



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년12월29일
(11) 등록번호 10-0934125
(24) 등록일자 2009년12월18일

(51) Int. Cl.
C08G 65/32 (2006.01) C08G 65/00 (2006.01)
C08G 65/325 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-0017952
(22) 출원일자 2008년02월27일
심사청구일자 2008년02월27일
(65) 공개번호 10-2009-0092614
(43) 공개일자 2009년09월01일
(56) 선행기술조사문헌
KR100798596 B1
W02004113443 A1

(73) 특허권자
포항공과대학교 산학협력단
경상북도 포항시 남구 효자동 산31 포항공과대학교내
(72) 발명자
이문호
경북 포항시 남구 지곡동 756 교수숙소
에프-1903호
김희수
경북 포항시 남구 지곡동 756 교수숙소
에프-1903호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
박상훈

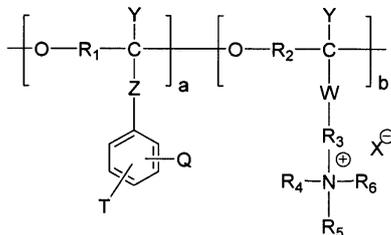
전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 변종진

(54) 브러쉬 고분자 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한화학센서 소자

(57) 요약

본 발명은 화학식 1로 표시되는 기능성 브러쉬 고분자 화합물, 이의 제조방법 및 이를 이용한 화학 센서 소자를 제공한다. 본 발명에 따른 기능성 브러쉬 고분자 화합물은 화학센서로 사용시 활성 성분과 친지질성 기능기의 침출이 일어나지 않고, 가소제의 첨가 없이도 용융 및 가공성이 우수하여 다양한 형태로 가공이 가능하며, 환경 및 생체 내의 화합물을 검출 및 분석하는 용도로서 이온 선택성 전극, 광센서 및 기체 센서 등의 화학 센서 소자에 유용하게 이용될 수 있다.



(I)

상기 식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고;

a 및 b는 폴리에테르 단위체의 함량(mol%)이며, 0 < a ≤ 100 이고, 0 ≤ b < 100이며, a + b = 100이고;

Y는 각각 H, 탄소수 1내지 20의 알킬기, -ZPh(Q,T) 또는 $-WR_3N^{\oplus}[R_4R_5R_6]X^{\ominus}$ 이고;

Q은 트라이플루오로아세틸기(trifluoroacetyl)이고;

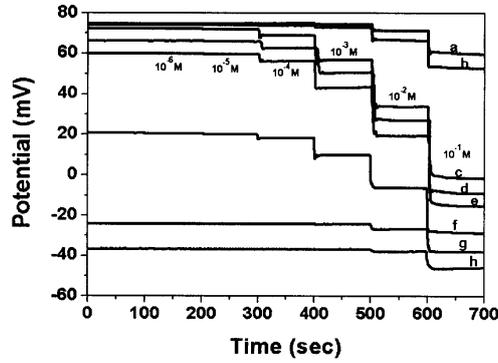
T는 H, -R*OH, -R*CHO, -R*COOH, -R*COOR, -R*NHCOR 또는 -R*CONHR이며, 여기서 R*은 수소, 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고;

X는 F, Cl, Br 또는 I이고;

Z, W는 -CH₂SROCO-, -CH₂SRCOO-, -CH₂SRO-, -CH₂SRNHCO-, -CH₂SROCO(CH₂)₂OCO-, -CH₂SRCO-, -CH₂SO₂ROCO-, -CH₂SO₂RCOO-, -CH₂SO₂RO-, -CH₂SO₂RNHCO-, -CH₂SO₂ROCO(CH₂)₂OCO-, -CH₂SO₂RCO-, -OCOROCO-, -OCORCOO-, -OCORO-, -OCORNHCO-, -OCOROCO(CH₂)₂OCO-, -OCORCO-, -COOROCO-, -COORCOO-, -COORO-, -COORNHCO-, -COOROCO(CH₂)₂OCO-, -COORCO-, -OROCO-, -ORCOO-, -ORO-, -ORNHCO-, -OROCO(CH₂)₂OCO-, -ORCO-, -NHROCO-, -NHRCOO-, -NHRO-, -NHRNHCO-, -NHROCO(CH₂)₂OCO-, -NHRCO-, -CH₂ROCO-, -CH₂RCOO-, -CH₂RO-, -CH₂RNHCO-, -CH₂ROCO(CH₂)₂OCO-,

-CH₂RCO-, -OC₆H₄ROCO-, -OC₆H₄RCOO-, -OC₆H₄R₀-, -OC₆H₄RNHCO-, -OC₆H₄ROCO(CH₂)₂OCO-, -OC₆H₄RCO-, -OC₆H₄COOROCO-, -OC₆H₄COORCOO-, -OC₆H₄COORO-, -OC₆H₄COORNHCO-, -OC₆H₄COOROCO(CH₂)₂OCO-, -OC₆H₄COORCO- 또는 -OC₆H₄CONHROCO-, -OC₆H₄CONHRCOO-, -OC₆H₄CONHRO-, -OC₆H₄CONHRNHCO-, -OC₆H₄CONHROCO(CH₂)₂OCO-, -OC₆H₄CONHRCO-로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 또는 방향족 유도체이며, 여기에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 선택된다. 상기 화학 센서 기능 브러쉬 고분자 화합물의 중량평균 분자량은 5,000 내지 5,000,000, 바람직하게는 5,000 내지 500,000이다.

대표도 - 도2



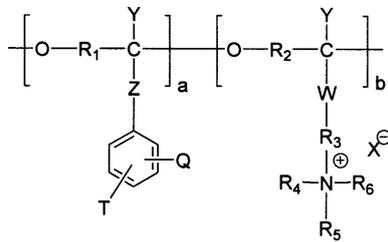
(72) 발명자
박삼대
 대구 달서구 이곡동 성서4 주공아파트 406동 1004호
김동민
 부산 동래구 낙민동 83-1 23/4 우성아파트 102동 1401호
변광수
 경북 경주시 외동읍 석계1리 123-3

김진철
 대구 수성구 범어2동 165-22
권원상
 충북 청주시 흥덕구 개신동 삼익2차아파트 205동 802호
최준만
 부산 동래구 사직2동 쌍용예가아파트 117동 1903호

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 (I)로 표시되는 브러쉬 고분자 화합물:



(I)

여기서, 상기 R1, R2, R3, R4, R5 및 R6은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고;

a 및 b는 폴리에테르 단위체의 함량(mol %)이며, 0 < a ≤ 100 이고, 0 ≤ b < 100이며, a + b = 100이고;

Y는 각각 H, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, -ZPh(Q,T) 또는 $-WR_3N^{\oplus}[R_4R_5R_6]X^{\ominus}$ 이고;

Q은 트라이플루오로아세틸기(trifluoroacetyl)이고;

T는 H, -R*OH, -R*CHO, -R*COOH, -R*COOR, -R*NHCOR 또는 -R*CONHR이며, R*은 수소, 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고;

X는 F, Cl, Br 또는 I이고;

Z, W는 -CH2SROCO-, -CH2SRCOO-, -CH2SRO-, -CH2SRNHCO-, -CH2SROCO(CH2)2OCO-, -CH2SRCO-, -CH2SO2ROCO-, -CH2SO2RCOO-, -CH2SO2RO-, -CH2SO2RNHCO-, -CH2SO2ROCO(CH2)2OCO-, -CH2SO2RCO-, -OCOROCO-, -OCORCOO-, -OCORO-, -OCORNHCO-, -OCOROCO(CH2)2OCO-, -OCORCO-, -COOROCO-, -COORCOO-, -COORO-, -COORNHCO-, -COOROCO(CH2)2OCO-, -COORCO-, -OROCO-, -ORCOO-, -ORO-, -ORNHCO-, -OROCO(CH2)2OCO-, -ORCO-, -NHROCO-, -NHRCOO-, -NHRO-, -NHRNHCO-, -NHROCO(CH2)2OCO-, -NHRCO-, -CH2ROCO-, -CH2RCOO-, -CH2RO-, -CH2RNHCO-, -CH2ROCO(CH2)2OCO-, -CH2RCO-, -OC6H4ROCO-, -OC6H4RCOO-, -OC6H4RO-, -OC6H4RNHCO-, -OC6H4ROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4RCO-, -OC6H4COOROCO-, -OC6H4COORCOO-, -OC6H4COORO-, -OC6H4COORNHCO-, -OC6H4COOROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4COORCO- 또는 -OC6H4CONHROCO-, -OC6H4CONHRCOO-, -OC6H4CONHRO-, -OC6H4CONHRNHCO-, -OC6H4CONHROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4CONHRCO-로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 또는 방향족 유도체이며, 여기에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 브러쉬 고분자 화합물의 중량평균 분자량은 5,000 내지 5,000,000인 브러쉬 고분자 화합물.

