

양이온 아크릴고분자에 결합된 로다민 화학센서 개발과 구리(II)이온의 선택적 검출

안성진* · 신상빈** · 조혁이** · 도정윤***†^{ORCID}

*부산대학교 화학소재학과, **부산대학교 화학교육과

(2018년 6월 22일 접수, 2018년 8월 2일 수정, 2018년 8월 16일 채택)

Development of Water-soluble Rhodamine and Cationic Polyacrylate-supported Chemosensor for Selective Cu(II) Sensing

Sungjin Ahn*, Sang Bin Shin**, Hyeok-yi Jo**, and Jung Yun Do***†^{ORCID}

*Chemical Materials, Pusan National University

**Department of Chemistry Education, Pusan National University, 2, Busandaehak-ro, 63beon-gil, Geumjeong-gu, Busan 46241, Korea

(Received June 22, 2018; Revised August 2, 2018; Accepted August 16, 2018)

초록: 금속의 선택적 검출을 위한 수용성 로다민 발색제와 수용성 고분자결합에 결합된 발색제를 개발하였다. 술포늄염을 포함하는 알킬케톤과 로다민의 하이드라자이드의 이민형성 반응으로 수용성 발색물질이 합성되었다. 알킬사슬에 황원자가 도입된 로다민 발색제는 구리(II)이온에 강한 선택성을 보였다. 알킬케톤으로 유도된 아크릴 단분자와 양이온 아크릴 단분자 methacrylateoethyl trimethylammonium chloride(AETMA)로부터 공중합 고분자를 합성하였고, 이에 로다민을 도입하여 로다민 결합 수용성 고분자를 제조하였다. 고분자의 점도측정을 통한 평균분자량은 6.5×10^4 g/mol이었으며 약 5 mol%의 로다민을 함유하였다. 고분자에 결합된 아마이드 작용기는 금속과 결합하는 성질 때문에 금속 발색제 로다민의 검출능력을 저하시킨다. 로다민결합 고분자의 구리(II)이온에 대한 높은 선택성을 흡수분광분석을 통해 관찰하였다. 구리(II)이온 검출에서 흡광도는 10일 이상 동안 지속적으로 상승하는 특성을 보였다. 로다민 유도체의 수에 대한 약한 감응특성은 고분자 결합을 통해서 부분적으로 향상되었다.

Abstract: Water-soluble rhodamine and polymeric chemosensors were developed for copper detection. A new rhodamine derivative was synthesized through imine formation of rhodamine-hydrazide and a ketone carrying sulfonium salt, and a sulfide linkage for selective Cu^{2+} sensing in water. A copolymer of a ketone-acrylate with methacrylateoethyl trimethylammonium chloride was synthesized, which was treated with rhodamine-hydrazide to generate a polymeric sensor. The viscosity average molecular weight of the polymer was 6.5×10^4 g/mol. The polymer has a rhodamine content of ca. 5 mol% through ^1H NMR analysis. Amide bonds caused to decrease the metal sensitivity of the rhodamine sensor because they are capable of absorbing metal ions. The Cu^{2+} sensing of the polymeric rhodamine sensor was examined with light absorption intensity at 560 nm. The slow Cu^{2+} binding of the polymeric sensor was observed over 10 days. Additionally, Hg^{2+} sensing activity of the polymer sensor was enhanced compared to the rhodamine sensor.

Keywords: chemosensor, water-soluble rhodamine, cationic polyacrylate, metal sensing.

서 론

미량의 금속이온을 검출하기 위한 고감도의 화학센서로 활발히 연구진행 중인 물질로는 쿠마린,^{1,2} 플루오레세인,³ 나프탈렌,⁴ 안트라센,⁵ 퀴놀린⁶ 및 로다민⁷⁻¹⁰ 유도체 등이 있다. 로다민의 경우 분자의 명확한 구조로부터 감응 메커니즘이 대

부분 밝혀져 있고, 뚜렷한 색상변화와 강한 발광특성, 그리고 구조변화를 통한 금속의 선택성 조절이 용이하다. 특히, 스피로-락탐의 안정된 구조의 로다민 유도체에 대한 연구는 매우 활발하게 진행되고 있으며 저농도의 금속에도 강한 형광을 보이는 많은 유도체가 개발되었다.^{11,12} 이 유도체들의 공통된 특징은, 특정 금속에 배위결합을 할 수 있는 리간드를 락탐 작용기 주위에 도입하여 강한 배위결합을 유도하는 구조를 갖고 있다. 도입된 리간드와 결합된 로다민 유도체는 중성의 유기분자로 물에 대한 용해도가 낮은 단점이 있다. 이러한 이유로 검출특성은 주로 극성 유기용매나 물 혹은 알코올과 혼

†To whom correspondence should be addressed.
jydo@pusan.ac.kr, ORCID[®]0000-0003-4348-727X
©2018 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

합된 유기용매를 사용하여 측정된 결과가 보고되고 있다. 본 연구에서는 이러한 로다민의 낮은 수용성 문제를 극복하고 검출물질로서 활용성을 높이기 위해 수용성 고분자에 로다민을 결합시키고자 한다.

