 화학 결합된 실리카를 포함하는 센서 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 스파이로파이란이 화학 결합된 실리카를 포함하는 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 이와 같은 본 발명에 의해 위에서 언급한 종래 기술의 문제점을 극복하고 센서를 별도 정제 없이 고순도로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 이를 이용하여 용매 극성 또는 자외선 조사 여부를 쉽게 분석할 수 있다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
G01N 21/8803 (2013.01)
G01N 33/52 (2013.01)
- (72) 발명자
양철민
전북 완주군 봉동읍 추동로 92
양범주
전북 완주군 봉동읍 추동로 92
조준용
전북 완주군 봉동읍 추동로 92

김재은
전북 완주군 봉동읍 추동로 92
권혁필
전북 완주군 봉동읍 추동로 92
김중찬
전북 완주군 봉동읍 추동로 92

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 A0135 00011
부처명 산업통상자원부
연구관리전문기관 한국산업기술진흥원
연구사업명 광역경제권거점기관지원사업
연구과제명 국산 소재 적용 50% 경량화된 탄소복합재 FTS(재활치료시스템) 개발
기 여 율 1/1
주관기관 ㈜에이티씨
연구기간 2015.11.01 ~ 2016.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

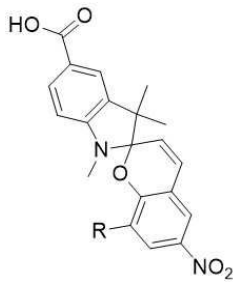
삭제

청구항 3

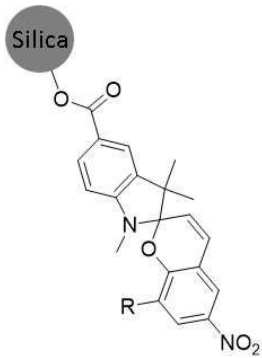
(B) 일단에 카르복실기가 도입된 스파이로파이란과 표면에 히드록시기가 도입된 실리카 입자를 혼합하고 에스테르화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 스파이로파이란이 화학 결합된 실리카를 포함하는 센서의 제조방법으로서,

상기 일단에 카르복실기가 도입된 스파이로파이란은 하기 화학식 2의 구조를 갖고, 하기 화학식 2에서 R은 화학적 용해도 조절용 치환기인 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1의 스파이로파이란이 화학 결합된 실리카를 포함하는 센서의 제조방법:

[화학식 2]



[화학식 1]

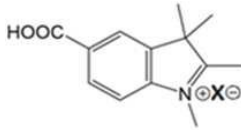


청구항 4

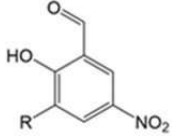
제3항에 있어서, 상기 (B) 단계 전에 (A1) 하기 화학식 2a의 화합물과 하기 화학식 2b의 화합물을 반응시켜 상기 화학식 2의 일단에 카르복실기가 도입된 스파이로파이란을 획득하는 단계를 추가로 포함하고,

하기 화학식 2a에서 X는 플루오린, 염소, 아이오딘 중에 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 스파이로파이란이 화학 결합된 실리카를 포함하는 센서의 제조방법:

[화학식 2a]



[화학식 2b]



청구항 5

제4항에 있어서, 상기 (B) 단계는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드(EDC), N,N'-디사이클로헥실카르보디이미드(DCC), 1,1'-카르보닐디이미다졸(DIC) 중에서 선택된 1종 이상의 커플링제가 추가되어 반응이 수행되는 것을 특징으로 하는 스파이로파이란이 화학 결합된 실리카를 포함하는 센서의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 실리카 : 상기 커플링제 : 상기 일단에 카르복실기가 도입된 스파이로파이란을 4.5-5.5 : 1 : 2.5-3.5의 비율로 투입하여 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 스파이로파이란이 화학 결합된 실리카를 포함하는 센서의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 (A1) 단계는 (i) 에탄올, 메탄올, 테트라하이드로퓨란, 디클로로메탄(DCM), 아세톤 및 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 용매에서 (ii) 100 내지 120 °C의 온도 및 (iii) 5 내지 8 시간의 반응 시간 동안 수행되고,

상기 (B) 단계는 (i) 에탄올, 메탄올, 테트라하이드로퓨란, 디클로로메탄(DCM), 아세톤 및 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 용매에서 (ii) 0 내지 40 °C의 온도 및 (iii) 16 내지 18 시간의 반응 시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 스파이로파이란이 화학 결합된 실리카를 포함하는 센서의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 (B) 단계는 0 내지 5 °C의 반응 온도와 4 내지 4.5의 pH 조건에서 수행되는 것을 특징으로 하는 스파이로파이란이 화학 결합된 실리카를 포함하는 센서의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 (B) 단계는 하기 순서대로 반응이 진행되어 수행되는 것을 특징으로 하는 스파이로파이란이 화학 결합된 실리카를 포함하는 센서의 제조방법:

- (B1) 상기 일단에 카르복실기가 도입된 스파이로파이란을 용매에 투입하여 용액을 수득하는 단계,
- (B2) 상기 용액의 온도를 65 내지 75 °C로 승온하는 단계,
- (B3) 상기 용액의 온도를 0 내지 5 °C로 낮추고 상기 커플링제를 투입하는 단계,
- (B4) 상기 용액의 pH를 4 내지 4.5로 조절하는 단계,
- (B5) 상기 용액에 상기 실리카를 투입하는 단계.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 (B) 단계 전에 (A2) 하기 전처리 과정을 수행하는 단계를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 스파이로파이란이 화학 결합된 실리카를 포함하는 센서의 제조방법:

- (A2-1) 550 내지 650 °C에서 4 내지 6 시간 이상 가열하여 불순물을 제거하는 단계,

(A2-2) 황산과 과산화수소 2.5-3.5 : 1 부피비로 혼합한 용액으로 추가 불순물을 제거하는 단계.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 스파이로파이란이 화학 결합된 실리카를 포함하는 센서 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 스파이로파이란(sipropyran, SP) 분자는 도 1에서 보는 바와 같이 빛, 열, 힘, 용매 등 여러 가지 자극에 대하여 고리 열림반응(ring opening reaction)을 통해 구조상의 변화를 겪고, 이는 보라색과 형광특성의 변화를 통해 가시적으로 관찰된다. 따라서 최근 센서물질로서 많은 관심을 받고 있다.

