



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년06월27일

(11) 등록번호 10-2678670

(24) 등록일자 2024년06월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

G01N 31/22 (2006.01)

(52) CPC특허분류

G01N 31/223 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0003310

(22) 출원일자 2022년01월10일

심사청구일자 2022년01월10일

(65) 공개번호 10-2023-0108016

(43) 공개일자 2023년07월18일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020180134056 A

KR1020200065495 A

(73) 특허권자

연세대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)

(72) 발명자

장우동

서울특별시 마포구 창전로2길 42, 102동 602호(신수동, 경남아너스빌)

주철민

경기도 고양시 일산서구 강선로 92(주엽동, 강선마을5단지아파트)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인충현

전체 청구항 수 : 총 10 항

심사관 : 강대출

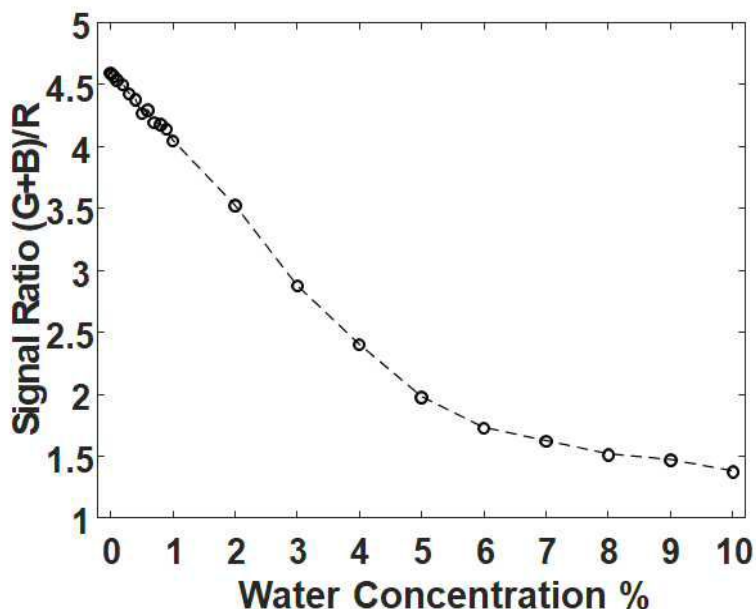
(54) 발명의 명칭 **형광 프로브 유기분자를 포함하는 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서, 이를 이용한 유기용매 내 수분 검출방법 및 상기 형광 센서를 포함하는 유기용매 내 수분 검출장치**

(57) 요약

본 발명은 형광 프로브 유기분자를 포함하는 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서, 이를 이용한 유기용매 내 수분 검출방법 및 상기 형광 센서를 포함하는 유기용매 내 수분 검출장치에 관한 것으로, 보다 상세하게는 본 발명의 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서는 형광 프로브 유기분자를 포함함으로써 단일 유기분자를 이용해서 유기 용

(뒷면에 계속)

대표도 - 도8



매 내의 수분함량을 정밀하게 검출할 수 있으며, 인체에 유해하지 않으며 휴대성과 간편성이 우수한 이점이 있다. 뿐만 아니라 유기용매 내에 함유된 수분 함량에 따라 형광 색상이 파란색에서 빨간색까지 광범위하게 변화하여 육안으로도 색상변화를 통한 수분 검출이 가능하며, 형광 색상을 추출하여 RGB 비율 분석을 통해 수분 함량을 광범위하게 정밀하고 정량적으로 측정할 수 있다. 나아가 이를 이용하여 스마트폰 부착이 가능한 휴대용기기에 적용할 때 유기용매 내 존재하는 수분 함량을 용액의 색상, 형광 또는 비색을 통해 빠르고 간편하게 검출할 수 있다.

(72) 발명자

홍경임

서울특별시 노원구 한글비석로 479, 103동 108호(상계동, 보람아파트1단지)

김의한

서울특별시 서대문구 성산로24길 41(신촌동)

양희건

서울특별시 양천구 목동동로 350, 515동 107호(목동, 목동신시가지아파트5단지)

알.더블유.엠.씨 말리스 밴드

서울특별시 서대문구 성산로 384-4, 102호(연희동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711129969
과제번호	2020R1A2C300452012
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업
연구과제명	파이 전자 공액계 기능성 유기분자 나노 시스템 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2021.03.01 ~ 2022.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711134027
과제번호	2015R1A5A103766823
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	선도연구센터지원사업
연구과제명	초정밀 광 기계기술 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2022.02.28

공지예외적용 : 있음

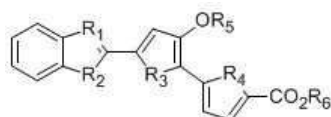
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 형광 프로브 유기분자를 포함하는 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서로서,
상기 형광 프로브 유기분자는 유기용매 내 수분에 대하여 선택적 형광성을 가지는 것인 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서.

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서,

R₁ 내지 R₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 S, N, O 및 H로 이루어진 군에서 선택된 1종이고,

R₅ 및 R₆는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수가 1 내지 20의 알킬기이다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

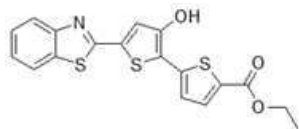
상기 화학식 1로 표시되는 형광 프로브 유기분자는 상기 유기용매 내 수분과 반응하여 청색, 적색 또는 녹색 파장영역의 빛을 흡수하여 발광하는 것인 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 화학식 1로 표시되는 형광 프로브 유기분자는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물인 것인 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서.