청구항 3

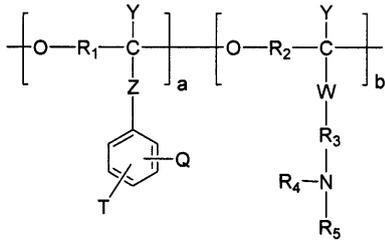
제1항에 있어서, 상기 브러쉬 고분자 화합물의 중량평균 분자량은 5,000 내지 500,000인 브러쉬 고분자 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 브러쉬 고분자 화합물은 폴리[옥시(4-(2,2,2-트리플루오로아세틸)벤조에이트)운데실티오메틸)에틸렌-렌-옥시((디도실메틸운데실석시내이트암모늄클로라이드)운데실티오메틸)에틸렌]인 브러쉬 고분자 화합물.

청구항 5

하기 화학식(IX)의 고분자 화합물



(IX)

여기서, 상기식에서, R1, R2, R3, R4, 및 R5 은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고;

a 및 b는 폴리에테르 단위체의 함량(mol %)이며, 0 < a ≤ 100 이고, 0 ≤ b < 100이며, a + b = 100이고;

Y는 각각 H, 탄소수 1내지 20의 알킬기, -ZPh(Q,T) 또는 $-WR_3N^{\oplus}[R_4R_5R_6]X^{\ominus}$ 이고;

Q은 트라이플루오로아세틸기(trifluoroacetyl)이고;

T는 H, -R*OH, -R*CHO, -R*COOH, -R*COOR, -R*NHCOR 또는 -R*CONHR이며, R*은 수소, 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고;

X는 F, Cl, Br 또는 I이고;

Z, W는 -CH2SROCO-, -CH2SRCOO-, -CH2SRO-, -CH2SRNHCO-, -CH2SROCO(CH2)2OCO-, -CH2SRCO-, -CH2SO2ROCO-, -CH2SO2RCCOO-, -CH2SO2RO-, -CH2SO2RNHCO-, -CH2SO2ROCO(CH2)2OCO-, -CH2SO2RCO-, -OCOROCO-, -OCORCCOO-, -OCORO-, -OCORNHCO-, -OCOROCO(CH2)2OCO-, -OCORCO-, -COOROCO-, -COORCCOO-, -COORO-, -COORNHCO-, -COOROCO(CH2)2OCO-, -COORCO-, -OROCO-, -ORCCOO-, -ORO-, -ORNHCO-, -OROCO(CH2)2OCO-, -ORCO-, -NHROCO-, -NHRCOO-, -NHRO-, -NHRNHCO-, -NHROCO(CH2)2OCO-, -NHRCO-, -CH2ROCO-, -CH2RCCOO-, -CH2RO-, -CH2RNHCO-, -CH2ROCO(CH2)2OCO-, -CH2RCO-, -OC6H4RCCOO-, -OC6H4RCOO-, -OC6H4RO-, -OC6H4RNHCO-, -OC6H4ROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4RCO-, -OC6H4COOROCO-, -OC6H4COORCCOO-, -OC6H4COORO-, -OC6H4COORNHCO-, -OC6H4COOROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4COORCO- 또는 -OC6H4CONHROCO-, -OC6H4CONHRCOO-, -OC6H4CONHRO-, -OC6H4CONHRNHCO-, -OC6H4CONHROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4CONHRCO-로 이루어진 군으로부터 선택되는 같거나 상이한 지방족 또는 방향족 유도체이며, 여기에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며;

하기 화학식(X)의 화합물



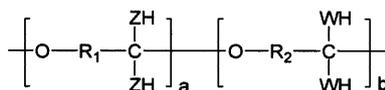
여기서 R6는 1-20 탄소수 알킬기이며, X는 할로젠족;

을 반응시켜 브러쉬 고분자를 제조하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 화학식(IX)의 고분자 화합물은

하기 화학식(VII)의 고분자 화합물을



(VII)

여기서, R1, R2 는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고;

a 및 b는 폴리에테르 단위체의 함량(mol %)이며, 0 < a ≤ 100 이고, 0 ≤ b < 100이며, a + b = 100이고;

Z, W는 -CH2SROCO-, -CH2SRCOO-, -CH2SRO-, -CH2SRNHCO-, -CH2SROCO(CH2)2OCO-, -CH2SRCO-, -CH2SO2ROCO-, -CH2SO2RCCOO-, -CH2SO2RO-, -CH2SO2RNHCO-, -CH2SO2ROCO(CH2)2OCO-, -CH2SO2RCO-, -OCOROCO-, -OCORCCOO-, -OCORO-, -OCORNHCO-, -OCOROCO(CH2)2OCO-, -OCORCO-, -COOROCO-, -COORCCOO-, -COORO-, -COORNHCO-, -COOROCO(CH2)2OCO-, -COORCO-, -OROCO-, -ORCCOO-, -ORO-, -ORNHCO-, -OROCO(CH2)2OCO-, -ORCO-, -NHROCO-, -NHRCOO-, -NHRO-, -NHRNHCO-, -NHROCO(CH2)2OCO-, -NHRCO-, -CH2ROCO-, -CH2RCCOO-, -CH2RO-, -CH2RNHCO-,

-CH₂ROCO(CH₂)₂CO-, -CH₂RCO-, -OC₆H₄ROCO-, -OC₆H₄RCOO-, -OC₆H₄RO-, -OC₆H₄RNHCO-, -OC₆H₄ROCO(CH₂)₂CO-,
 -, -OC₆H₄RCO-, -OC₆H₄COOROCO-, -OC₆H₄COORCOO-, -OC₆H₄COORO-, -OC₆H₄COORNHCO-, -OC₆H₄COOROCO(CH₂)₂CO-,
 -OC₆H₄COORCO- 또는 -OC₆H₄CONHROCO-, -OC₆H₄CONHRCOO-, -OC₆H₄CONHRO-, -OC₆H₄CONHRNHCO-,
 -OC₆H₄CONHROCO(CH₂)₂CO-, -OC₆H₄CONHRCO-로 이루어진 군으로부터 선택되는 같거나 상이한 지방족 또는 방향족 유도체이며, 여기에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며;

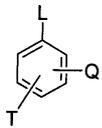
하기 화학식(IV)의 화합물



(IV)

여기서, 상기 R₃, R₄, R₅는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며, D는 -COOH, -OH, -NH₂ 또는 할로젠이며; 및

하기 화학식(VIII)의 화합물



(VIII)

여기서, Q은 트라이플루오로아세틸기(trifluoroacetyl)이고,

T는 H, -R*OH, -R*CHO, -R*COOH, -R*COOR, -R*NHCOR 또는 -R*CONHR이며, R*은 수소, 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고; 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며, L은 -COOH, -OH, -NH₂ 및 -OCOCH₂CH₂COOH;를

반응시켜 제조하는 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 화학식(IV)의 화합물은

하기 화학식(III)의 화합물을



(III)

여기서, R₄, R₅는 탄소수 1-20의 알킬기이며;

하기 화학식(III-1)의 화합물



여기서, D는 -COOH, -OH, -NH₂ 및 할로젠이고,

R₃는 탄소수 1-20의 알킬기이며,

X는 F, Cl, Br 또는 I;

를 반응시켜 제조되는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 포타슘카보네이트 존재하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제6항에 있어서, 상기 화학식(VII)의 고분자 화합물은 하기 화학식(V)의 고리형 에테르 화합물을



(V)

여기서, A는 H 및 -CH2X이고, X는 F, Cl, Br 또는 I;

개환중합하여 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 개환 중합반응은 용매를 사용하지 않거나 디클로로메탄, 클로로포름, 다이에틸에테르에서 선택되는 용매와 트라이페닐카베니움 헥사플루오로포스페이트, 트라이페닐카베니움 헥사클로로안티모니에이트 또는 알킬 알루미늄의 존재하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

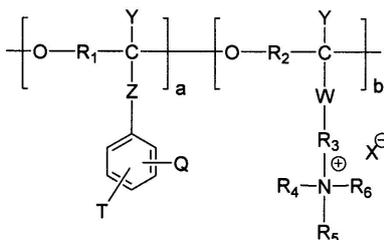
제 6 항에 있어서, 반응이 N-(3-다이메틸아미노프로필)-N-에틸카보디이미드 하이드로클로라이드와 N,N-다이메틸아미노피리딘의 존재하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 5 항에 있어서, 반응이 아이도메탄의 존재하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

하기 화학식 (I)로 표시되는 화학 센서 기능 브러쉬 고분자 화합물을 포함하는 센서막을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 화학센서 소자.