[0003] 스파이로파이란 분자는 분자단위의 물질로서 센서물질로 적용하기 위해서는 액체상태로 녹이거나 고체 상태인 가루로 사용해야 한다. 하지만, 스파이로파이란은 액체 상태에서는 시간이 지남에 따라 스파이로파이란 분자의 안정성이 감소한다는 단점이 있고, 고체 가루 상태에서는 수많은 분자들이 뭉쳐져 있어 필요 이상의 분자를 소비해야 하는 문제점이 있다.

[0004] 따라서, 스파이로파이란 분자를 표면적이 넓은 다양한 모양과 크기의 담지체에 단층(monolayer)로 결합시켜, 분자 안정성을 증가시키고 최소한의 양으로 효율적인 센싱 효과를 나타내는 복합입자 센서를 개발하는 기술이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0005] (특허문헌 0001) 1. 한국 공개특허 제10-2012-0098512호
 (특허문헌 0002) 2. 한국 공개특허 제10-2016-0091730호

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) 1. Douglas A. D., Andrew H., et al. (2009) "Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials Nature" 459 : 68-72
 (비특허문헌 0002) 2. Silvia S., Zarah W., et al. (2008). "Polystyrene bead-based system for optical sensing using spiropyran photoswitches." J. Mater. Chem 18: 5063-5071
 (비특허문헌 0003) 3. Jae W. K., Yukyung J., et al. (2015). "Mechanoactivation of Spiropyran Covalently Linked PMMA : Effect of Temperature, Strain Rate, and Deformation Mode." Macromolecules 48(5) : 1335-1342

발명의 내용

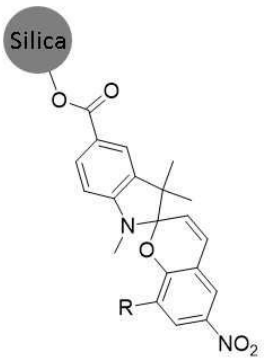
해결하려는 과제

[0007] 따라서, 본 발명은 이와 같은 종래 기술의 문제점을 극복하고 용매 극성 또는 자외선 조사 여부를 분석할 수 있는 등의 센서, 이의 제조방법 및 이를 이용한 분석방법 등을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 측면은 스피로피라이란이 화학 결합된 실리카를 포함하는 센서로서, 상기 스피로피라이란이 화학 결합된 실리카는 하기 화학식 1의 구조를 갖고, 하기 화학식에서 R은 화학적 용해도 조절용 치환기인 것을 특징으로 하는 센서에 관한 것이다.

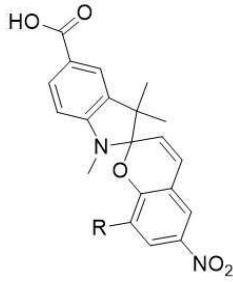
[0009] [화학식 1]



[0010]

[0011] 본 발명의 다른 측면은 (B) 일단에 카르복실기가 도입된 스피로피라이란과 표면에 히드록시기가 도입된 실리카 입자를 혼합하고 에스테르화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 스피로피라이란이 화학 결합된 센서의 제조방법으로서, 상기 일단에 카르복실기가 도입된 스피로피라이란은 하기 화학식 2의 구조를 갖고, 하기 화학식 2에서 R은 화학적 용해도 조절용 치환기인 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1의 스피로피라이란이 화학 결합된 실리카의 제조방법에 관한 것이다.

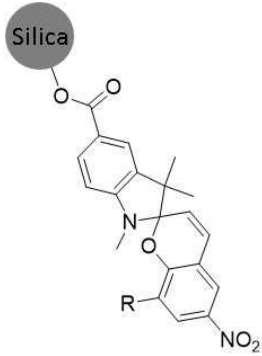
[0012] [화학식 2]



[0013]

[0014]

[화학식 1]



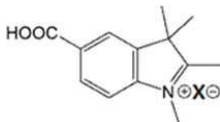
[0015]

[0016]

본 발명의 또 다른 측면은 (A') 표면에 히드록시기가 도입된 실리카 입자 표면에 하기 화학식 3a의 화합물과 에스테르화 반응시켜 하기 화학식 3의 물질을 제조하는 단계, 및 (B') 상기 화학식 3의 물질과 하기 화학식 2b의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1의 스피로파이란이 화학 결합된 실리카를 제조하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1의 스피로파이란이 화학 결합된 실리카의 제조방법에 관한 것이다.

[0017]

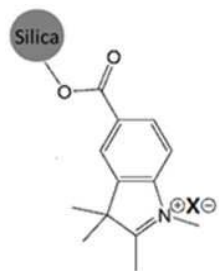
[화학식 3a]



[0018]

[0019]

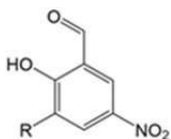
[화학식 3]



[0020]

[0021]

[화학식 2b]



[0022]

[0023]

본 발명의 또 다른 측면은 (a) 제1항 또는 제2항에 따른 센서를 용매에 투입하는 단계를 포함하는 용매 극성 측정방법에 관한 것이다.

[0024]

본 발명의 또 다른 측면은 (a') 제1항 또는 제2항에 따른 센서를 포함하는 시료에 400 내지 600 nm 사이의 파장의 빛의 흡광도를 측정하는 단계, 및 (b) 상기 측정된 흡광도로부터 상기 스피로파이란의 MC 형태와

SP 형태의 비율을 결정하는 단계를 포함하는 자외선 조사 여부 분석방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0025] 이와 같은 본 발명에 의해 위에서 언급한 종래 기술의 문제점을 극복하고 센서를 별도 정제 없이 고순도로 제조할 수 있을 뿐만 아니라, 이를 이용하여 용매 극성 또는 자외선 조사 여부를 쉽게 분석할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1. SP 분자의 화학구조; SP 분자는 외부의 자극(빛, 열, 힘, 용매 등)에 반응하여 SP 형태에서 MC 형태로 고리 열림반응이 일어나고, 그 결과 색과 형광특성이 변화한다. 가시광선 영역의 빛을 받으면 SP 분자는 SP 형태라고 불리는 고리가 닫힌 상태로 회귀되고 이 반응은 가역적이다.