[화학식 2]



청구항 4

제1항에 있어서,

상기 유기용매는 1,4-디옥산(1,4-Dioxane), 아세토나이트릴(acetonitrile, ACN), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 에탄올(ethanol, EtOH), 메탄올(methanol, MeOH), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 톨루엔(Toluene), 디클로로메테인(dichloromethane), 클로로폼(chloroform), 에틸아세테이트(ethyl acetate) 및 N,N'-디메틸포름아마이드(N,N'-dimethylformamide, DMF)로 이루어진 군에서 선택

된 1종 이상인 것인 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 수분 검출용 형광 센서는 상기 유기용매 내 수분의 농도가 증가함에 따라 형광의 강도가 증가하는 것인 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 수분 검출용 형광 센서는 상기 유기용매에서 수분의 농도가 0.01 내지 90%의 범위일 때 형광을 나타내어 수분을 검출하는 것인 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중에서 선택된 어느 한 항의 형광 프로브 유기분자를 포함하는 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서;

상기 형광 센서 내 형광 프로브 유기분자를 발광시키기 위한 발광부;

상기 형광 프로브 유기분자로부터 발광되는 형광을 수광하는 수광부; 및

상기 수광부에 수광된 형광의 세기를 분석하여 수분함량을 측정하는 측정부;

를 포함하는 유기용매 내 수분 검출장치.

청구항 8

물 및 유기용매를 포함하는 시료를 준비하는 단계;

상기 시료에 제1항 내지 제6항 중에서 선택된 어느 한 항의 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서를 투입하는 단계;

상기 수분 검출용 형광 센서가 투입된 시료에 빛을 투과시켜 상기 형광 프로브 유기분자로부터 발광되는 형광을 수광하는 단계; 및

상기 수광된 형광의 세기를 분석하여 유기용매 내 수분함량을 측정하는 단계;

를 포함하는 유기용매 내 수분 검출방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기용매는 1,4-디옥산(1,4-Dioxane), 아세토나이트릴(acetonitrile, ACN), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 에탄올(ethanol, EtOH), 메탄올(methanol, MeOH), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 톨루엔(Toluene), 디클로로메테인(dichloromethane), 클로로폼(chloroform), 에틸아세테이트(ethyl acetate) 및 N'N'-디메틸포름아마이드(N'N'-dimethylformamide, DMF)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상인 것인 유기용매 내 수분 검출방법.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 수분 검출용 형광 센서는 상기 유기용매에서 수분의 농도가 0.01 내지 90%의 범위일 때 형광을 나타내어 수분을 검출하는 것인 유기용매 내 수분 검출방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 형광 프로브 유기분자를 포함하는 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서, 이를 이용한 유기용매 내 수분 검출방법 및 상기 형광 센서를 포함하는 유기용매 내 수분 검출장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 흡광 및 형광 변화를 이용하여 유기 용매 내에 존재하는 수분 함량을 검출하는 연구결과가 다수 보고되고 있다. 보고된 대부분의 연구결과는 유기분자에 금속이온을 넣어 화합물을 형성한 뒤 형성된 화합물을 이용하여 유기용매 내 수분 함량을 검출하는 방법이다. 그러나 이러한 방법은 형성된 화합물의 생성 정도에 따라 수분 함량의 검출의 결과 값에 영향을 주기 때문에 정확하게 검출하는데 한계를 지니고 있다.

[0003] 또 다른 방법으로 금속산화물과 같은 무기화합물을 이용하여 수분 함량을 검출할 수 있으나, 상기 방법은 인체에 유해한 금속을 사용하고 있어 안정성이 떨어지는 단점이 있다.

[0004] 현재 상용화되고 있는 대표적인 수분 검출법은 칼-피셔 적정법(karl-fischer titration)이 있으나, 상기 칼피셔 적정법은 전처리 과정이 요구되어 분석 시간이 오래 걸리며, 외부 환경에 따라 결과값에 영향을 많이 받는 단점이 있다.

[0005] 따라서, 유기용매에 함유된 수분의 함량을 정밀하게 검출하기 위해 인체에 유해하지 않으면서도 기존의 칼피셔 적정법이 가진 한계점들을 보완할 수 있는 새로운 기술 개발이 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 한국등록특허 제10-1660282호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상기와 같은 문제 해결을 위하여, 본 발명은 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

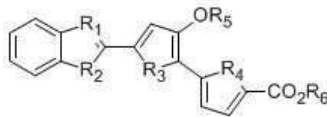
[0008] 또한 본 발명은 유기용매 내 수분 검출장치를 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

[0009] 또한 본 발명은 유기용매 내 수분 검출방법을 제공하는 것을 그 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 형광 프로브 유기분자를 포함하는 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서로서, 상기 형광 프로브 유기분자는 유기용매 내 수분에 대하여 선택적 형광성을 가지는 것인 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서를 제공한다.

[0011] [화학식 1]



[0012]

[0013] (상기 화학식 1에서,

[0014] R₁ 내지 R₄는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 S, N, O 및 H로 이루어진 군에서 선택된 1종이고, R₅ 및 R₆는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수가 1 내지 20의 알킬기이다.)

[0015] 또한 본 발명은 본 발명에 따른 형광 프로브 유기분자를 포함하는 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서; 상기 형광 센서 내 형광 프로브 유기분자를 발광시키기 위한 발광부; 상기 형광 프로브 유기분자로부터 발광되는 형광을 수광하는 수광부; 및 상기 수광부에 수광된 형광의 세기를 분석하여 수분함량을 측정하는 측정부;를 포함하는 유기용매 내 수분 검출장치를 제공한다.

[0016] 또한 본 발명은 물 및 유기용매를 포함하는 시료를 준비하는 단계; 상기 시료에 본 발명에 따른 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서를 투입하는 단계; 상기 수분 검출용 형광 센서가 투입된 시료에 빛을 투과시켜 상기 형광 프로브 유기분자로부터 발광되는 형광을 수광하는 단계; 및 상기 수광된 형광의 세기를 분석하여 유기용매 내 수분함량을 측정하는 단계;를 포함하는 유기용매 내 수분 검출방법을 제공한다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서는 형광 프로브 유기분자를 포함함으로써 단일 유기분자를 이용해서 유기 용매 내의 수분함량을 정밀하게 검출할 수 있으며, 인체에 유해하지 않으며 휴대성과 간편성이 우수한 점이 있다. 뿐만 아니라 유기용매 내에 함유된 수분 함량에 따라 형광 색상이 파란색에서 빨간색까지 광범위하게 변하여 육안으로도 색상변화를 통한 수분 검출이 가능하며, 형광 색상을 추출하여 RGB 비율 분석을 통해 수분 함량을 광범위하게 정밀하고 정량적으로 측정할 수 있다. 나아가 이를 이용하여 스마트폰 부착이 가능한 휴대용기기에 적용할 때 유기용매 내 존재하는 수분 함량을 용액의 색상, 형광 또는 비색을 통해 빠르고 간편하게 검출할 수 있다.