수용성 고분자는 아크릴아마이드를 기본 단위체로 양이온 또는 음이온 단위체와 공중합된 이온성 고분자,¹³ 고흡수성 고분자로 잘 알려진 폴리아크릴산염¹⁴ 등이 있으며 폴리비닐 알콜, 폴리비닐피롤리돈과 같은 중성고분자 등 많은 종류의 고분자가 개발되어 에너지, 의약, 보건 및 산업적으로도 널리 사용되고 있다.¹⁵ 고분자 결합된 로다민에 대한 기존연구는 비닐피롤리돈, 아크릴아마이드, 무수말레산, 히드록시에틸아크릴레이트 등의 라디칼 중합반응에 소량의 로다민아크릴 단분자를 첨가하여 합성되었다.¹⁴ 그러나 로다민 유도체의 열적 안정성 및 미량의 금속에 대한 민감성 등으로 라디칼 반응을 억제하는 작용을 보임으로써 단순 라디칼 공중합체 합성법의 한계를 보였다. 이를 극복하고자 공중합된 고분자에 부분적으로 로다민을 도입하는 새로운 합성방법을 개발하고 이로부터 얻어진 로다민결합 고분자의 금속 선택성 연구를 진행하고자 하였다.

실 험

시약 및 화학구조 분석. 본 실험에 사용된 모든 시약은 Sigma Aldrich Chemical 사의 시약으로 별도의 정제 과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다. 반응은 silica gel plate(Merk 5715)를 사용한 thin layer chromatography로 추적하였으며 자외선 램프 및 p-anisaldehyde를 포함하는 발현용액에 의한 발색으로 확인하였다. 혼합물의 분리와 정제는 실리카겔(Merck, 250-430)을 이용한 관 크로마토그래피로 진행하였다. 합성된 시료의 화학구조 해석은 VARIAN 사의 Mercury 300 MHz NMR을 사용하였으며, CDCl₃와 CD₃OD를 용매 겸 내부 기준 물질로 사용하여 측정하였다. UV-Vis 스펙트럼은 Jasco V-570 UV-Vis spectrometer를 사용하여 측정하였다.

Sodium Alkylsulfonate (1) 합성. Sodium 3-mercapto-1-propanesulfonate(80%, 2.23 g, 10.0 mmol)를 50 mL의 플라스크에 넣고 에탄올(20 mL)을 첨가한 후 KOH(0.56 g, 10.0 mmol)를 넣어 상온에서 10분간 교반하여 완전히 녹였다. 이 용액에 클로로아세트(95%, 1.26 mL, 15.0 mmol)을 첨가하여 12 시간 교반하였다. 반응용액에 무수 MgSO₄를 넣은 후 액체를 걸러내고 진공회전 증발기에서 저분자량의 액체를 모두 제거하였다. 농축된 혼합물을 실리카겔 크로마토그래피(MeOH/EA, 1/2)로 생성물을 분리 정제하였다. (86%) ¹H NMR (300 MHz, D₂O, ppm): δ 3.40 (s, 2 H), 2.79 (t, 2 H), 2.48 (t, 2 H), 2.14 (s, 3 H), 1.75 (m, 2 H). ¹³C NMR (D₂O, ppm): δ 210.0, 49.4, 41.4, 30.0, 27.8, 23.6.

Dye (2) 합성. Rhodamine-hydrazide는 기존의 합성 방법

과 같이,¹⁶ rhodamine b와 hydrazine을 녹인 에탄올용액을 환류하여 합성하였고 물에서 재결정하였다. 합성된 sodium alkylsulfate (1) (1.03 g, 6.00 mmol)와 rhodamine-hydrazide (2.74 g, 6.00 mmol)을 에탄올 12 mL에 녹이고 12시간 동안 환류시켰다. 용액을 진공회전 증발기로 농축시킨 후 실리카겔 크로마토그래피(MeOH/EA=1/10, R_f=0.3)를 통해 물질 2 (1.61 g, 40%)를 얻었다.