도 2. 실시예 1을 통한 SP 분자의 합성과 SP-실리카 복합입자 제조의 반응식; (a) 한쪽 끝에 카르복실기(COOH)가 위치한 SP 분자의 합성 (COOH-SP-R), (b) SP 분자와 하이드록실기(OH)로 표면 처리된 실리카 입자의 화학결합을 통한 SP-실리카 복합입자의 제조.

도 3. 제조방법 2를 통한 SP-실리카 복합입자 제조의 모식도; SP 분자가 화학적으로 결합된 SP-실리카 복합입자의 제조

도 4. 합성전의 하이드록실기(OH)로 표면 처리된 실리카 입자(왼쪽)와 SP이 화학적으로 결합된SP-실리카 복합입자 비교

도 5. 용매의 극성도에 따른 SP-실리카 복합입자의 센서 역할

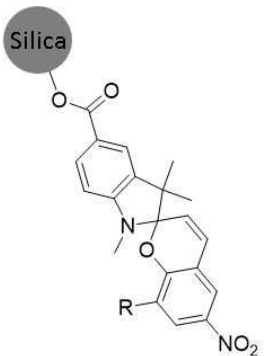
도 6. 400 내지 600 nm 파장에서의 흡광 스펙트럼의 비교; 처리하지 않은 실리카(검은 실선), SP-실리카 복합입자/UV 조사전(붉은 점선), SP-실리카 복합소재/UV 조사 후(붉은 실선)

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 살펴보도록 한다.

[0028] 본 발명의 일 측면은 스피이로파이란이 화학 결합된 실리카를 포함하는 센서로서, 상기 스피이로파이란이 화학 결합된 실리카는 하기 화학식 1의 구조를 갖고, 하기 화학식에서 R은 화학적 용해도 조절용 치환기인 것을 특징으로 하는 센서에 관한 것이다.

[0029] [화학식 1]



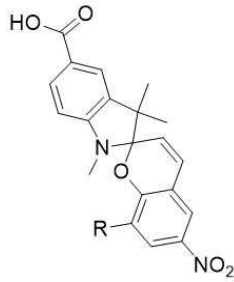
[0030]

[0031] 본 발명에 있어서, 화학적 용해도 조절용 치환기인 R의 예에는 하이드록실기(OH), 카르복실기(COOH), 아민기(NH₂) 중에서 선택된 1종의 치환기를 들 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니고 화학적 용해도를 고려하여 결정할 수 있다.

[0032] 화학적 용해도는 SP 분자를 실리카 표면에 화학결합시킬 때 필수적으로 고려해야 할 실험 조건이다. SP 분자가 용매에 완전히 녹아야 실리카 표면의 하이드록실기(OH)와 반응이 진행되기 때문에, 사용하는 용매에 최적의 화학적 용해도를 갖는 R 작용기를 결정할 수 있다. 예를 들어, 하기 화학식 2에서 R 작용기가 카르복실기(COOH)인 스피이로파이란의 경우 테트라하이드로퓨란(THF) 및 디메틸포름아미드(DMF)는 잘 녹지만, 기타 용매 에탄올, 메탄올, 디클로로메탄 등에 대해서는 화학적 용해도 나쁘기 때문에 SP 분자를 실리카에 붙이기 위해서

는 THF와 DMF가 유리하다.

[0033] [화학식 2]



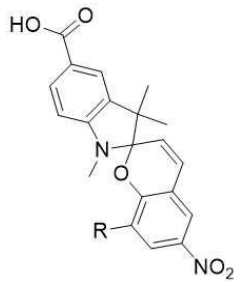
[0034]

[0035] 일 구현예에 있어서, 상기 센서는 용매 극성 감지 또는 자외선 감지용 센서이다.

[0036] 본 발명의 다른 측면은 본 발명의 여러 구현예에 따른 센서를 포함하는 용매 극성 감지 또는 자외선 감지용 센서에 관한 것이다.

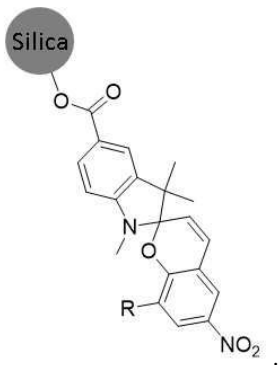
[0037] 본 발명의 다른 측면은 (B) 일단에 카르복실기가 도입된 스피로파이란과 표면에 히드록시기가 도입된 실리카 입자를 혼합하고 에스테르화 반응을 수행하는 단계를 포함하는 스피로파이란이 화학 결합된 센서의 제조방법으로서, 상기 일단에 카르복실기가 도입된 스피로파이란은 하기 화학식 2의 구조를 갖고, 하기 화학식 2에서 R은 화학적 용해도 조절용 치환기인 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1의 스피로파이란이 화학 결합된 실리카의 제조방법에 관한 것이다.

[0038] [화학식 2]



[0039]

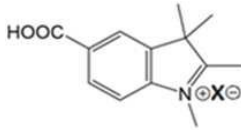
[0040] [화학식 1]



[0041]

[0042] 일 구현예에 있어서, 상기 (B) 단계 전에 (A) 하기 화학식 2a의 화합물과 하기 화학식 2b의 화합물을 반응시켜 상기 화학식 2의 일단에 카르복실기가 도입된 스피로파이란을 획득하는 단계를 추가로 포함하고, 하기 화학식 2a에서 X는 플루오린, 염소, 아이오딘 중에 선택된 1종이다.

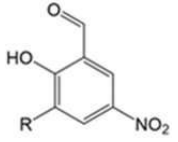
[0043] [화학식 2a]



[0044]

[0045]

[화학식 2b]



[0046]

[0047]

다른 구현예에 있어서, 상기 (B) 단계는 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드(EDC), N,N'-디사이클로헥실카르보디이미드(DCC), 1,1'-카르보닐디이미다졸(DIC) 중에서 선택된 1종 이상의 커플링제가 추가되어 반응이 수행된다.