[0018] 본 발명의 효과는 이상에서 언급한 효과로 한정되지 않는다. 본 발명의 효과는 이하의 설명에서 추론 가능한 모든 효과를 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~70% water-Dioxane 용매의 수분함량에 따른 형광을 측정한 그래프로서, (a) 0~70% water-Dioxane(10% 간격), (b) 0~10% water-Dioxane (1% 간격), (c) 1483.5 nm/1615 nm의 비율변화를 각각 나타낸 것이다.

도 2a는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~90% water-ACN 용매의 수분함량에 따른 형광을 측정한 그래프로 (a) 0~90% water-ACN(10% 간격), (b) 0~10% water-ACN (1% 간격), (c) 1478 nm/1622.5 nm의 비율변화를 각각 나타낸 것이다.

도 2b는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~80% water-ACN 용매의 수분함량에 따른 형광 변화를 나타내는 사진으로 (a) 0~80% water-ACN(10% 간격), (b) 0~9% water-ACN (1% 간격), (c) 0~0.9% water-ACN (0.1% 간격)의 형광 변화를 각각 나타낸 것이다.

도 3a는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~80% water-DMF 용매의 수분함량에 따른 형광을 측정한 그래프로 (a) 0~80% water-DMF(10% 간격), (b) 0~10% water-DMF (1% 간격), (c) 1491 nm/1632 nm의 비율변화를 각각 나타낸 것이다.

도 3b는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~80% water-DMF 용매의 수분함량에 따른 형광 변화를 나타내는 사진으로 (a) 0~80% water-DMF(10% 간격), (b) 1~9% water-DMF (1% 간격), (c) 0.1~0.9% water-DMF (0.1% 간격)의 형광 변화를 각각 나타낸 것이다.

도 4a는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~70% water-DMSO 매의 수분함량에 따른 형광을 측정된 그래프로 (a) 0~70% water-DMSO(10% 간격), (b) 0~10% water-DMSO (1% 간격), (c) 1491.5 nm/1637 nm의 비율변화를 각각 나타낸 것이다.

도 4b는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~80% water-DMSO 용매의 수분함량에 따른 형광 변화를 나타내는 사진으로 (a) 0~80% water-DMF(10% 간격), (b) 1~9% water-DMSO (1% 간격), (c) 0.1~0.9% water-DMSO (0.1% 간격)의 형광 변화를 각각 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~70% water-EtOH 용매의 수분함량에 따른 형광을 측정된 그래프로서, (a) 0~70% water-EtOH (10% 간격), (b) 0~10% water-EtOH (1% 간격), (c) 1485.5 nm/1613 nm의 비율변화를 각각 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~70% water-MeOH 용매의 수분함량에 따른 형광을 측정된 그래프로서, (a) 0~70% water-MeOH (10% 간격), (b) 0~10% water-MeOH (1% 간격), (c) 1485.5 nm/1605 nm의 비율변화를 각각 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~70% water-THF 용매의 수분함량에 따른 형광을 측정된 그래프로서, (a) 0~70% water-THF (10% 간격), (b) 0~10% water-THF (1% 간격), (c) 1487.5 nm/1636 nm의 비율변화를 각각 나타낸 것이다.

도 8은 본 발명의 실시예 1에서 제조된 형광 프로브 유기분자를 이용하여 THF 용매에 존재하는 1 내지 10%의 수분함량에 따른 형광신호 변화를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 실시예 1에서 제조된 형광 프로브 유기분자를 이용하여 THF 용매에 존재하는 0 내지 1%의 수분함량에 따른 형광신호 변화를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 이하에서는 본 발명을 하나의 실시예로 더욱 상세하게 설명한다.

[0021] 본 발명은 형광 프로브 유기분자를 포함하는 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서, 이를 이용한 유기용매 내 수분 검출방법 및 상기 형광 센서를 포함하는 유기용매 내 수분 검출장치에 관한 것이다.

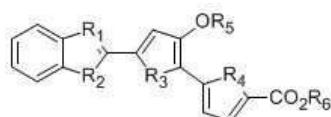
[0022] 앞서 설명한 바와 같이, 유기용매 내 함유된 물의 양을 검출하는 기존의 방법인 칼피셔 적정법(karl-fischer titration)은 가장 많이 상용되고 있다. 칼피셔 적정법은 수분과 정량적으로 반응하는 특정 시약을 이용하여 발생된 전기량 또는 부피를 측정하는 방법으로 시료 중 미량의 수분을 측정할 수 있다. 그러나 이러한 칼피셔 적정법은 전처리 과정이 요구되며, 습도 및 온도의 외부환경 변화에 따라 결과 값이 영향을 받아 다루는데 용이하지 않은 문제가 있다. 또한 수분 정량을 위해 사용되는 시약으로 요오드가 이용되고 있어 인체에 유해한 단점이 있다.

[0023] 이에 본 발명에서는 상기 화학식 1로 표시되는 형광 프로브 유기분자를 포함하는 수분 검출용 형광 센서를 제조함으로써 단일 유기분자를 이용해서 유기 용매 내의 수분함량을 정밀하게 검출할 수 있으며, 인체에 유해하지 않으며 휴대성과 간편성이 우수한 이점이 있다.

[0024] 특히 본 발명의 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서는 유기용매 내에 함유된 수분 함량에 따라 형광 색상이 파란색에서 빨간색까지 광범위하게 변하여 육안으로도 색상변화를 통한 수분 검출이 가능하며, 형광 색상을 추출하여 RGB 비율 분석을 통해 수분 함량을 측정할 수 있다. 이를 이용하여 스마트폰 부착이 가능한 휴대용기기에 적용할 때 신속하게 유기용매에 존재하는 수분 함량을 검출할 수 있다.