(I)

여기서, 상기 R1, R2, R3, R4, R5 및 R6은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고;

a 및 b는 폴리에테르 단위체의 함량(mol %)이며, 0 < a ≤ 100 이고, 0 ≤ b < 100이며, a + b = 100이고;

Y는 각각 H, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, -ZPh(Q,T) 또는 $-WR_3N^{\oplus}[R_4R_5R_6]X^{\ominus}$ 이고;

Q은 트라이플루오로아세틸기(trifluoroacetyl)이고;

T는 H, -R*OH, -R*CHO, -R*COOH, -R*COOR, -R*NHCOR 또는 -R*CONHR이며, R*은 수소, 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고;

X는 F, Cl, Br 또는 I이고;

Z, W는 -CH2SROCO-, -CH2SRCOO-, -CH2SRO-, -CH2SRNHCO-, -CH2SROCO(CH2)2OCO-, -CH2SRCO-, -CH2SO2ROCO-, -CH2SO2RCOO-, -CH2SO2RO-, -CH2SO2RNHCO-, -CH2SO2ROCO(CH2)2OCO-, -CH2SO2RCO-, -OCOROCO-, -OCORCOO-,

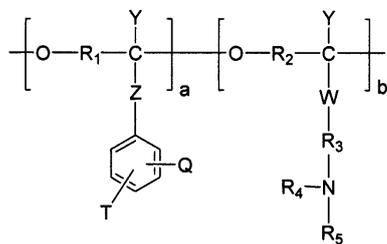
-OCORO-, -OCORNHCO-, -OCOROCO(CH₂)₂OCO-, -OCORCO-, -COOROCO-, -COORCOO-, -COORO-, -COORNHCO-, -COOROCO(CH₂)₂OCO-, -COORCO-, -OROCO-, -ORCOO-, -ORO-, -ORNHCO-, -OROCO(CH₂)₂OCO-, -ORCO-, -NHROCO-, -NHRCOO-, -NHRO-, -NHRNHCO-, -NHROCO(CH₂)₂OCO-, -NHRCO-, -CH₂ROCO-, -CH₂RCOO-, -CH₂RO-, -CH₂RNHCO-, -CH₂ROCO(CH₂)₂OCO-, -CH₂RCO-, -OC₆H₄ROCO-, -OC₆H₄RCOO-, -OC₆H₄RO-, -OC₆H₄RNHCO-, -OC₆H₄ROCO(CH₂)₂OCO-, -OC₆H₄RCO-, -OC₆H₄COOROCO-, -OC₆H₄COORCOO-, -OC₆H₄COORO-, -OC₆H₄COORNHCO-, -OC₆H₄COOROCO(CH₂)₂OCO-, -OC₆H₄COORCO- 또는 -OC₆H₄CONHROCO-, -OC₆H₄CONHRCOO-, -OC₆H₄CONHRO-, -OC₆H₄CONHRNHCO-, -OC₆H₄CONHROCO(CH₂)₂OCO-, -OC₆H₄CONHRCO-로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 또는 방향족 유도체이며, 여기에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 센서막은 이온선택성 막인 화학센서 소자.

청구항 17

하기 화학식(IX)의 기능성 브러쉬 고분자 전구체 화합물.



(IX)

여기서, 상기식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, 및 R₅ 은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고;

a 및 b는 폴리에테르 단위체의 함량(mol %)이며, 0 < a ≤ 100 이고, 0 ≤ b < 100이며, a + b = 100이고;

Y는 각각 H, 탄소수 1내지 20의 알킬기, -ZPh(Q,T) 또는 $-WR_3N^{\oplus}[R_4R_5R_6]X^{\ominus}$ 이고;

Q은 트라이플루오로아세틸기(trifluoroacetyl)이고;

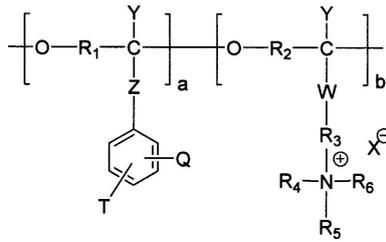
T는 H, -R*OH, -R*CHO, -R*COOH, -R*COOR, -R*NHCOR 또는 -R*CONHR이며, R*은 수소, 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고;

X는 F, Cl, Br 또는 I이고;

Z, W는 -CH₂SROCO-, -CH₂SRCOO-, -CH₂SRO-, -CH₂SRNHCO-, -CH₂SROCO(CH₂)₂OCO-, -CH₂SRCO-, -CH₂SO₂ROCO-, -CH₂SO₂RCOO-, -CH₂SO₂RO-, -CH₂SO₂RNHCO-, -CH₂SO₂ROCO(CH₂)₂OCO-, -CH₂SO₂RCO-, -OCOROCO-, -OCORCOO-, -OCORO-, -OCORNHCO-, -OCOROCO(CH₂)₂OCO-, -OCORCO-, -COOROCO-, -COORCOO-, -COORO-, -COORNHCO-, -COOROCO(CH₂)₂OCO-, -COORCO-, -OROCO-, -ORCOO-, -ORO-, -ORNHCO-, -OROCO(CH₂)₂OCO-, -ORCO-, -NHROCO-, -NHRCOO-, -NHRO-, -NHRNHCO-, -NHROCO(CH₂)₂OCO-, -NHRCO-, -CH₂ROCO-, -CH₂RCOO-, -CH₂RO-, -CH₂RNHCO-, -CH₂ROCO(CH₂)₂OCO-, -CH₂RCO-, -OC₆H₄ROCO-, -OC₆H₄RCOO-, -OC₆H₄RO-, -OC₆H₄RNHCO-, -OC₆H₄ROCO(CH₂)₂OCO-, -OC₆H₄RCO-, -OC₆H₄COOROCO-, -OC₆H₄COORCOO-, -OC₆H₄COORO-, -OC₆H₄COORNHCO-, -OC₆H₄COOROCO(CH₂)₂OCO-, -OC₆H₄COORCO- 또는 -OC₆H₄CONHROCO-, -OC₆H₄CONHRCOO-, -OC₆H₄CONHRO-, -OC₆H₄CONHRNHCO-, -OC₆H₄CONHROCO(CH₂)₂OCO-, -OC₆H₄CONHRCO-로 이루어진 군으로부터 선택되는 같거나 상이한 지방족 또는 방향족 유도체이며, 여기에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기.

청구항 18

하기 화학식(I)의 브러쉬 고분자를 포함하는 코팅제.



(I)

여기서, 상기 R1, R2, R3, R4, R5 및 R6은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고;

a 및 b는 폴리테르 단위체의 함량(mol %)이며, 0 < a ≤ 100 이고, 0 ≤ b < 100이며, a + b = 100이고;

Y는 각각 H, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, -ZPh(Q,T) 또는 $-WR_3N^{\oplus}[R_4R_5R_6]X^{\ominus}$ 이고;

Q은 트라이플루오로아세틸기(trifluoroacetyl)이고;

T는 H, -R*OH, -R*CHO, -R*COOH, -R*COOR, -R*NHCOR 또는 -R*CONHR이며, R*은 수소, 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고;

X는 F, Cl, Br 또는 I이고;

Z, W는 -CH2SROCO-, -CH2SRCOO-, -CH2SRO-, -CH2SRNHCO-, -CH2SROCO(CH2)2OCO-, -CH2SRCO-, -CH2SO2ROCO-, -CH2SO2RCOO-, -CH2SO2RO-, -CH2SO2RNHCO-, -CH2SO2ROCO(CH2)2OCO-, -CH2SO2RCO-, -OCOROCO-, -OCORCOO-, -OCORO-, -OCORNHCO-, -OCOROCO(CH2)2OCO-, -OCORCO-, -COOROCO-, -COORCOO-, -COORO-, -COORNHCO-, -COOROCO(CH2)2OCO-, -COORCO-, -OROCO-, -ORCOO-, -ORO-, -ORNHCO-, -OROCO(CH2)2OCO-, -ORCO-, -NHROCO-, -NHRCOO-, -NHRO-, -NHRNHCO-, -NHROCO(CH2)2OCO-, -NHRCO-, -CH2ROCO-, -CH2RCOO-, -CH2RO-, -CH2RNHCO-, -CH2ROCO(CH2)2OCO-, -CH2RCO-, -OC6H4ROCO-, -OC6H4RCOO-, -OC6H4RO-, -OC6H4RNHCO-, -OC6H4ROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4RCO-, -OC6H4COOROCO-, -OC6H4COORCOO-, -OC6H4COORO-, -OC6H4COORNHCO-, -OC6H4COOROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4COORCO- 또는 -OC6H4CONHROCO-, -OC6H4CONHRCOO-, -OC6H4CONHRO-, -OC6H4CONHRNHCO-, -OC6H4CONHROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4CONHRCO-로 이루어진 군으로부터 선택되는 지방족 또는 방향족 유도체이며, 여기에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기.