[0048]

또 다른 구현예에 있어서, 상기 실리카 : 상기 커플링제 : 상기 일단에 카르복실기가 도입된 스피로파이란을 4.5-5.5 : 1 : 2.5-3.5의 비율로 투입하여 반응을 수행한다. 위 수치 범위를 벗어나는 경우 60 μm 실리카의 표면적을 기준으로 합성효율과 흡광도가 크게 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.

[0049]

또 다른 구현예에 있어서, 상기 (A) 단계는 (i) 에탄올, 메탄올, 테트라하이드로퓨란, 디클로로메탄(DCM), 아세톤 및 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 용매에서 (ii) 100 내지 120 °C의 온도 및 (iii) 5 내지 8 시간의 반응 시간 동안 수행된다.

[0050]

또한, 상기 (B) 단계는 (i) 에탄올, 메탄올, 테트라하이드로퓨란, 디클로로메탄(DCM), 아세톤 및 이들 2종 이상의 혼합물 중에서 선택된 용매에서 (ii) 0 내지 40 °C의 온도 및 (iii) 16 내지 18 시간의 반응 시간 동안 수행된다.

[0051]

또 다른 구현예에 있어서, 상기 (B) 단계는 0 내지 5 °C의 반응 온도와 4 내지 4.5의 pH 조건에서 수행된다. 상기 온도 범위를 벗어나거나 상기 pH 범위를 벗어나는 경우 실리카와 상기 화학식 2의 SP 분자 사이의 물리적인 흡착이 크게 증가하고 화학적 결합은 크게 저하될 수 있어 바람직하지 않다.

[0052]

또 다른 구현예에 있어서, 상기 (B) 단계는 하기 순서대로 반응이 진행되어 수행된다. 상기와 같은 세부 반응공정과 상기 반응조건을 따름으로써 반응의 효율과 부반응 억제에 탁월한 효과가 발현될 수 있음을 확인하였다.

[0053]

(B1) 상기 일단에 카르복실기가 도입된 스피로파이란을 용매에 투입하는 단계,

[0054]

(B2) 상기 용액의 온도를 65 내지 75 °C로 승온하는 단계,

[0055]

(B3) 상기 용액의 온도를 0 내지 5 °C로 낮추고 상기 커플링제를 투입하는 단계,

[0056]

(B4) 상기 용액의 pH를 4 내지 4.5로 조절하는 단계,

[0057]

(B5) 상기 용액에 상기 실리카를 투입하는 단계.

[0058]

또 다른 구현예에 있어서, 상기 (B) 단계 전에 (A2) 하기 전처리 과정을 수행하는 단계를 추가로 포함한다. 이러한 전처리 과정을 통해 상기 실리카 표면에 존재하는 OH 작용기의 활성화를 극대화함으로써 반응성이 크게 향상될 수 있다.

[0059]

(A2-1) 550 내지 650 °C에서 4 내지 6 시간 이상 가열하여 불순물을 제거하는 단계,

[0060]

(A2-2) 황산과 과산화수소 2.5-3.5 : 1 부피비로 혼합한 용액으로 추가 불순물을 제거하는 단계.

[0061]

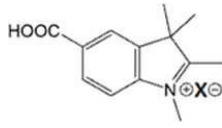
본 발명을 통해 고효율/고흡광 특성을 보여주는 최적화된 SP-실리카 센서 소재의 합성조건은 이하 실시예를 통해 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0062]

본 발명의 또 다른 측면은 (A') 표면에 히드록시기가 도입된 실리카 입자 표면에 하기 화학식 3a의 화합물과 에스테르화 반응시켜 하기 화학식 3의 물질을 제조하는 단계, 및 (B') 상기 화학식 3의 물질과 하기 화학식 2b의 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1의 스피로파이란이 화학 결합된 실리카를 제조하는 단계를 포함하

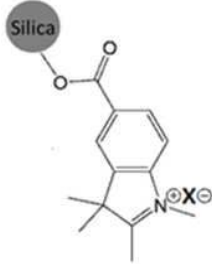
는 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1의 스피이로파이란이 화학 결합된 실리카의 제조방법에 관한 것이다.

[0063] [화학식 3a]



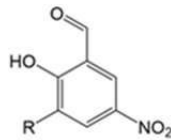
[0064]

[0065] [화학식 3]



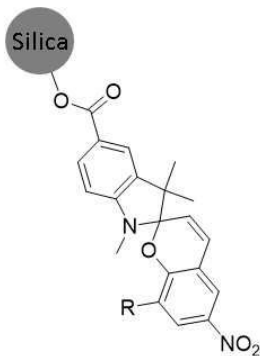
[0066]

[0067] [화학식 2b]



[0068]

[0069] [화학식 1]



[0070]

[0071] 상기 화학식에서 X는 플루오린, 염소, 아이오딘 중에 선택된 1종이고, R은 화학적 용해도 조절용 치환기이다.

[0072] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 (A') 단계는 (i) 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드(EDC), N,N'-디사이클로헥실카르보디이미드(DCC), 1,1'-카르보닐디이미다졸(DIC) 중에서 선택된 1종 이상의 촉매 하에서 (ii) 극성 용매를 사용하여 수행된다. 극성 용매의 예에는 알코올과 물이 포함되나, 이에 한정되지 않는다. 반응은 0 내지 40 °C의 온도 16 내지 18 시간의 반응시간 동안 수행된다. 본 발명을 통해 고효율/고흡광 특성을 보여주는 최적화된 SP-실리카 센서 소재의 합성조건은 이하 실시예를 통해 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0073] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 (B') 단계는 상기 화학식 2b의 화합물을 용해할 수 있는 용매에서 100 내지 120 °C의 온도 5 내지 8 시간의 반응시간 동안 수행된다.