[0025] 구체적으로 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 형광 프로브 유기분자를 포함하는 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서로서, 상기 형광 프로브 유기분자는 유기용매 내 수분에 대하여 선택적 형광성을 가지는 것인 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서를 제공한다.

[0026] [화학식 1]

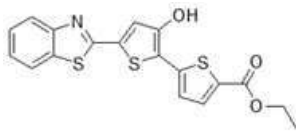


[0027]

[0028] (상기 화학식 1에서, R_1 내지 R_4 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 S, N, O 및 H로 이루어진 군에서 선택된 1종이고, R_5 및 R_6 는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 수소, 또는 치환 또는 비치환된 탄소수가 1 내지 20의 알킬기이다.)

[0029] 바람직하게는 상기 화학식 1로 표시되는 형광 프로브 유기분자는 하기 화학식 2로 표시되는 화합물일 수 있다.

[0030] [화학식 2]



[0031]

[0032] 상기 형광 프로브 유기분자는 상기 유기용매 내에 존재하는 수분과 수소결합으로 인해 유기용매 내에서 형광을 나타낼 수 있으며, 수분 함량에 따라 서로 다른 형광 색상을 나타낼 수 있어 수분 함량이 예측 가능한 이점이 있다. 상기 화학식 1로 표시되는 형광 프로브 유기분자는 상기 유기용매 내 수분과 반응하여 청색, 적색 또는 녹색 파장영역의 빛을 흡수하여 발광하는 것일 수 있다.

[0033] 상기 유기용매는 1,4-디옥산(1,4-Dioxane), 아세토나이트릴(acetonitrile, ACN), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 에탄올(ethanol, EtOH), 메탄올(methanol, MeOH), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 톨루엔(Toluene), 디클로로메테인(dichloromethane), 클로로폼(chloroform), 에틸아세테이트(ethyl acetate) 및 N,N'-디메틸포름아마이드(N,N'-dimethylformamide, DMF)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[0034] 상기 유기용매는 용매의 극성이 증가할수록 장파장으로 이동하여 상기 형광 프로브 유기분자의 바닥상태와 여기 상태에서 상기 유기용매와의 상호작용으로 인해 서로 다른 형광을 나타낼 수 있다.

[0035] 상기 수분 검출용 형광 센서는 상기 유기용매 내 수분의 농도가 증가함에 따라 형광의 강도가 증가할 수 있다. 상기 수분 검출용 형광 센서는 상기 유기용매에서 수분의 농도가 0.01 내지 90%의 범위에서 형광을 나타내어 수분 함량을 광범위하게 정밀하고 정량적으로 검출할 수 있다. 특히 상기 수분 검출용 형광 센서는 민감도가 우수하여 유기용매 내 수분 함량이 0.01%의 최소량에서도 정밀한 검출이 가능한 이점이 있다.

[0036] 이상과 같이, 본 발명에 따른 유기용매 수분 검출용 형광 센서는 기존의 칼피서 측정법이 가진 단점을 모두 극복할 뿐만 아니라 접근성 및 휴대성이 용이한 이점이 있다. 즉, 유기용매 내에 존재하는 물의 함유량에 따라 서로 다른 형광과 색상을 나타내어 수분을 검출할 수 있으며, 이를 이용하여 스마트폰 부착이 가능한 휴대용기기에 적용할 때 유기용매 내 존재하는 수분 함량을 용액의 색상, 형광 또는 비색을 통해 빠르고 간편하게 검출할 수 있다.

[0037] 한편, 본 발명은 본 발명에 따른 형광 프로브 유기분자를 포함하는 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서; 상기 형광 센서 내 형광 프로브 유기분자를 발광시키기 위한 발광부; 상기 형광 프로브 유기분자로부터 발광되는 형광을 수광하는 수광부; 및 상기 수광부에 수광된 형광의 세기를 분석하여 수분함량을 측정하는 측정부;를 포함하는 유기용매 내 수분 검출장치를 제공한다.

[0038] 또한, 본 발명은 물 및 유기용매를 포함하는 시료를 준비하는 단계; 상기 시료에 본 발명에 따른 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서를 투입하는 단계; 상기 수분 검출용 형광 센서가 투입된 시료에 빛을 투과시켜 상기 형광 프로브 유기분자로부터 발광되는 형광을 수광하는 단계; 및 상기 수광된 형광의 세기를 분석하여 유기용매 내 수분함량을 측정하는 단계;를 포함하는 유기용매 내 수분 검출방법을 제공한다.

[0039] 상기 유기용매는 1,4-디옥산(1,4-Dioxane), 아세토나이트릴(acetonitrile, ACN), 디메틸설폭사이드(dimethylsulfoxide, DMSO), 에탄올(ethanol, EtOH), 메탄올(methanol, MeOH), 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF), 톨루엔(Toluene), 디클로로메테인(dichloromethane), 클로로폼(chloroform), 에틸아세테이트(ethyl acetate) 및 N,N'-디메틸포름아마이드(N,N'-dimethylformamide, DMF)로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

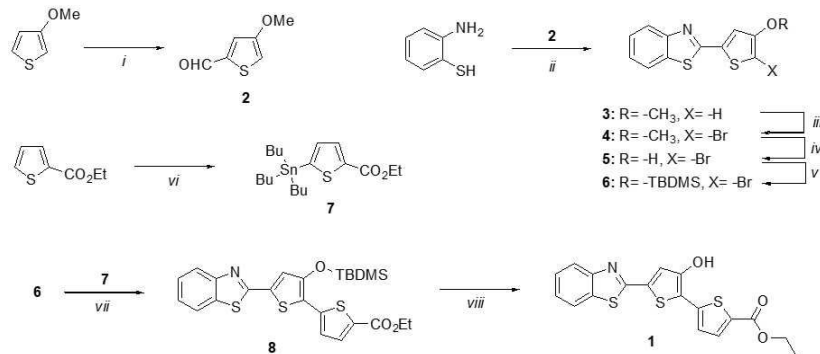
[0040] 상기 수분 검출용 형광 센서는 상기 유기용매에서 수분의 농도가 0.01 내지 90%의 범위일 때 형광을 나타내어 수분을 검출할 수 있다.