청구항 19

삭제

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 기능성 브러쉬 고분자 화합물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 화학 센서용 브러쉬 고분자 화합물 및 이의 제조 방법과 이를 이용한 화학센서에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 오랜 기간 동안 이온 선택성 전극 (ion selective electrode)에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔으며, 이와 함께 이온 운반 물질 (ion carrier)을 포함하는 다양한 이온 선택성 전극막 (ion selective electrode membran e)들이 제안되어 왔다.
- <3> 이온 선택성 전극막은 일반적으로 약 33%의 고분자 바인더 (polymer binder), 약 66%의 가소제 (plasticizer), 소량의 이온 운반체 (ionophore) 및 친지질성 첨가제 (lipophilic additive)로 구성되어 있다.
- <4> 이온 선택성 전극막에 사용되는 고분자 바인더 물질로는 대표적으로 폴리비닐클로라이드 (poly(vinyl chloride): PVC)가 많이 사용되고 있으며, 이 외에도 폴리우레탄, 폴리아크릴레이트, 실리콘 고무, 에폭시아크릴레이트, 폴리스티렌 등의 합성 고분자가 알려져 있다 (문헌[Bakker, E.; Buhlmann, P.; Pretch, E. Chem.

Rev. 1997, 97, 3083-3132]참조).

- <5> 그러나, 상기 고분자 바인더를 기본으로 하는 이들 이온 선택성 전극막에서는 이온 선택성 전극에 사용되는 활성 성분 (active component), 즉 이온 운반체, 친지질성 첨가제 및 가소제의 침출 (leaching) 등으로 인해 전극 성능 (electrode performance)이 저하되는 점이 문제가 되어 왔다.
- <6> 따라서, 친지질성 첨가제와 활성 성분의 침출이 일어나지 않을 뿐 아니라, 가공이 용이하고, 이온 선택성이 우수한 화학 센서 기능을 갖는 고분자 화합에 대한 요구가 계속되고 있다.

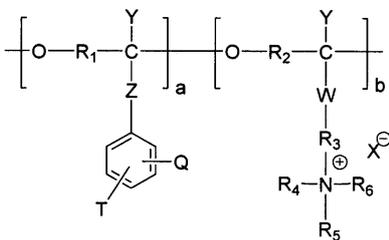
발명의 내용

해결 하고자하는 과제

- <7> 본 발명의 목적은 화학센서 기능성 브러쉬 고분자를 제공하는 것이다.
- <8> 본 발명의 목적은 친지질성 첨가제와 활성 성분의 침출이 일어나지 않을 뿐 아니라, 가공용 가소제가 필요 없으며, 또한 이온 선택성이 우수한 화학 센서 기능의 고분자 화합물을 제공하는 것이다.
- <9> 본 발명의 다른 목적은 친지질성 첨가제와 활성 성분의 침출이 일어나지 않을 뿐 아니라, 가공용 가소제가 필요 없으며, 또한 이온 선택성이 우수한 화학 센서 기능의 고분자 화합물을 제조 방법을 제공하는 것이다.
- <10> 본 발명의 또 다른 목적은 친지질성 첨가제와 활성 성분의 침출이 일어나지 않을 뿐 아니라, 가소제가 포함되지 않은 새로운 화학 센서를 제공하는 것이다.
- <11> 본 발명의 또 다른 목적은 이온을 기능성 브러쉬 고분자의 이온을 검출하는 용도를 제공하는 것이다.

과제 해결수단

- <12> 상기와 같은 목적을 달성하기 위해서, 본 발명의 기능성 브러쉬 고분자는 하기 화학식(I)로 표시되는 브러쉬 고분자로 이루어진다.



(I)

- <13> 상기식에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ 및 R₆은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고;
- <14> a 및 b는 폴리에테르 단위체의 함량(mol %)이며, 0<a≤100 이고, 0≤b<100이며, a+b = 100이고;
- <15> Y는 각각 H, 탄소수 1내지 20의 알킬기, -ZPh(Q,T) 또는 $-\text{WR}_3\text{N}^{\oplus}[\text{R}_4\text{R}_5\text{R}_6]\text{X}^{\ominus}$ 이고;
- <16> Q는 트라이플루오로아세틸기(trifluoroacetyl)이고;
- <17> T는 H, -R*OH, -R*CHO, -R*COOH, -R*COOR, -R*NHCOR 또는 -R*CONHR이며, R*은 수소, 탄소수 1 내지 50의 알킬기 이고;
- <18> X는 F, Cl, Br 또는 I이고;
- <19> Z, W는 -CH₂SROCO-, -CH₂SRCOO-, -CH₂SRO-, -CH₂SRNHCO-, -CH₂SROCO(CH₂)₂OCO-, -CH₂SRCO-, -CH₂SO₂ROCO-, -CH₂SO₂RCOO-, -CH₂SO₂RO-, -CH₂SO₂RNHCO-, -CH₂SO₂ROCO(CH₂)₂OCO-, -CH₂SO₂RCO-, -OCOROCO-, -OCORCOO-, -OCORO-, -OCORNHCO-, -OCOROCO(CH₂)₂OCO-, -OCORCO-, -COOROCO-, -COORCOO-, -COORO-, -COORNHCO-, -COOROCO(CH₂)₂OCO-, -COORCO-, -OROCO-, -ORCOO-, -ORO-, -ORNHCO-, -OROCO(CH₂)₂OCO-, -ORCO-, -NHROCO-, -NHRCOO-, -NHRO-, -NHRNHCO-, -NHROCO(CH₂)₂OCO-, -NHRCO-, -CH₂ROCO-, -CH₂RCOO-, -CH₂RO-, -CH₂RNHCO-,

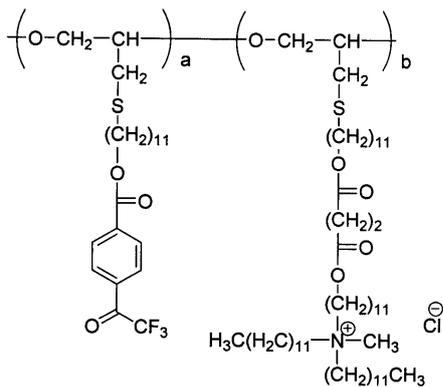
-CH₂ROCO(CH₂)₂OCO-, -CH₂RCO-, -OC₆H₄ROCO-, -OC₆H₄RCOO-, -OC₆H₄RO-, -OC₆H₄RNHCO-, -OC₆H₄ROCO(CH₂)₂OCO-,
 -OC₆H₄RCO-, -OC₆H₄COOROCO-, -OC₆H₄COORCOO-, -OC₆H₄COORO-, -OC₆H₄COORNHCO-, -OC₆H₄COOROCO(CH₂)₂OCO-,
 -OC₆H₄COORCO- 또는 -OC₆H₄CONHROCO-, -OC₆H₄CONHRCOO-, -OC₆H₄CONHRO-, -OC₆H₄CONHRNHCO-,
 -OC₆H₄CONHROCO(CH₂)₂OCO-, -OC₆H₄CONHRCO-로 이루어진 군으로부터 선택되는 같거나 상이한 지방족 또는 방향족
 유도체이며, 여기에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 선택된다.

<21> 본 발명에 있어서, 상기 기능성 브러쉬 고분자는 이론적으로 한정되지는 않지만, 본 발명에 따른 기능성 브러쉬 고분자 화합물은 폴리에테르를 주쇄로 하고, 트리플루오로아세토펜일기와 친지질성 기능을 말단기로 갖는 브러쉬를 포함하고 있어, 활성 성분과 친지질성 기능기의 침출이 일어나지 않고, 가소제가 첨가 없이도 용융 및 가용성이 우수하여 다양한 형태로 가공이 가능하며, 환경 및 생체 내의 화합물을 검출 및 분석하는 용도로서 이온 선택성 전극, 광센서 및 기체 센서 등의 화학 센서 소자에 유용하게 이용될 수 있다.

<22> 본 발명에 있어서, 상기 브러쉬 고분자 화합물의 중량평균 분자량은 5,000 내지 5,000,000, 바람직하게는 5,000 내지 500,000이다.

<23> 본 발명에 있어서, 상기 화학식 1의 기능성 브러쉬 고분자 화합물에서, 브러쉬 고분자 화합물 단위체의 함량 (mol%)을 나타내는 a는 10 내지 100, 바람직하게는 50 내지 100이다.

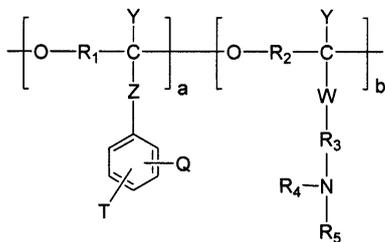
<24> 본 발명에 따른 화학식 1의 화학 센서 기능 브러쉬 고분자 화합물로서 대표적인 예로서 하기 화학식 2의 구조를 갖는 폴리[옥시(4-(2,2,2-트리플루오로아세틸)벤조에이트)운데실티오메틸]에틸렌-랜-옥시((디도실메틸운데실석시내이트암모늄클로라이드)운데실티오메틸)에틸렌]이 있다.(이하 Poly(TFBa-ran-DAb)라 약칭함)



(II)

<25> 여기서, a 및 b는 폴리에테르 단위체의 함량(mol %)이며, 0<a≤100 이고, 0≤b<100이며, a+b = 100이며, 바람직하게는 a 는 10 내지 100, 바람직하게는 50 내지 100이다.