¹H NMR (300 MHz, CD₃OD, ppm): δ 7.75 (m, 1 H), 7.42 (m, 2 H), 6.85 (m, 1 H), 6.50 (m, 4 H), 6.20 (m, 2 H), 3.35 (m, 8 H), 3.05 (s, 2 H), 2.75 (m, 2 H), 2.04 (m, 2 H), 1.75 (m, 5 H), 1.00 (m, 12 H). ¹³C NMR (CD₃OD, ppm): δ 175.8, 162.1, 154.9, 152.9, 150.0, 134.0, 131.8, 129.7, 129.6, 125.2, 123.6, 109.3, 106.6, 99.2, 68.4, 51.5, 45.5, 38.0, 29.5, 25.1, 18.6, 12.9. LC-MS, m/z: 673.2491 [M+H].

알코올 (3) 합성. Chloroacetone(95%, 2.0 mL, 24.0 mmol)과 2-mercaptoethanol(98%, 1.44 mL, 20.0 mmol)을 dichloromethane(MC, 60 mL)에 녹이고 triethylamine(3.35 mL, 24.0 mmol)을 넣어 20 °C에서 1시간 교반하였다. 이 용액을 MC

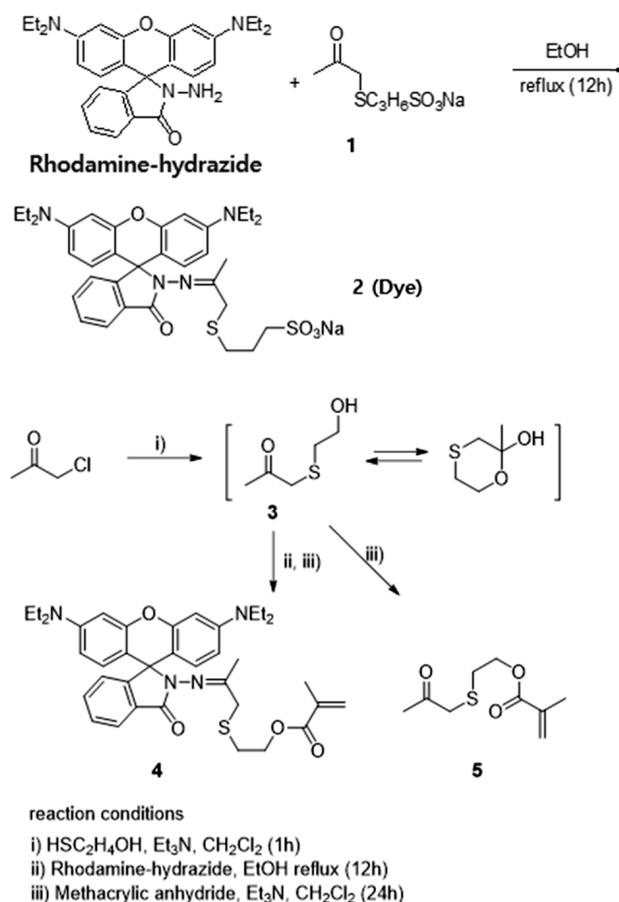


Figure 1. Synthesis of dye and acrylate monomers.

(40 mL)로 묶힌 후 물과 소금물로 연속하여 씻고 무수황산나트륨을 넣어 수분을 제거하였다. 용액을 감압 농축한 뒤 별도의 정제과정 없이 사용하였다(1차 알코올과 고리형 3차 알코올의 1/1 혼합물). ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 4.75 (br, 0.5 H), 4.17 (m, 0.5 H), 3.81 (d, 0.5 H), 3.75 (t, 1 H), 3.45 (br, 0.5 H), 3.30 (s, 1 H), 2.95 (d, 0.5 H), 2.79 (m, 0.5 H), 2.70 (t, 1 H), 2.50 (d, 0.5 H), 2.27 (s, 1.5 H), 1.49 (s, 1.5 H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , ppm): δ 204.3, 90.5, 60.9, 60.3, 41.4, 36.6, 34.5, 27.6, 27.4, 25.6.