[0041] 이하 본 발명을 실시예에 의거하여 더욱 구체적으로 설명하겠는 바, 본 발명이 다음 실시예에 의해 한정되는 것

은 아니다.

실시예 1: 유기용매 내 수분 검출용 형광 프로브 유기분자의 제조

[반응식 1]



(1) 유기분자 2의 제조

상기 반응식 1에서 3-methoxythiophene(2 g, 17 mmol)의 THF(20 mL) 용액에 n-BuLi(Hexane 중 1.6M, 19 mmol) 12 mL를 -78 °C에서 N₂하에 첨가하고 혼합물 용액을 60분 동안 더 교반하였다. 그 다음 반응 혼합물에 N,N-디메틸포름아미드(DMF, 1.6 mL, 20 mmol)를 천천히 첨가하고 실온으로 온도를 올린 후 소량의 물을 첨가하여 반응을 종결시켰다. 용액을 H₂O/CH₂Cl₂로 추출하고, 유기층을 농축하고 20% 에틸아세테이트(EtOAc)/헥산을 용리제로 사용하여 실리카 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 유기분자 2를 얻었다.

(2) 유기분자 3의 제조

2-아미노티오페놀(3.68 g, 29 mmol) 및 CTAB(0.49 g, 1.35 mmol)를 증류수에 첨가하고, 그 용액에 상기 유기분자 2(3.84 g, 27 mmol)를 첨가하여 12 시간 동안 환류시켰다. 알데히드가 완전히 소모된 후, 반응 혼합물을 H₂O/EtOAc로 추출하고, 유기층을 농축하고, 15% EtOAc/헥산을 용리제로 사용하는 실리카 컬럼 크로마토그래피를 사용하여 정제하여 유기분자 3을 얻었다.

(3) 유기분자 4의 제조

상기 유기분자 3(1g, 4.03mmol)를 CH₂Cl₂ 용액에 녹이고 N-브로모모숙신이미드(NBS; 0.75 g, 4.24 mmol)를 0 °C에서 첨가하였다. 반응 혼합물을 1 시간 동안 더 교반하고 아세톤(1 mL)을 첨가하여 반응을 종결시켰다. 용액을 H₂O/CH₂Cl₂로 추출하고, 유기층을 농축하고 50% CH₂Cl₂/헥산을 용리액으로 하여 실리카 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 유기분자 4를 얻었다.

(4) 유기분자 5의 제조

상기 유기분자 4(1.5 g, 4.6 mmol)의 CH₂Cl₂(10 mL) 용액에 BBr₃(CH₂Cl₂ 중 1M 9.1 mL, 9.1 mmol)를 78 °C에서 N₂ 분위기에서 적가하였다. 반응 혼합물을 20시간 동안 더 교반하고 소량의 H₂O를 첨가하여 반응을 종결시켰다. 용액을 H₂O/CH₂Cl₂로 추출하고, 유기층을 농축하고 CH₂Cl₂로 실리카 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 유기분자 5를 얻었다.

(5) 유기분자 6의 제조

상기 유기분자 5(0.8 g, 2.56 mmol) 및 이미다졸(0.52 g, 7.68 mmol)을 CH₂Cl₂ 용액(10 mL)에 첨가하였다. DBU(0.76 mL, 5.12 mmol)를 첨가하고 0 °C에서 20분 동안 교반하였다. 이어서 tert-부틸디메틸실릴 클로라이드(0.77 g, 5.12 mmol)를 첨가하고 1시간 동안 더 교반하였다. 반응 혼합물을 H₂O/CH₂Cl₂로 추출하고, 유기층을 농축하고 20% DCM/헥산을 용리제로 사용하는 실리카 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 유기분자 6을 얻었다.

(6) 유기분자 7의 제조

슐렌크 플라스크를 고진공 하에 탈기하였다. n-BuLi(0.014 mol, 8.75 mL의 1.6 M) 용액을 N₂ 분위기 하에 에틸-2-카르복실티오펜(0.0128 mol, 2 g)이 녹아있는 THF (20 mL) 용액에 0 °C에서 용액에 적가하였다. 반응 혼합물

을 0 °C에서 1 시간 동안 교반한 다음, 트리부틸스탄닐클로라이드(0.019 mol, 5.2 mL)를 첨가하고 실온에서 20 시간 동안 추가로 교반하였다. 반응 혼합물을 H₂O/EtOAc로 추출하고, 유기층을 Na₂SO₄로 건조시키고 농축시켰다. 에틸아세테이트로 희석한 후 NaF 포화 수용액을 첨가하여 추가로 정제하고, 이 혼합물을 10분 동안 격렬하게 교반하였다. 셀라이트 상에서 여과한 후, 여과된 용액을 포화 NaCl(aq)로 세척하고, Na₂SO₄로 건조시켰다. 반응 용액을 농축하여 유기분자 7을 얻었다.

[0057] (7) 유기분자 8의 제조

[0058] 톨루엔(20 mL)에 상기 유기분자 6(1 g, 2.34 mmol) 및 유기분자 7(1.56 g, 3.50 mmol)을 용액에 첨가한 후, Pd(PPh₃)₄(0.135 g, 0.1 mmol)를 첨가하고 10 시간 동안 환류시켰다. 그런 다음, 반응 혼합물을 H₂O/EtOAc로 추출하고, 유기층을 농축하고 80% CH₂Cl₂/헥산을 용리액으로 사용하여 실리카 컬럼 크로마토그래피로 정제하여 유기분자 8을 얻었다.