<27> 본 발명은 일 측면에서, 하기 화학식(IX)의 고분자 화합물과



(IX)

<29> 여기서, R1, R2, R3, R4, 및 R5 은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고;

<30> a 및 b는 폴리에테르 단위체의 함량(mol %)이며, 0<a≤100 이고, 0≤b<100이며, a+b = 100이고;

<31> Y는 각각 H, 탄소수 1내지 20의 알킬기, -ZPh(Q,T) 또는 -WR₃N[⊕][R₄R₅R₆]X[⊖] 이고;

<32> Q은 트라이플루오로아세틸기(trifluoroacetyl)이고;

<33> T는 H, -R*OH, -R*CHO, -R*COOH, -R*COOR, -R*NHCOR 또는 -R*CONHR이며, R*은 수소, 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고;

<34> X는 F, Cl, Br 또는 I이고;

<35> Z, W는 -CH2SROCO-, -CH2SRCOO-, -CH2SRO-, -CH2SRNHCO-, -CH2SROCO(CH2)2OCO-, -CH2SRCO-, -CH2SO2ROCO-, -CH2SO2RCOO-, -CH2SO2RO-, -CH2SO2RNHCO-, -CH2SO2ROCO(CH2)2OCO-, -CH2SO2RCO-, -OCOROCO-, -OCORCOO-, -OCORO-, -OCORNHCO-, -OCOROCO(CH2)2OCO-, -OCORCO-, -COOROCO-, -COORCOO-, -COORO-, -COORNHCO-, -COOROCO(CH2)2OCO-, -COORCO-, -OROCO-, -ORCOO-, -ORO-, -ORNHCO-, -OROCO(CH2)2OCO-, -ORCO-, -NHROCO-, -NHRCOO-, -NHRO-, -NHRNHCO-, -NHROCO(CH2)2OCO-, -NHRCO-, -CH2ROCO-, -CH2RCOO-, -CH2RO-, -CH2RNHCO-, -CH2ROCO(CH2)2OCO-, -CH2RCO-, -OC6H4ROCO-, -OC6H4RCOO-, -OC6H4RO-, -OC6H4RNHCO-, -OC6H4ROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4RCO-, -OC6H4COOROCO-, -OC6H4COORCOO-, -OC6H4COORO-, -OC6H4COORNHCO-, -OC6H4COOROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4COORCO- 또는 -OC6H4CONHROCO-, -OC6H4CONHRCOO-, -OC6H4CONHRO-, -OC6H4CONHRNHCO-, -OC6H4CONHROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4CONHRCO-로 이루어진 군으로부터 선택되는 같거나 상이한 지방족 또는 방향족 유도체이며, 여기에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며;

<36> 하기 화학식(X)의 화합물

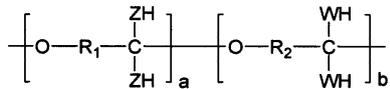


<37> 여기서 R₆는 1-20 탄소수 알킬기이며, X는 할로겐족;

<38> 을 상기 화학식(I)의 기능성 브러쉬 고분자를 제조하는 것으로 이루어진다.

<39> 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 화학식(IX)의 고분자 화합물은

<40> 하기 화학식(VII)의 폴리에테르 고분자 화합물을



<41> (VII)

<42> 여기서, R₁, R₂ 는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고;

<43> a 및 b는 폴리에테르 단위체의 함량(mol %)이며, 0<a≤100 이고, 0≤b<100이며, a+b = 100이고;

<44> Z, W는 -CH2SROCO-, -CH2SRCOO-, -CH2SRO-, -CH2SRNHCO-, -CH2SROCO(CH2)2OCO-, -CH2SRCO-, -CH2SO2ROCO-, -CH2SO2RCOO-, -CH2SO2RO-, -CH2SO2RNHCO-, -CH2SO2ROCO(CH2)2OCO-, -CH2SO2RCO-, -OCOROCO-, -OCORCOO-, -OCORO-, -OCORNHCO-, -OCOROCO(CH2)2OCO-, -OCORCO-, -COOROCO-, -COORCOO-, -COORO-, -COORNHCO-, -COOROCO(CH2)2OCO-, -COORCO-, -OROCO-, -ORCOO-, -ORO-, -ORNHCO-, -OROCO(CH2)2OCO-, -ORCO-, -NHROCO-, -NHRCOO-, -NHRO-, -NHRNHCO-, -NHROCO(CH2)2OCO-, -NHRCO-, -CH2ROCO-, -CH2RCOO-, -CH2RO-, -CH2RNHCO-, -CH2ROCO(CH2)2OCO-, -CH2RCO-, -OC6H4ROCO-, -OC6H4RCOO-, -OC6H4RO-, -OC6H4RNHCO-, -OC6H4ROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4RCO-, -OC6H4COOROCO-, -OC6H4COORCOO-, -OC6H4COORO-, -OC6H4COORNHCO-, -OC6H4COOROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4COORCO- 또는 -OC6H4CONHROCO-, -OC6H4CONHRCOO-, -OC6H4CONHRO-, -OC6H4CONHRNHCO-, -OC6H4CONHROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4CONHRCO-로 이루어진 군으로부터 선택되는 같거나 상이한 지방족 또는 방향족 유도체이며, 여기에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며;

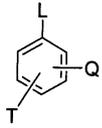
<45> 하기 화학식(IV)의 화합물과



<46> (IV)

<47> 여기서, 상기 R₃, R₄, R₅는 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며, D는 -COOH, -OH, -NH₂ 또는 할로겐이며; 그리고

<48> 하기 화학식(VIII)의 화합물



(VIII)

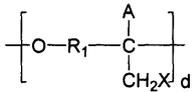
<50>

<51> 여기서, Q은 트라이플루오로아세틸기(trifluoroacetyl)이고,

<52> T는 H, -R*OH, -R*CHO, -R*COOH, -R*COOR, -R*NHCOR 또는 -R*CONHR이며, R*은 수소, 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고; 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이며, L은 -COOH, -OH, -NH₂ 및 -OCOCH₂CH₂COH;를 반응시켜 제조 될 수 있다.

<53> 본 발명의 실시예 있어서, 상기 화학식(VII)의 폴리에테르 고분자 화합물은

<54> 하기 화학식(VI)의 고분자 화합물을



(VI)

<55>

<56> 여기서, R1은 탄소수 1-20의 알킬기이며, A는 H 또는 -CH₂X이며, X는 F, Cl, Br, 또는 I이며,

<57> d는 반복 단위;

<58> 하기의 화학식(XI)의 화합물과 화학식(XII)의 화합물

<59> H-Z-H (XI)

<60> H-W-H (XII)

<61> 여기서 Z, W는 -CH₂SROCO-, -CH₂SRCOO-, -CH₂SRO-, -CH₂SRNHCO-, -CH₂SROCO(CH₂)₂OCO-, -CH₂SRCO-, -CH₂SO₂ROCO-, -CH₂SO₂RCOO-, -CH₂SO₂RO-, -CH₂SO₂RNHCO-, -CH₂SO₂ROCO(CH₂)₂OCO-, -CH₂SO₂RCO-, -OCOROCO-, -OCORCOO-, -OCORO-, -OCORNHCO-, -OCOROCO(CH₂)₂OCO-, -OCORCO-, -COOROCO-, -COORCOO-, -COORO-, -COORNHCO-, -COOROCO(CH₂)₂OCO-, -COORCO-, -OROCO-, -ORCOO-, -ORO-, -ORNHCO-, -OROCO(CH₂)₂OCO-, -ORCO-, -NHROCO-, -NHRCOO-, -NHRO-, -NHRNHCO-, -NHROCO(CH₂)₂OCO-, -NHRCO-, -CH₂ROCO-, -CH₂RCOO-, -CH₂RO-, -CH₂RNHCO-, -CH₂ROCO(CH₂)₂OCO-, -CH₂RCO-, -OC₆H₄ROCO-, -OC₆H₄RCOO-, -OC₆H₄RO-, -OC₆H₄RNHCO-, -OC₆H₄ROCO(CH₂)₂OCO-, -OC₆H₄RCO-, -OC₆H₄COOROCO-, -OC₆H₄COORCOO-, -OC₆H₄COORO-, -OC₆H₄COORNHCO-, -OC₆H₄COOROCO(CH₂)₂OCO-, -OC₆H₄COORCO- 또는 -OC₆H₄CONHROCO-, -OC₆H₄CONHRCOO-, -OC₆H₄CONHRO-, -OC₆H₄CONHRNHCO-, -OC₆H₄CONHROCO(CH₂)₂OCO-, -OC₆H₄CONHRCO-로 이루어진 군으로부터 선택되는 같거나 상이한 지방족 또는 방향족 유도체이며, 여기에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기;

<62> 을 반응시켜 알킬기 측쇄에 작용기를 도입하여 제조될 수 있다.