[0074] 이와 같은 본 발명에 따른 2가지 제조방법 중에서 스피이로파이란 분자를 독립적으로 합성하는 첫 번째 제조방법은 다소 복잡한 과정(컬럼 크로마토그래피, 추출, 재결정 등)을 통해 합성된 스피이로파이란 분자를 불순물로부터 정제하는 과정이 필수적이다. 이는 시간 소모적이고 실제 공정으로 도입할 경우 가격을 상승시키는 요인으로 작용할 수 있다. 반면, 담지체를 이용하여 스피이로파이란 분자의 합성을 돕는 두 번째 제조방법은 별도의 복잡한 정제과정 없이 쉽게 회수가 가능하여 경제적인 스피이로파이란 분자를 담지화할 수 있는 장점이 있

다.

- [0075] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 실리카 : 상기 커플링제 : 상기 일단에 카르복실기가 도입된 스피어로 파이란을 4.5-5.5 : 1 : 2.5-3.5의 비율로 투입하여 반응을 수행한다. 위 수치 범위를 벗어나는 경우 60 μm 실리카의 표면적을 기준으로 합성효율과 흡광도가 크게 저하될 우려가 있어 바람직하지 않다.
- [0076] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 (B') 단계는 0 내지 5 °C의 반응 온도와 4 내지 4.5의 pH 조건에서 수행된다. 상기 온도 범위를 벗어나거나 상기 pH 범위를 벗어나는 경우 실리카와 상기 화학식 2b의 화합물 사이의 물리적인 흡착이 크게 증가하고 화학적 결합은 크게 저하될 수 있어 바람직하지 않다.
- [0077] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 (A') 단계 전에 (a) 하기 전처리 과정을 수행하는 단계를 추가로 포함한다. 이러한 전처리 과정을 통해 상기 실리카 표면에 존재하는 OH 작용기의 활성화를 극대화함으로써 반응성이 크게 향상될 수 있다.
- [0078] (a1) 550 내지 650 °C에서 4 내지 6 시간 이상 가열하여 불순물을 제거하는 단계,
- [0079] (a2) 황산과 과산화수소 2.5-3.5 : 1 부피비로 혼합한 용액으로 추가 불순물을 제거하는 단계.
- [0080] 또 다른 구현예에 있어서, 상기 (B') 단계는 하기 순서대로 반응이 진행되어 수행된다. 상기와 같은 세부 반응공정과 상기 반응조건을 따름으로써 반응의 효율과 부반응 억제에 탁월한 효과가 발현될 수 있음을 확인하였다.
- [0081] (B1') 상기 화학식 2b의 화합물을 용매에 투입하는 단계,
- [0082] (B2') 상기 용액의 온도를 65 내지 75 °C로 승온하는 단계,
- [0083] (B3') 상기 용액의 온도를 0 내지 5 °C로 낮추고 상기 커플링제를 투입하는 단계,
- [0084] (B4') 상기 용액의 pH를 4 내지 4.5로 조절하는 단계,
- [0085] (B5') 상기 용액에 상기 실리카를 투입하는 단계.
- [0086] 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 제1항 또는 제2항에 따른 센서를 용매에 투입하는 단계를 포함하는 용매 극성 측정방법에 관한 것이다.
- [0087] 용매의 극성이 높을수록 용액의 붉은색이 짙어지며, 이를 통해서 별도의 분광학적 분석 없이 육안으로도 용매의 극성을 정성적으로 파악할 수 있다.
- [0088] 본 발명의 또 다른 측면은 (a') 제1항 또는 제2항에 따른 센서를 포함하는 시료에 400 내지 600 nm 사이의 파장의 빛을 조사하여 색깔을 육안으로 관찰하는 단계를 포함하는 자외선 조사 여부 분석방법에 관한 것이다.
- [0089] 만일 본 발명의 여러 구현예에 따른 센서가 포함된 시료가 자외선에 조사되지 않은 경우라면 그 시료는 빛을 거의 흡수하지 않아 옅은 노란색 또는 살색을 띠게 된다. 반면, 시료가 자외선에 조사된 경우에는 빛 흡수로 인해 갈색 또는 붉은 갈색을 띠게 되어, 육안으로도 쉽게 확인할 수 있다.
- [0090] 다만 자외선 조사 후 가시광선에 충분히 조사된 시료라면 다시 옅은 노란색 또는 살색을 띠게 된다.
- [0091] 본 발명의 또 다른 측면은 (a') 제1항 또는 제2항에 따른 센서를 포함하는 시료에 400 내지 600 nm 사이의 파장의 빛의 흡광도를 측정하는 단계, 및 (b) 상기 측정된 흡광도로부터 상기 스피어로파이란의 MC 형태와 SP 형태의 비율을 결정하는 단계를 포함하는 자외선 조사 여부 분석방법에 관한 것이다. 이러한 비율을 통해서 자외선 조사량에 대한 정량적인 분석도 가능할 수 있다.
- [0092] 이하에서 실시예 등을 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하며, 다만 이하에 실시예 등에 의해 본 발명의 범위와 내용이 축소되거나 제한되어 해석될 수 없다. 또한, 이하의 실시예를 포함한 본 발명의 개시 내용에 기초한다면, 구체적으로 실험 결과가 제시되지 않은 본 발명을 통상의 기술자가 용이하게 실시할 수 있는 것은 명백한 것이며, 이러한 변형 및 수정이 첨부된 특허청구범위에 속하는 것도 당연하다.
- [0093] 또한 이하에서 제시되는 실험 결과는 상기 실시예 및 비교예의 대표적인 실험 결과만을 기재한 것이며,

아래에서 명시적으로 제시하지 않은 본 발명의 여러 구현예의 각각의 효과는 해당 부분에서 구체적으로 기재하도록 한다.