[0059] (8) 유기분자 1의 제조

[0060] 테트라부틸암모늄 플루오라이드(1 M; 3 mL)를 0 °C에서 THF 중 상기 유기분자 8(1 g, 1.99 mmol)이 녹아있는 THF (50 mL) 용액에 첨가하고, 혼합물을 0 °C에서 1 시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물을 H₂O/CH₂Cl₂로 추출하고 유기층을 Na₂SO₄로 건조시키고 농축시켰다. 잔류물을 에탄올을 사용하여 재결정화하여 유기용매 내 수분 검출용 형광 프로브 유기분자 1을 얻었다.

[0061] **실험예 1: 형광 프로브 유기분자를 이용한 유기용매 내 수분함량의 형광 분석**

[0062] 상기 실시예 1에서 제조된 형광 프로브 유기분자 1을 포함하는 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서를 제조한 후 이를 이용하여 1,4-디옥산(1,4-Dioxane), ACN, DMF, DMSO, EtOH, MeOH 및 THF의 유기용매 내 존재하는 수분함량을 다양하게 형광으로 측정하였다. 이때 상기 실시예 1의 형광 프로브 유기분자 1의 농도는 10 μM로 고정하였으며, 용액의 부피비에 대하여 수분함량(0, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90%)을 다양화하여 통상의 방법에 의해 흡수 및 방출 스펙트럼을 측정하고, 형광 변화를 분석하였다. 그 결과는 하기 도 1 내지 7에 나타내었다.

[0063] 도 1은 상기 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~70% water-Dioxane 용매의 수분함량에 따른 형광을 측정한 그래프로서, (a) 0~70% water-Dioxane(10% 간격), (b) 0~10% water-Dioxane (1% 간격), (c) 1483.5 nm/1615 nm의 비율변화를 각각 나타낸 것이다.

[0064] 도 2a는 상기 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~90% water-ACN 용매의 수분함량에 따른 형광을 측정한 그래프로 (a) 0~90% water-ACN(10% 간격), (b) 0~10% water-ACN (1% 간격), (c) 1478 nm/1622.5 nm의 비율변화를 각각 나타낸 것이다.

[0065] 도 2b는 상기 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~80% water-ACN 용매의 수분함량에 따른 형광 변화를 나타내는 사진으로 (a) 0~80% water-ACN(10% 간격), (b) 1~9% water-ACN (1% 간격), (c) 0.1~0.9% water-ACN (0.1% 간격)의 형광 변화를 각각 나타낸 것이다.

[0066] 도 3a는 상기 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~80% water-DMF 용매의 수분함량에 따른 형광을 측정한 그래프로 (a) 0~80% water-DMF(10% 간격), (b) 0~10% water-DMF (1% 간격), (c) 1491 nm/1632 nm의 비율변화를 각각 나타낸 것이다.

[0067] 도 3b는 상기 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~80% water-DMF 용매의 수분함량에 따른 형광 변화를 나타내는 사진으로 (a) 0~80% water-DMF(10% 간격), (b) 1~9% water-DMF (1% 간격), (c) 0.1~0.9% water-DMF (0.1% 간격)의 형광 변화를 각각 나타낸 것이다.

[0068] 도 4a는 상기 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~70% water-DMSO 매의 수분함량에 따른 형광을 측정한 그래프로 (a) 0~70% water-DMSO(10% 간격), (b) 0~10% water-DMSO (1% 간격), (c) 1491.5 nm/1637 nm의 비율변화를 각각 나타낸 것이다.

[0069] 도 4b는 상기 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~80% water-DMSO 용매의 수분함량에 따른 형광 변화를 나타내는 사진으로 (a) 0~80% water-DMF(10% 간격), (b) 1~9% water-DMSO (1% 간격), (c) 0.1~0.9% water-DMSO (0.1% 간격)의 형광 변화를 각각 나타낸 것이다.

[0070] 도 5는 상기 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~70% water-EtOH 용매의 수분함량에 따른 형광을 측정 한 그래프로서, (a) 0~70% water-EtOH (10% 간격), (b) 0~10% water-EtOH (1% 간격), (c) 1485.5 nm/1613 nm의 비율변화를 각각 나타낸 것이다.

[0071] 도 6은 상기 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~70% water-MeOH 용매의 수분함량에 따른 형광을 측정 한 그래프로서, (a) 0~70% water-MeOH (10% 간격), (b) 0~10% water-MeOH (1% 간격), (c) 1485.5 nm/1605 nm의 비율변화를 각각 나타낸 것이다.

[0072] 도 7은 상기 실시예 1에서 제조된 유기분자 1을 이용한 0~70% water-THF 용매의 수분함량에 따른 형광을 측정 한 그래프로서, (a) 0~70% water-THF (10% 간격), (b) 0~10% water-THF (1% 간격), (c) 1487.5 nm/1636 nm의 비율 변화를 각각 나타낸 것이다.

[0073] 상기 도 1 내지 7의 결과에 의하면, 7가지 유기용매에서 모두 물의 함량이 증가할수록 480 내지 490 nm 파장영역 부근의 세기(intensity)는 감소하고, 620 내지 630 nm 파장영역 부근의 세기가 증가하는 경향을 나타내었다. 특히, 상기 유기용매들 중 DMSO, DMF, ACN의 경우, 흡광 스펙트럼에서 물의 함량에 따라 보다 뚜렷한 파장 변화를 보이는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통해 변화하는 두 피크의 세기 변화로 유기용매 내 함유된 물의 양을 검출할 수 있음을 알 수 있었다.

[0074] 하기 표 1은 7가지 유기용매의 정량한계(Quantitation limit)의 최소 농도를 각각 나타낸 것이다.

표 1

Response	Solvent	Quantitation limit(%)
FL	DMSO	1
FL	DMF	0.05
FL	ACN(acrylonitrile)	0.05
FL	THF	0.1
FL	1,4-dioxane	0.1
FL	MeOH	1
FL	EtOH	0.05

[0076] 상기 표 1의 결과에 의하면, 상기 7가지 유기용매들은 각각 정량한계의 최소 농도가 달랐으며, 이 중에서 DMF, ACN 및 EtOH의 경우 정량한계의 최소 농도가 가장 낮은 것을 알 수 있었다.