<63> 발명의 실시예 있어서, 상기 화학식(VI)의 폴리에테르 고분자는

<64> 하기 화학식 (V)의 고리형 에테르 화합물을



(V)

<65>

<66> 여기서, A는 H 또는 -CH₂X이며, X는 F, Cl, Br, 또는 I;

<67> 양이온 개시제 존재하에 양이온 개환 중합반응을 통하여 제조할 수 있다.

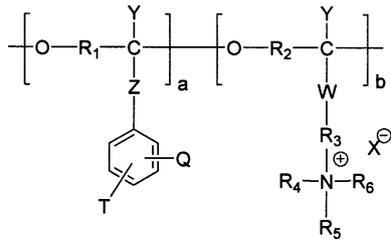
<68> 본 발명의 실시예 있어서, 상기 화학식(IV)의 친지질성 화합물 전구체는

<69> 하기 화학식 (III)의 화합물을



(III)

- <70>
- <71> 여기서, R4 및 R5는 탄소수 1-20의 알킬이며;
- <72> 하기 화학식(III-1)
- <73> DR_3X (III-1)
- <74> 여기서 D는 -COOH, -OH, -NH2 및 할로젠이고, X와 R3는 탄소수 1-20의 알킬;
- <75> 을 반응시켜 제조될 수 있다.
- <76> 본 발명의 바람직한 실시예 있어서, 상기 화학식(I)의 화학 센서 기능 브러쉬 고분자 화합물은
- <77> 1) 상기 화학식(III)의 화합물과 상기 화학식(III-1)의 반응으로 상기 화학식(IV)의 친지질성 기능기의 전구체를 만드는 단계;
- <78> 2) 상기 화학식(V)의 고리형 에테르 화합물을 양이온 개시제 존재하에 양이온 개환 중합반응을 통하여 상기 화학식(VI)의 폴리에테르 화합물을 제조하는 단계;
- <79> 3) 상기 화학식(VI)의 폴리에테르 화합물을 유기용매 중에서 상기 화학식(XI) 및 상기 화학식(XII)와 반응시켜 알킬기 측쇄에 작용기 도입하여 상기 화학식(VII)의 화합물을 제조하는 단계;
- <80> 4) 화학식(VII)의 화합물을 유기 용매 중에서 상기 화학식(IV)의 화합물 및 화학식(VIII)의 화합물과 반응시켜 상기 화학식(IX)를 제조하는 단계;
- <81> 5) 상기 화학식(IX)의 화합물을 유기 용매 중에서 상기 화학식(X)의 화합물과의 반응시키는 단계;를 포함할 수 있다.
- <82> 여기서, 상기 단계 1)은 알킬화(alkylation) 반응으로 친지질성 기능기의 전구체를 만드는 단계이며, 상기 단계 2)는 본 발명의 화학식(I)의 주쇄가 되는 화학식(VI)의 폴리에테르 화합물을 제조하는 단계로, 화학식(V)의 고리형 에테르 화합물을 용매를 사용하지 않거나 디클로로메탄, 클로로포름, 다이에틸에테르 등의 용매 중에서 트라이페닐카베니움 헥사플루오로포스페이트 또는 트라이페닐카베니움 헥사클로로안티모니에이트, 알킬 알루미늄 등의 양이온 개시제의 존재하에 양이온 개환 중합반응하는 단계이다.
- <83> 상기 단계 3)는 화학식(VI)의 폴리에테르 고분자 화합물을 유기 용매중에서 상기 화학식(XI) 및 상기 화학식(XII)와 반응시켜 브러쉬를 도입하여 상기 화학식(VII)의 화합물을 제조하는 단계이다. 사용되는 용매로는 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아마이드, 디에틸에테르, 디클로로메탄, 테트라하이드로퓨란 또는 그 혼합용액을 사용하는 것이 바람직하며, 이 단계에서의 반응은 -100 내지 100 °C의 온도 및 1 내지 5 atm의 압력에서 이루어지는 것이 좋다.
- <84> 상기 단계 4)는 상기 화학식(VI)의 화합물을 유기 용매 중에서 상기 화학식(IV)와 상기 화학식(VIII)의 화합물과 반응시켜, 4-트리플루오로아세트페닐기(이온운반체)와 친지질성 기능기의 전구체를 포함하는 브러쉬형 폴리에테르 고분자를 제조하는 단계이다. 이때 상기 화학식(IV)와 상기 화학식(VIII)의 사용 비를 조절하여 브러쉬형 폴리에테르의 측쇄에 원하는 함량의 기능기들을 도입할 수 있다. 사용되는 유기 용매로는 디클로로메탄, 디메틸아세트아마이드, 디메틸포름아미드 또는 그 혼합용액등이 바람직하다.
- <85> 상기 단계 5)는 화학식(IX)의 화합물을 유기 용매 중에서 R6X와 반응시켜 알킬화(alkylation)하는 반응으로 친지질성 기능기를 도입하는 단계이다. 사용되는 유기 용매로는 디클로로메탄, 클로로포름, 메탄올 또는 혼합용액등이 바람직하다.
- <86> 본 발명은 일 측면에서, 하기 화학식 1로 표시되는 기능성 브러쉬 고분자의 이온 감지의 용도로 이루어진다.



(I)

- <87>
- <88> 상기식에서, R1, R2, R3, R4, R5 및 R6은 독립적으로 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기이고;
- <89> a 및 b는 폴리에테르 단위체의 함량(mol %)이며, 0<a≤100 이고, 0≤b<100이며, a+b = 100이고;
- <90> Y는 각각 H, 탄소수 1내지 20의 알킬기, -ZPh(Q,T) 또는 $-WR_3N^{\oplus}[R_4R_5R_6]X^{\ominus}$ 이고;
- <91> Q은 트리플루오로아세틸기(trifluoroacetyl)이고;
- <92> T는 H, -R*OH, -R*CHO, -R*COOH, -R*COOR, -R*NHCOR 또는 -R*CONHR이며, R*은 수소, 탄소수 1 내지 50의 알킬기이고;
- <93> X는 F, Cl, Br 또는 I이고;
- <94> Z, W는 -CH2SROCO-, -CH2SRCOO-, -CH2SRO-, -CH2SRNHCO-, -CH2SROCO(CH2)2OCO-, -CH2SRCO-, -CH2SO2ROCO-, -CH2SO2RCOO-, -CH2SO2RO-, -CH2SO2RNHCO-, -CH2SO2ROCO(CH2)2OCO-, -CH2SO2RCO-, -OCOROCO-, -OCORCOO-, -OCORO-, -OCORNHCO-, -OCOROCO(CH2)2OCO-, -OCORCO-, -COOROCO-, -COORCOO-, -COORO-, -COORNHCO-, -COOROCO(CH2)2OCO-, -COORCO-, -OROCO-, -ORCOO-, -ORO-, -ORNHCO-, -OROCO(CH2)2OCO-, -ORCO-, -NHROCO-, -NHRCOO-, -NHRO-, -NHRNHCO-, -NHROCO(CH2)2OCO-, -NHRCO-, -CH2ROCO-, -CH2RCOO-, -CH2RO-, -CH2RNHCO-, -CH2ROCO(CH2)2OCO-, -CH2RCO-, -OC6H4ROCO-, -OC6H4RCOO-, -OC6H4RO-, -OC6H4RNHCO-, -OC6H4ROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4RCO-, -OC6H4COOROCO-, -OC6H4COORCOO-, -OC6H4COORO-, -OC6H4COORNHCO-, -OC6H4COOROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4COORCO- 또는 -OC6H4CONHROCO-, -OC6H4CONHRCOO-, -OC6H4CONHRO-, -OC6H4CONHRNHCO-, -OC6H4CONHROCO(CH2)2OCO-, -OC6H4CONHRCO-로 이루어진 군으로부터 선택되는 같거나 상이한 지방족 또는 방향족 유도체이며, 여기에서 R은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기로 선택된다.
- <95> 본 발명의 일 실시예에 있어서, 상기 이온 감지 기능은 이온 선택성 센서를 통해서 구현될 수 있으며, 보다 구체적으로는 이온 선택성 센서에 감지부에 코팅되는 센서막의 형태로 구현될 수 있다. 본 발명의 실시예에 있어서, 상기 이온에 대한 감응성은 이온운반체를 말단기로 갖는 브러쉬의 함량과 친지질성 기능기를 말단기로 갖는 브러쉬의 함량을 조절하여 조절할 수 있다.
- <96> 본 발명에 따른 화학식 1의 화학 센서 기능 브러쉬 고분자 화합물을 이용하여 코팅된(coated) 와이어 이온선택성 전극을 제조하는 공정은 당업계에 공지된 방법에 따라 수행할 수 있다.
- <97> 본 발명은 일 측면에서, 상기 화학식(I)의 폴리머를 가공하여 제조되는 다양한 형태의 성형물이나, 박막, 예를 들어 시트로부터 나노박막의 부재를 제공한다. 특히 가소제, 활성 성분 및 친지질성 기능기의 침출이 일어나지 않아 친환경적이다. 따라서 생체 내의 화합물 검출에 용이하며, blood test, 각종 음료수와 식수 및 환경 내의 화학물질 검지 및 분석에 활용할 수 있음을 특징으로 한다.