- [0094] **실시예**
- [0095] 스파이로파이란 분자를 담지체에 결합시키기 위해서 스파이로파이란 분자의 한쪽 끝에는 담지체와 화학적으로 결합이 가능한 작용기를 포함하고 있어야 한다. 지체로 실리카 분말을 사용하여 스파이로파이란 분자와 결합하여 복합입자 센서를 아래 2가지 방법에 의해 제조하였다.
- [0096] 실시예 1: 스파이로파이란 분자의 합성 후 실리카 분말과 결합하여 복합입자 센서 제조
- [0097] 스파이로파이란 분자를 독립적으로 합성한 후, 이를 실리카 분말에 결합하여 복합입자 센서를 제조하였다. 표면이 OH기인 실리카 분말과 화학적 결합을 위해, 한쪽 끝에 카르복실기(COOH)가 위치하고 다른 한쪽에는 다른 작용기(R)가 위치한 스파이로파이란 분자를 먼저 합성한 후 이를 실리카 분말에 결합시키는 방법을 각각 도 2a와 도 2b에 나타내었다.
- [0098] 구체적으로, 스파이로파이란 분자를 독립적인 합성한 후 실리카 분말에 결합시키는 제조방법의 반응식인 도 2에 제시된 바와 같이, 스파이로파이란 분자에 실리카 분말과의 결합을 위해 한쪽 끝에 카르복실기(COOH)가 도입되어 있어야 한다.
- [0099] 단계 1에서는 5-카르복실-1,2,3,3-테트라메틸-3H-인돌륨 요오다이드인 ① Part (A) 구조와 2-히드록시-5-니트로-벤즈알데히드인 ② Part (B) 구조를 반응 몰수에 맞게 섞고, 두 시약을 녹일 수 있는 적절한 용매(ethanol, methanol, THF, DCM, acetone 등)에서 반응시킬 수 있으며, 본 실시예에서는 에탄올을 용매로 사용하였다. 100 내지 120 ℃에서 5 내지 8 시간 동안 반응시킬 수 있으며, 본 실시예에서는 100 ℃에서 5 시간 동안 반응을 수행하였다.
- [0100] 이때 반응을 촉진시키기 위해 소량의 촉매(piperidine 같은 질소계 화합물)를 소량 첨가할 수도 있으며, 본 실시예에서는 Triethylamine를 촉매로 사용하였다. 이와 같은 반응이 완료되어 일련의 정제과정(추출과 역상 컬럼)을 거쳐 COOH-SP-R 구조의 ③ 분자가 수득하였다. 이때 R 작용기는 용매와 잘 섞일 수 있는 화학적 용해도를 생각하여 자유롭게 결정하면 된다.
- [0101] 단계 2에서는 하이드록실기(OH)로 표면 처리된 실리카 분말, ④에 COOH-SP-R, ③을 결합하여 최종적으로 스파이로파이란이 화학적으로 결합된 실리카 복합입자를 제조하는 단계를 보여준다. 이때 반응을 원활히 하기 위해 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드(EDC) 등의 커플링제를 첨가하였다. 용매는 스파이로파이란을 녹일 수 있는 어떤 용매(ethanol, methanol, THF, DCM, acetone 등)도 가능하다. (반응온도: 0 ℃, 반응시간: 16 시간).
- [0102] 실리카 분말에 SP를 합성시키는 경우, 실리카 표면에 존재하는 OH 작용기의 극대화를 위해 다음의 전처리 과정을 거친다. 1) 600 ℃에서 가열하여 불순물을 제거, 2) 황산과 과산화수소 3:1 부피비로 혼합한 용액으로 추가 불순물을 제거한 후, 표면에 오염되지 않은 순도 높은 OH기를 생성시켜 반응성을 향상시킬 수 있다.
- [0103] 60 μm 실리카의 표면적을 기준으로, 실리카 : EDC coupling agent : SP는 5:1:3의 질량비로 반응시킬 때 높은 합성효율과 최상의 흡광도를 나타낸다.
- [0104] 실리카와 SP 사이의 물리적인 흡착을 최소화하면서 화학적인 결합을 만들어주기 위해 0 ℃ 이하의 합성온도가 바람직하다. 이때 낮은 온도로 인한 느린 반응성은 용매의 pH를 4 내지 4.5로 맞추어 주면 어느 정도 보정된다. 따라서 흡착을 최소화하고 화학적인 결합을 극대화하는 실험조건은 0 ℃의 반응온도와 4 내지 4.5 사이의 pH이다.
- [0105] 실리카, EDC coupling agent, SP의 반응순서 역시 SP-실리카의 합성효율에 큰 영향을 준다. 용매에 EDC와 SP을 넣어 반응시킨 후 이를 실리카에 결합시키는 순서로 실험을 진행하면, SP이 용매에 녹는 속도가 굉장히 낮기 때문에 (SP의 용해 kinetics가 상당히 느림) 불완전한 반응이 진행된다. 따라서, 다음의 과정을 거치는 것이 바람직하다; 1) 용매에 SP을 넣는다, 2) 용매의 온도를 70 ℃로 올려서 SP의 용해속도를 증대시킨다, 3) 온도를 반응온도인 0 ℃로 낮춘 후, EDC를 넣어준다, 4) 아세트산을 이용하여 pH를 4 내지 4.5로 맞춘다, 5) 실리카 분말을 첨가한다.
- [0106] 실시예 2: 담지체를 이용하여 SP-실리카 복합입자 센서의 제조
- [0107] 도 3에서 볼 수 있듯이 담지체에 Part(A)와 Part(B)를 차례로 화학적으로 결합시킴으로써, SP-실리카

복합입자 센서, ⑥를 제조할 수 있다. 즉, 실리카 분말에 Part(A), ①을 먼저 esterification 반응을 통해 화학적으로 결합시켜서 Part(A)-실리카 화합물을 합성한 후, Part(B)를 연쇄적으로 반응시켜 최종적으로 SP-실리카 복합입자를 제조하는 것이다.

[0108] 도 3에서의 단계 1에서는 본 실시예에서와 마찬가지로 실리카 입자, ④와 Part(A), ①를 1-에틸-3-(3-디메틸아미노프로필)카르보디이미드 (EDC) 촉매 하에 반응시킬 수 있다. 이때 용매는 Part(A)가 잘 녹는 어떤 용매도 사용 가능하며(알콜류, 극성용매, 물 등), 본 실시예에서는 에탄올을 용매로 사용하였다. 반응은 0 내지 40 °C 16 내지 18시간의 반응시간이 가능하나, 본 실시예에서는 0 °C에서 16시간 동안 반응을 수행하였다.

[0109] 실리카 분말에 Part(A)를 합성시키는 경우, 실리카 표면에 존재하는 OH 작용기의 극대화를 위해 다음의 전처리 과정을 거친다. 1) 600 °C에서 가열하여 불순물을 제거, 2) 황산과 과산화수소 3:1 부피비로 혼합한 용액으로 추가 불순물을 제거한 후, 표면에 오염되지 않은 순도 높은 OH기를 생성시켜 반응성을 향상시킬 수 있다.