[0077] 실험예 2: 유기용매 내 수분 검출용 형광 센서를 이용한 수분검출 분석

[0078] 5 mL의 유리 바이알에 4 mL의 총 부피의 0, 0.01%, 0.05%, 0.1% 내지 0.9%(0.1% 간격), 1 내지 10%(1% 간격)에 해당하는 물을 넣어주었다. 물이 첨가된 유리 바이알에 3.8 mL가 되도록 나머지 부피를 원하는 유기용매인 THF로 채워 시료를 제조하였다. 상기 실시예 1에서 제조된 200 μ M 농도의 수분 검출용 형광 프로브 유기분자 용액에서 0.2 mL를 분취하여 유리 바이알에 넣어주었다. 상기 시료 및 형광센서가 혼합된 유리 바이알은 빛을 차광하여 5분간 기다린 후, 제작된 디바이스를 이용하여 유리 바이알의 형광 사진을 측정하였다. 측정된 사진은 제작된 WATERSENSOR APP을 이용하여 R,G,B value를 분석하였다. 그 결과는 도 8 및 9에 나타내었다.

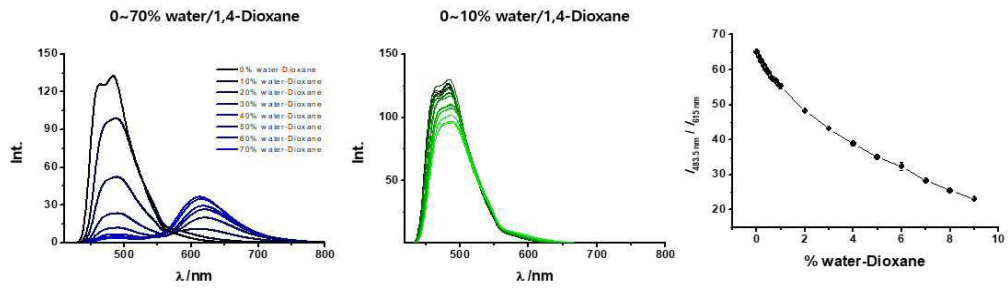
[0079] 도 8은 상기 실시예 1에서 제조된 형광 프로브 유기분자를 이용하여 THF 용매에 존재하는 1 내지 10%의 수분함량에 따른 형광신호 변화를 나타낸 그래프이다.

[0080] 도 9는 상기 실시예 1에서 제조된 형광 프로브 유기분자를 이용하여 THF 용매에 존재하는 0 내지 1%의 수분함량에 따른 형광신호 변화를 나타낸 그래프이다.

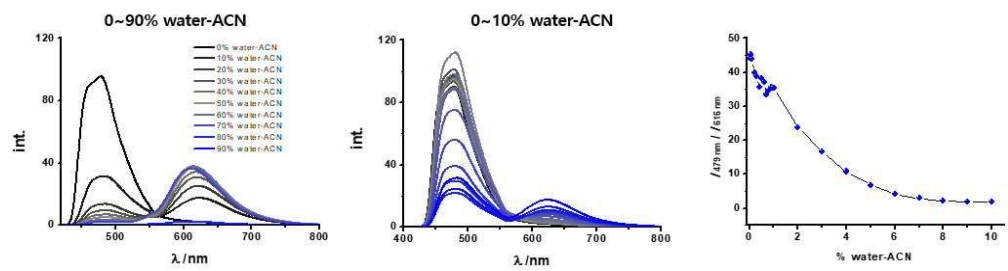
[0081] 상기 도 8 및 9의 결과에 의하면, 유기용매인 THF에 존재하는 수분 함량의 최소 농도가 0.01% 내지 10%까지 다양한 수분 농도에서 R, G 및 B의 형광신호를 나타내는 것을 확인하였다. 또한 상기 수분의 농도가 증가할수록 G+B/R의 형광신호 비율이 감소하였는데, 이는 수분의 농도가 증가함에 따라 형광의 색상이 파란색에서 빨간색으로 변화하기 때문임을 알 수 있었다.