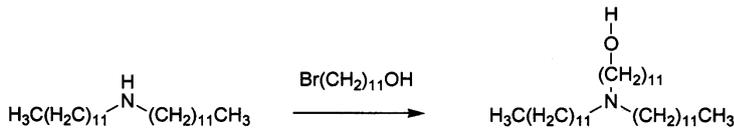
효 과

- <98> 본 발명에 의해, 트리플루오로아세토페닐기 및 친지질성 기능기를 포함하는 화학 센서 기능 브러쉬 고분자 화합물은 활성 성분과 친지질성 기능기의 침출이 일어나지 않고, 가소제가 첨가없이도 용융 및 가용성이 우수하여 다양한 형태로 가공이 가능하며, 환경 및 생체 내의 화합물을 검출 및 분석하는 용도로서 이온 선택성 전극, 광 센서 및 기체 센서 등의 화학 센서 소자에 유용하게 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <99> 이하, 본 발명을 하기 합성예와 실시예를 들어 설명하기로 하되, 본 발명이 하기 합성예와 실시예만 한정되는 것은 아니다.

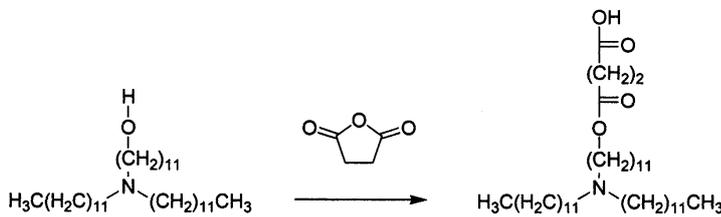
<100> <합성예 1>



<101>

<102> 질소 inlet이 장착된 250mL 3구 둥근 바닥 플라스크에 디도데실아민 2.5g (7.1mmol), 11-브로모-1-운데칸올 2.14g(8.52 mmol)과 포타슘카보네이트(K₂CO₃) 3.53g(25.56mmol)을 신속히 넣는다. 용매로 에틸아세테이트 150mL를 첨가하고 질소기류 하에서 90℃로 24시간 반응하였다. 반응물을 물과 에틸아세테이트로 추출한 다음 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 감압여과로 거른 후 감압증류로 농축한다. 두 번의 컬럼 크로마토그래피(클로로포름, 에틸아세테이트)로 분리 정제한다.(1.66g 수율 43%)

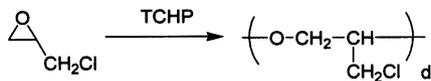
<103> <합성예 2>



<104>

<105> 합성예 1에서 얻은 전구체 1.66g(3.19mmol)를 디클로로메탄 60mL에 녹인 후 숙시니안하이드라이드 1.6g(15.59mmol)을 넣고 실온에서 12시간 교반 후 물과 디클로로메탄으로 추출한다. 유기층을 마그네슘설페이트로 건조하고 감압여과로 거른 후 감압증류로 농축하고 진공건조하여 화합물을 얻었다.(1.69g 수율 80%)

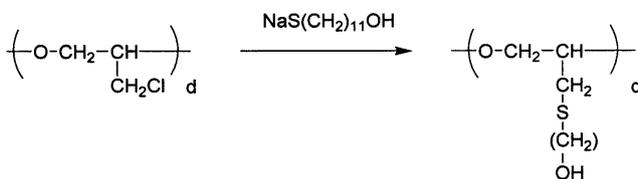
<106> <합성예 3>



<107>

<108> 100mL의 둥근바닥 플라스크에 40mL(512mmol)의 에피클로로히드린을 넣고 질소분위기 하에서 5° C로 냉각시켰다. 여기에 2.56mmol의 개시제를 디클로로메탄에 녹인 용액을 첨가한 후 상온에서 4일간 교반하였다. 이 반응물을 소량의 디클로로메탄에 녹인 후 메탄올에 재침전시켜 정제하고, 이를 40° C 진공 하에서 8시간 건조하여 폴리에피클로로히드린을 제조하였다.

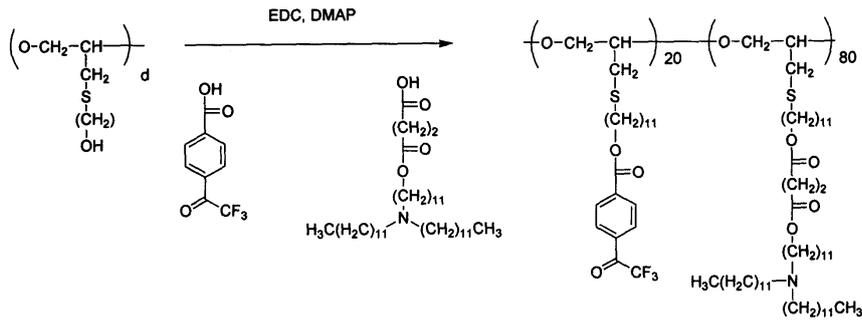
<109> <합성예 4>



<110>

<111> 합성예 3에서 얻은 폴리에피클로로히드린 화합물 500mg (5.4mmol)을 2mL의 디메틸아세트아마이드에 녹인 용액에, 11-하이드록시운데실싸이올레이트 1,382mg (5.4mmol)을 10mL의 DMAc에 녹인 용액을 첨가하였다. 이 혼합액을 상온에서 2 시간 교반한 후 클로로포름으로 추출하고 물로 씻어 용매를 제거한 후, 헥산에 침전시켰다. 이 침전물을 40℃ 진공 하에서 8 시간 건조하여 목적 화합물(1.34g, 수율 95%)을 얻었다.

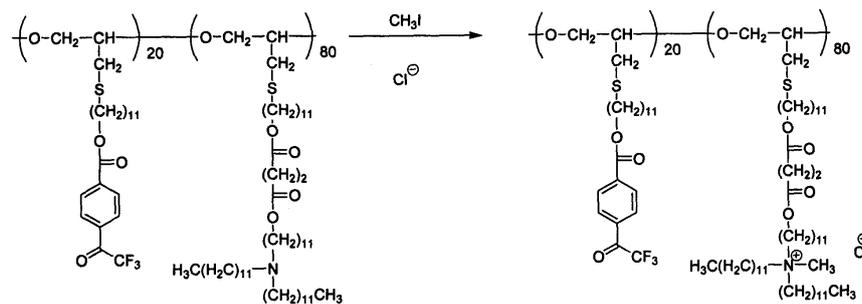
<112> <합성예 5>



<113>

<114> 합성예 4에서 얻은 화합물 400mg (1.54mmol), 4-트리플루오로벤조산 81mg(0.37mmol), 합성예 1에서 얻은 전구체 0.924g(1.48mmol), N-(3-다이메틸아미노프로필)-N-에틸카보디이미드 하이드로클로라이드 882mg 및 N,N-다이메틸아미노피리딘 282mg을 메틸렌클로라이드 40mL에 녹인 후 상온에서 24 시간 동안 교반하였다. 용액을 감압증류로 농축한 다음 컬럼 크로마토그래피(디클로로메탄:메탄올=7:3)로 분리 정제한다. (1010mg, 수율 90%)을 얻었다. ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ 8.23-8.14 (m, 0.4H), δ 4.41-4.36 (t, 0.3H), δ 4.09-4.03 (t, v4H), δ 3.73-3.64 (m, 5H), δ 2.70-2.51 (m, 15H), δ 1.61-1.25 (m, 81H) δ 0.9-0.85 (t, 6H);

<115> <합성예 6>



<116>

<117> 합성예 5에서 얻은 화합물 1010mg (1.27mmol)을 클로로포름과 메탄올의 혼합용액(클로로포름:메탄올=50:20) 70mL에 녹인다. 혼합용액에 아이도메탄 1mL를 천천히 적가하고 상온에서 12시간 교반한다. 반응 후 Cl⁻ 교환수지를 사용하여 이온을 교환하고 감압증류로 농축한 다음 진공 건조하여 최종 화합물을 얻었다.(Poly(TFB20-ran-DA80)) (1010mg, 수율 90%)을 얻었다. ¹H NMR (300MHz, CDCl₃) δ 8.23-8.14 (m, 0.4H), δ 4.41-4.36 (t, 0.3H), δ 4.09-4.03 (t, 4H), δ 3.73-3.33 (m, 8H), δ 2.97-2.91 (m, 3.7H), δ 2.70-2.51 (m, 7H), δ 1.61-1.59 (m, 81H), δ 0.9-0.85 (m, 6H); IR (막, cm⁻¹) = 2930, 1725, 1463, 1276, 1187, 732.