[0110] 60 μm 실리카의 표면적을 기준으로, 실리카 : EDC coupling agent : Part(A)는 5:1:3의 질량비로 반응시킬 때 높은 합성효율과 최상의 흡광도를 나타낸다.

[0111] 실리카와 Part(A) 사이의 물리적인 흡착을 최소화하면서 화학적인 결합을 만들어주기 위해 0 °C 이하의 합성온도가 바람직하다. 이때 낮은 온도로 인한 느린 반응성은 용매의 pH를 4 내지 4.5로 맞추어 주면 어느 정도 보정된다. 따라서 흡착을 최소화하고 화학적인 결합을 극대화하는 실험조건은 0 °C의 반응온도와 4 내지 4.5사이의 pH이다.

[0112] 실리카, EDC coupling agent, Part(A)의 반응순서 역시 Part(A)-실리카의 합성효율에 큰 영향을 준다. 용매에 EDC와 Part(A)를 넣어 반응시킨 후 이를 실리카에 결합시키는 순서로 실험을 진행하면, Part(A)가 용매에 녹는 속도가 굉장히 낮기 때문에 (Part(A)의 용해 kinetics가 상당히 느림) 불완전한 반응이 진행된다. 따라서, 다음의 과정을 거치는 것이 바람직하다; 1) 용매에 Part(A)을 넣는다, 2) 용매의 온도를 70 °C로 올려서 Part(A)의 용해속도를 증대시킨다, 3) 온도를 반응온도인 0 °C로 낮춘 후, EDC를 넣어준다, 4) 아세트산을 이용하여 pH를 4 내지 4.5로 맞춘다, 5) 실리카 분말을 첨가한다.

[0113] 또한 Part(A)-실리카 합성직후 알코올류(에탄올, 메탄올...)로 세정해주는 단계를 추가하면 최종물질인 SP-실리카의 센서효과를 극대화 할 수 있다. Part(A)-실리카의 경우 Part(A)의 할로젠이온(X-)의 활성이 시간에 따라 급속히 감소하기 때문으로 생각되고 따라서 알코올 류의 용매를 통해 이를 안정화하는 과정이 상당히 도움이 되고, 이것은 Part(B)와의 반응성을 향상시켜주는 결과로 이어진다.

[0114] 단계 2에서는 단계 1에서 얻어진 화합물 ⑤를 아무런 정제과정 없이 Part(B)가 녹을 수 있는 용매에서 반응시켜서 최종적으로 SP-실리카 복합입자를 얻을 수 있으며(반응온도: 100 내지 120 °C, 반응시간: 5 내지 8 시간), 본 실시예에서는 100 °C에서 5 시간 동안 반응을 수행하였다.

[0115] 시험예

[0116] 실시예 2를 통해 제조된 SP-실리카 복합입자의 사진을 도 4에 나타내었다. 시중에서 쉽게 구매할 수 있는 하이드록실기(OH)로 표면 처리된 실리카 입자의 경우 고운 하얀색의 가루형태를 띠는데 반해, 스파이로파이란 분자를 화학적으로 결합하면 오른쪽과 같이 살색(열은 노랑색)을 띠게 됨을 확인할 수 있다. 실험결과 실리카 대비 스파이로파이란의 합성농도가 진해짐에 따라, SP-실리카 복합입자의 색은 열은 노랑색에서 노랑색으로 바뀌어 감을 확인할 수 있었다.

[0117] 스파이로파이란에 카르복실기(COOH)가 포함되지 않으면 실리카 입자 표면의 하이드록실기(OH)와 화학적 결합반응이 없이 단순히 흡착(adsorption)된다. 이 경우 SP-실리카 복합입자가 합성된 것처럼 보이더라도 용매를 넣고 저어주면, 스파이로파이란 분자가 용매로 떨어져나감을 확인할 수 있다. 즉, 스파이로파이란과 실리카 입자의 화학적 반응은 복합입자의 안정성에 필수적이다.

[0118] SP-실리카 복합입자의 센서감도를 확인해 보기 위해서 SP-실리카를 3가지 다른 용매(hexane, tetrahydrofuran(THF), water)에 넣고 5분 후에 다시 회수하였다(도 5). 사진에서 볼 수 있듯이 hexane, THF, water 순으로 점점 붉어지는데 이는 용매의 극성도 점점 강해지는 것과 일치한다(용매의 극성: hexane < THF < water).

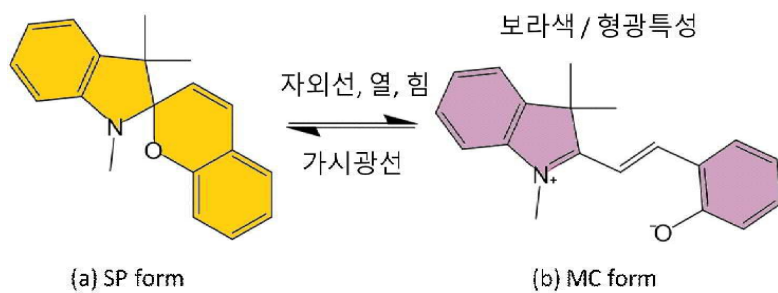
[0119] 도 5에서 보여진 사진 아래의 그래프는 극성 정도에 따라 붉은색이 점점 강해지는 것을 RGB 분석을 통한 수치로 나타낸 것이다. 이렇듯 용매의 극성이 증가함에 따라 SP-실리카 입자의 색이 붉어짐을 정량적으로 분석할 수 있고, 이를 통해 SP-실리카 복합입자는 용매의 극성 정도에 대한 센서물질로 사용이 가능하다.