도면

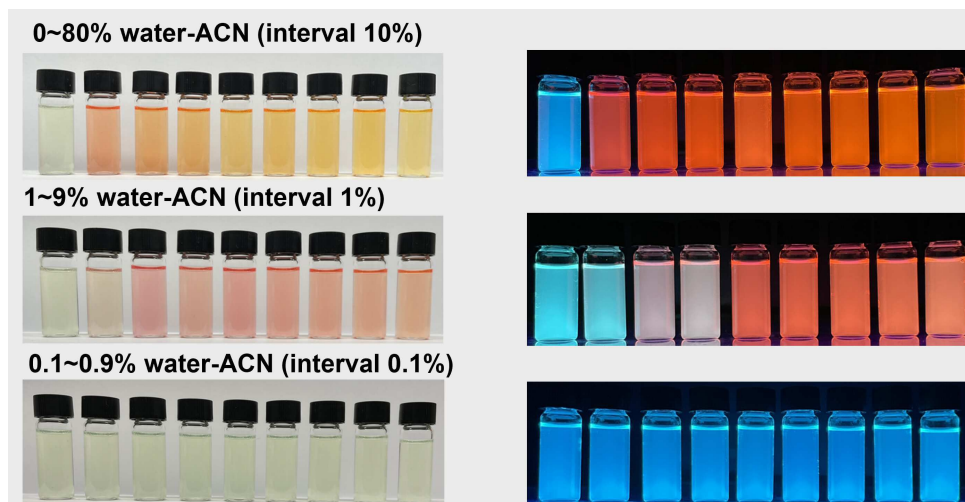
도면1



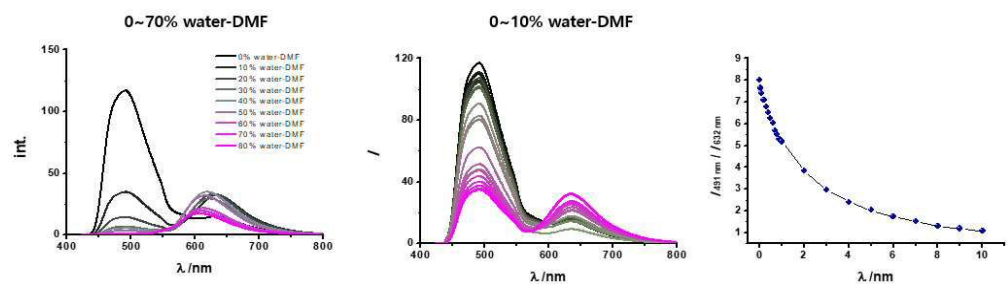
도면2a



도면2b

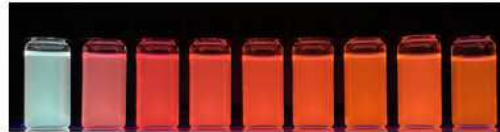


도면3a



도면3b

0~80% water-DMF (interval 10%)



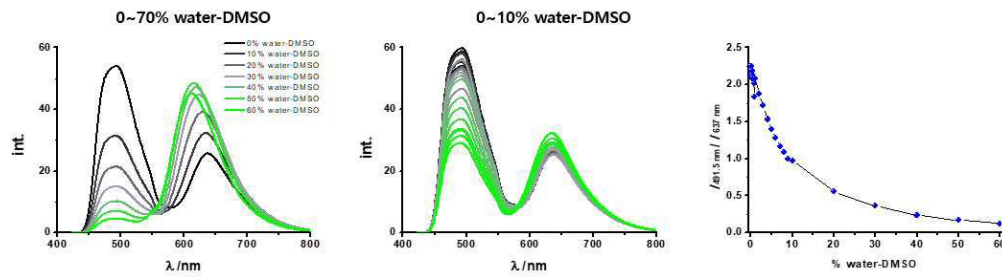
1~9% water-DMF (interval 1%)



0.1~0.9% water-DMF (interval 0.1%)



도면4a



도면4b

0~80% water-DMSO



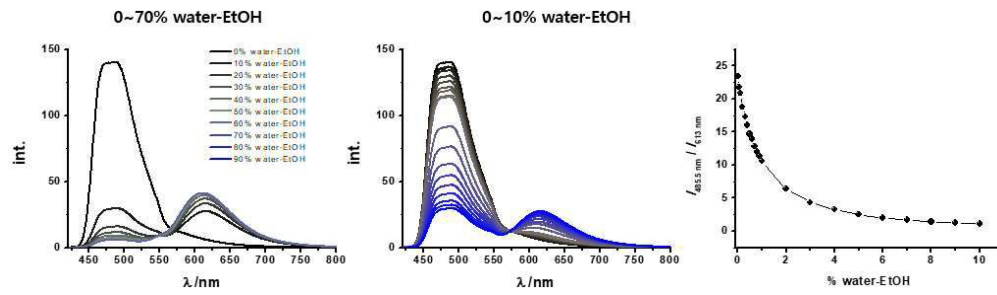
1~9% water-DMSO



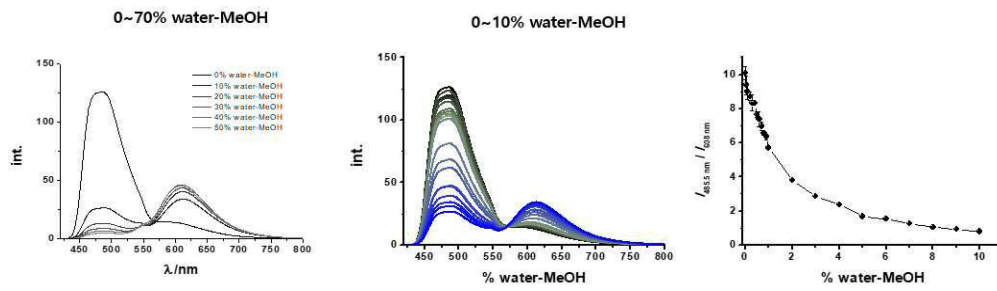
0.1~0.9% water-DMSO



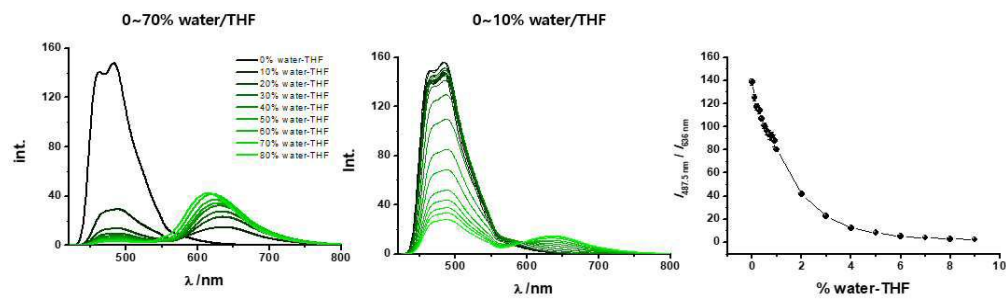
도면5



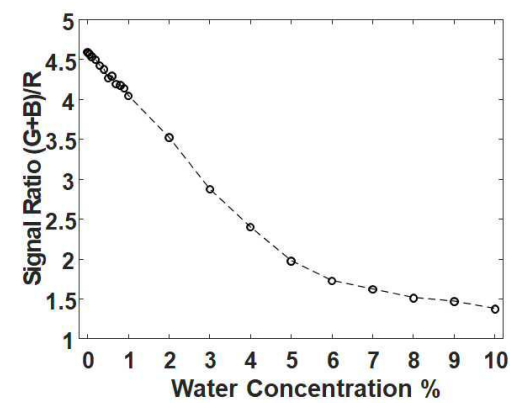
도면6



도면7



도면8



도면9