<118> <실시예 1> : 이온 선택성 센서의 제조

<119> 도 1에 도시한 바와 같은 구조의 이온 선택성 센서를 아래와 같이 제조하였다.

<120> 플라스틱 몸체로 둘러 쌓여 있는 은 전극의 표면을 0.1M FeCl₃ 용액으로 처리하여 Ag/AgCl 층을 만들어 주어서 Ag/AgCl 전극을 만들었다. 여기에 합성예 6에서 얻은 화합물을 THF에 5 wt%로 녹여서 만든 용액을 상기 제조된 Ag/AgCl 전극 위에 떨어뜨리고 진공상태에서 하루 동안 건조하여 탄산 이온선택성 막이 코팅된 고체 상태 이온 선택성 전극을 제작하였다.

<121> <실시예 2> : 이온 선택성 전극막의 탄산이온에 대한 감응도 시험

<122> 상기 실시예 1에서 만들어진 고체 상태 이온선택성 전극을 사용하여 탄산이온에 대한 감응성 여부를 조사하였다.

<123> 탄산이온선택성 막의 감응 곡선은 실시예 2에서 제작된 이온선택성막이 코팅된 고체 상태 이온선택성 전극과 의

부기준전극, 이중접촉(double junction) Ag/AgCl 전극(모델 90-02-00, Orion)을 16-채널 아날로그-투-디지털 컨버터(16-channel analog-to-digital converter)에 연결하여, 두 전극을 완충 용액(0.1 M Tris-HCl(pH 8.6))에 담근 후, 100초 마다 NaHCO₃의 농도를 10배씩 변화시켜 확인하였다. 도 2에서 알 수 있는 바와 같이, 이온운반체를 말단기로 갖는 브러쉬의 함량과 친지질성 기능기를 말단기로 갖는 브러쉬의 함량의 차이에 따라 탄산이온에 대한 반응의 차이가 있었다. 친지질성 기능기를 말단기로 가지는 브러쉬의 함량이 이온운반체를 말단기로 가지는 브러쉬의 함량에 비해 너무 작으면 탄산이온에 대한 반응이 작다가(a,b), 친지질성 기능기를 말단기로 가지는 브러쉬의 함량이 증가하면 탄산이온에 대한 반응이 점점 커지고 어느 특정 범위에서는 일정한 반응을 보여주었다(c,d,e). 하지만 친지질성 기능기를 말단기로 가지는 브러쉬의 함량이 이온운반체를 말단기로 가지는 브러쉬의 함량보다 많아질수록 점점 탄산이온에 대한 반응이 작아졌다(f,g,h). 따라서 탄산이온에 대한 반응이 좋은 경우의 c, d 및 e는 도 3에서 볼 수 있듯이 네른스트(Nernst) 기울기에 가까운 값을 가지고 있는 것을 볼 수 있다.

<124> <실시에 3> : 이온 선택성 전극막의 선택성 시험

<125> 탄산이온이 적정량 있는 상태에서 방해이온에 대한 반응을 측정하기 위해서 완충용액(0.1 M Tris-HCl(pH 8.6))에 NaHCO₃ 용액을 첨가하여 완충용액내의 NaHCO₃용액의 농도를 1mM로 맞추고 이용액을 기준용액으로 삼아서 방해이온을 시간에 따라 첨가하여 주었다. 도 4는 탄산 이온운반체에 대하여 가장 방해정도가 작은 염소이온에 대한 반응을 측정하기 위하여 위의 기준용액에 NaCl 용액을 첨가하여 얻은 검정곡선이다. 그리고 도 5는 탄산 이온운반체에 대하여 가장 방해정도가 큰 살리실레이트 이온에 대한 반응을 측정하기 위하여 위의 기준용액에 NaC₇H₅O₃ 용액을 첨가하여 얻은 검정곡선이다. 도 3의 탄산이온에 대한 검정곡선과는 다르게 친지질성 기능기를 말단기로 가지는 브러쉬의 함량이 많을 수록 방해이온에 대한 반응이 컸다. 기존의 PVC를 기반으로 하는 이온선택성 전극에 대한 실험에서도 이온선택성 막을 이루는 물질들의 양의 조화에 따라 다른 결과를 볼 수 있듯이, 본 실험의 결과에서도 이온운반체와 친지질성 기능기가 모두 브러쉬의 형태로 고분자의 말단기에 붙어 있는 고분자의 경우에도 각각의 브러쉬의 함량의 조절로 탄산이온에 대한 선택성, 방해이온에 대한 반응성의 차이를 볼 수 있었다. 본 실험의 결과 이온운반체와 친지질성 기능기가 붙은 브러쉬의 비율이 70:30 과 60:40 인, Poly(TFB70-ran-DA30) 과 Poly(TFB60-ran-DA40) 의 결과가 가장 좋았고 이 막을 이온선택성 막으로 가지는 고체 상태 이온선택성 전극의 경우 기존의 PVC를 기반으로 가는 전극과 비슷하거나 더 좋은 결과를 얻을 수 있었다.

도면의 간단한 설명

<126> 도 1은 본 실험에 사용된 이온 선택성 막이 코팅된 고체 상태 전극의 단면도이고, (1)은 플라스틱 전극 몸체, (2)는 구리 와이어, (3)은 은 층, (4)는 은/염화은 층, (5)는 이온선택성막이다.

<127> 도 2는 본 발명의 이온 선택성 전극막의 탄산이온에 대한 감응그래프로, (a), (b), (c), (d), (e), (f), (g) 그리고 (h)는 각각 poly(TFB90-ran-DA10), poly(TFB80-ran-DA20), poly(TFB70-ran-DA30), poly(TFB60-ran-DA40), poly(TFB50-ran-DA50), poly(TFB40-ran-DA60), poly(TFB30-ran-DA70), poly(TFB20-ran-DA80) 막의 탄산이온에 대한 감응그래프이다.

<128> 도 3은 본 발명의 이온 선택성막의 탄산이온에 대한 검정곡선을 나타낸 것이다.

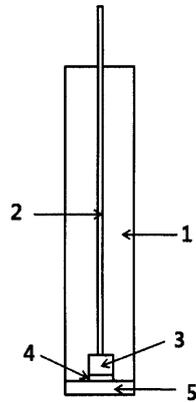
<129> 도 4는 탄산 이온 선택성막의 방해이온에 대한 검정곡선을 나타낸 것으로,

<130> 염화이온에 대한 검정곡선이고.

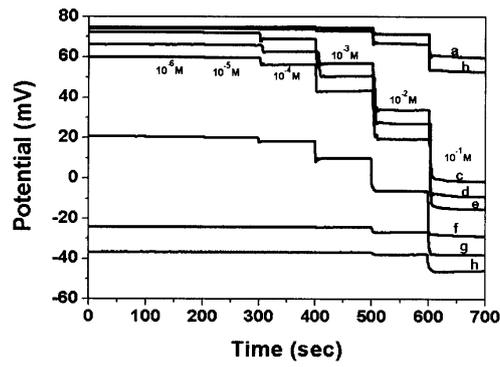
<131> 도 5는 탄산 이온 선택성막의 방해이온에 대한 검정곡선을 나타낸 것으로, 살리실레이트 이온에 대한 검정곡선이다.

도면

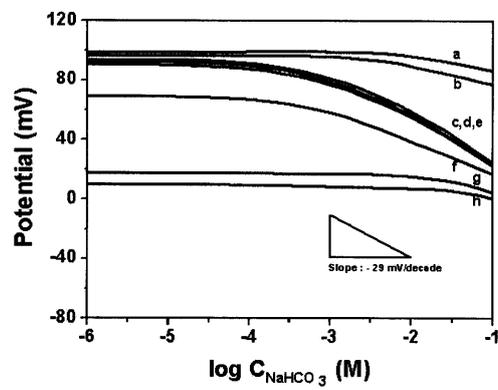
도면1



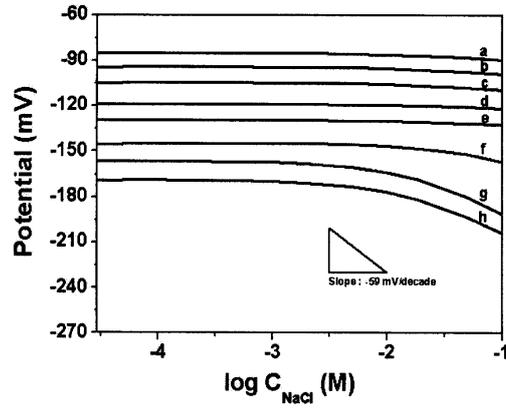
도면2



도면3



도면4



도면5