[0120] SP-실리카 복합입자는 용매의 극성뿐만 아니라 빛(자외선/가시광선)에도 민감한 센서 특성을 보여준다. 아무런 처리하지 않은 실리카와 SP-실리카 복합입자를 UV에 5분 조사한 후, 400 내지 600 nm 파장 범위에서의 흡광 스펙트럼을 측정해 보았다. (스파이로피란은 고리 열림반응을 통해 활성화 되었을 때 강한 형광특성을 나타내고 이것은 흡광 스펙트럼을 통해 분석 가능하다.) 도 6에서 보여지듯이, 자외선 처리를 하지 않은 실리카 입자의 경우 400 내지 600nm사이의 빛을 거의 흡수하지 않지만(열은 노란색 또는 살색), SP-실리카 복합입자의 경우 UV 조사 후 확연한 빛의 흡수를 보여주고 있다(붉은색 또는 붉은 갈색).

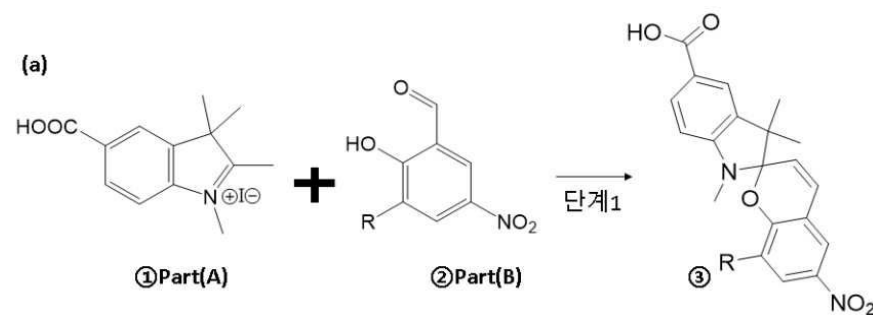
[0121] SP-실리카 복합입자의 UV 조사 전후의 흡광 스펙트럼도 큰 차이를 보여주고 있다. UV 조사 전에는 실리카에 결합되어 있는 스파이로피란 분자의 대부분이 SP 형태(고리가 닫힌 형태)이고 소량만이 MC 형태(고리가 열린 형태)으로 존재하지만, UV를 5분간 조사해주면 더 많은 SP 형태가 MC 형태로 바뀌기 때문에 흡광 스펙트럼의 세기가 늘어나는 현상을 잘 보여주고 있다. 이를 통해, SP 형태와 MC 형태 사이의 존재 비율에 대한 정량적인 계산도 가능하다.

도면

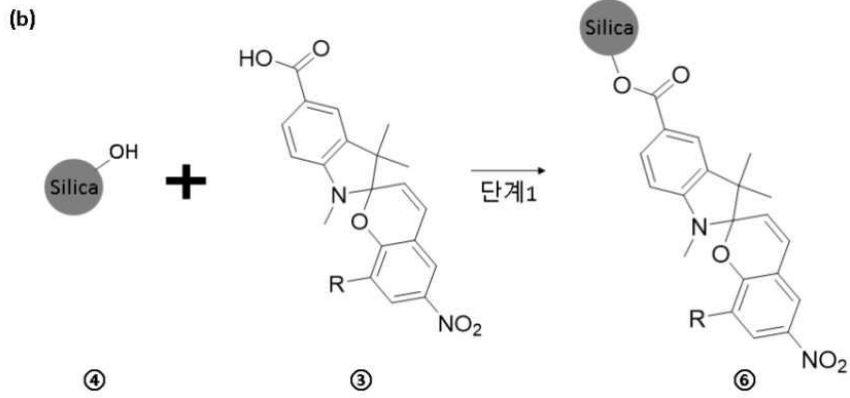
도면1



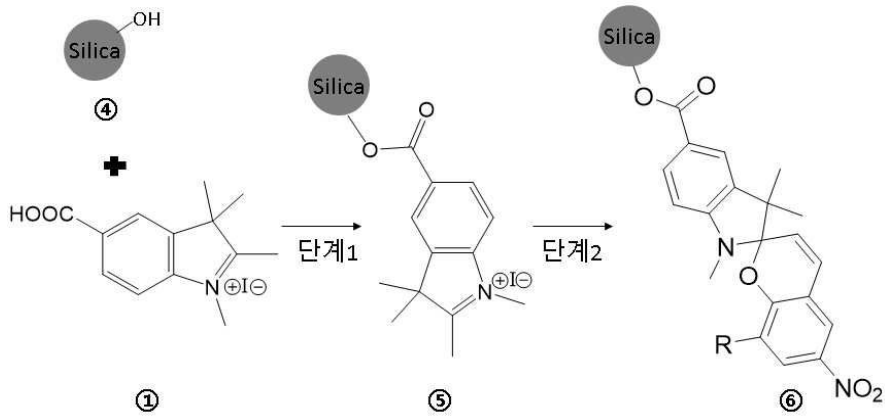
도면2a



도면2b



도면3



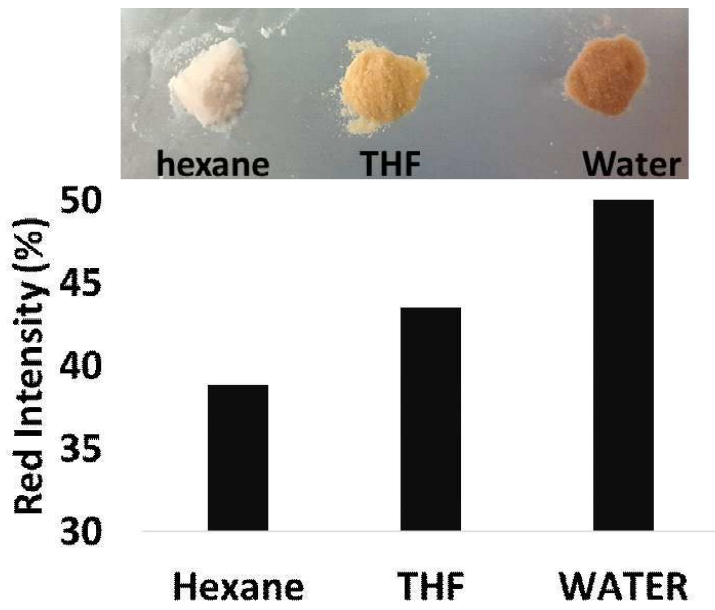
도면4



실리카 입자
(합성전)

SP-실리카 복합입자
(합성후)

도면5



도면6