Dye Acrylate (4) 합성. 혼합물로 존재하는 알코올 (3) (0.66 g, 5.0 mmol)과 rhodamine-hydrazide(2.28 g, 5.0 mmol)를 에탄올(15 mL)에 녹여 12시간 환류조건에서 교반하였다. 반응용액을 감압 농축하고 EA로 묶힌 후 물로 씻었다. 유기층을 무수황산나트륨으로 건조한 후 다시 농축하였다. 생성물을 무수 MC(15 mL)에 녹인 후 methacrylic anhydride(94%, 0.95 mL, 6.0 mmol)와 triethylamine(0.84 mL, 6.0 mmol)을 넣어 20 °C에서 24시간 교반하였다. 이 용액을 MC(35 mL)로 묶힌 후 물과 소금물로 연속하여 씻고 무수황산나트륨을 넣어 건조하였다. 유기용액을 감압 농축한 뒤 실리카겔 크로마토그래피(EA/Hex=1/2, R_f =0.5)로 정제하여 60% 수율로 아크릴레이트 4를 제조하였다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.92 (s, 1 H), 7.48 (s, 2 H), 7.15 (s, 1 H), 6.52 (d, 2 H), 6.32 (s, 2 H), 6.27 (d, 2 H), 6.07 (s, 1 H), 5.48 (s, 1 H), 4.11 (t, 2 H), 3.33 (m, 8 H), 3.23 (s, 2 H), 2.28 (t, 2 H), 1.98 (s, 3 H), 1.90 (s, 3 H), 1.15 (s, 12 H). ^{13}C NMR (75.4 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 170.7, 170.5, 166.7, 160.0, 153.1, 151.3, 148.2, 135.5, 132.0, 130.3, 128.1, 127.8, 125.4, 135.5, 122.4, 107.4, 105.5, 97.3, 66.0, 63.1, 59.9, 43.9, 37.3, 27.2, 20.6, 17.9, 13.8, 12.2. LC-MS, m/z: 641.3158 [M+H]

Acrylate (5) 합성. 혼합물로 존재하는 알코올 (3) (0.66 g, 5.0 mmol)을 무수 MC(15 mL)에 녹인 후 methacrylic anhydride (94%, 0.95 mL, 6.0 mmol)와 triethylamine(0.84 mL, 6.0 mmol)을 넣어 20 °C에서 24시간 교반하였다. 이 용액을 MC(35 mL)로 묶힌 후 물과 소금물로 연속하여 씻고 무수황산나트륨을 넣어 건조하였다. 유기용액을 감압 농축한 뒤 실리카겔 크로마토그래피(EA/Hex=1/4, R_f =0.3)로 정제하여 68% 수율로 아크릴레이트 5를 제조하였다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 6.13 (s, 1 H), 5.60 (s, 1 H), 4.30 (t, 2 H), 3.32 (s, 2 H), 2.80 (t, 2 H), 2.31 (s, 3 H), 1.95 (s, 3 H). ^{13}C NMR (75.4 MHz, CDCl_3 , ppm): δ 203.2, 166.7, 135.7, 125.7, 67.6, 62.6, 41.4, 30.1, 27.6, 25.3, 18.0.

공중합 고분자(Polymer-A, Polymer-B) 제조. APTMA (3-acrylamidopropyl trimethyl ammonium chloride) (75% 수용액, 2.48 mL, 10.0 mmol)와 AM(acrylamide) (1.42 g, 20.0 mmol)을 두 플라스크(50 mL)에 넣고 질소조건으로 만든다.

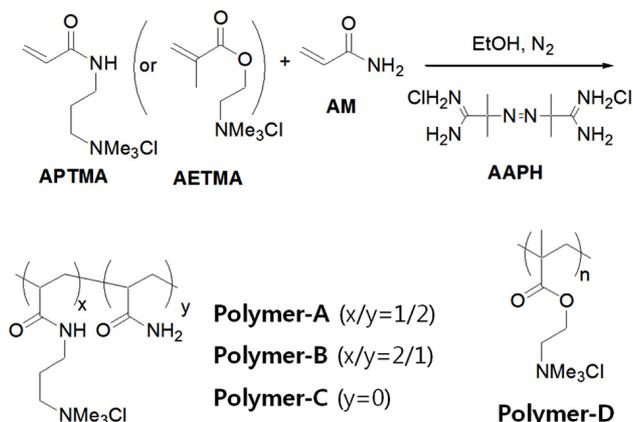


Figure 2. Synthesis of water-soluble homo and copolymers using cationic acrylate monomers.

14 mL의 에탄올에 녹인 AAPH(2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride) (82 mg, 0.30 mmol) 용액을 주사기를 이용하여 첨가한다. 반응물 용액에 질소를 30분간 흘려 용존 산소를 제거하고 65 °C에서 8시간 동안 교반하여 고분자 반응을 완전히 진행한다. 혼합용액을 진공회전 증발기로 농축시킨 후 에탄올과 ethyl ether를 이용하여 고체를 석출시키고 진공오븐에서(50 °C) 2시간 건조시켜 Polymer-A(95%)를 얻는다. 유사하게, APTMA(4.96 mL, 20.0 mmol)와 AM(0.71 g, 10.0 mmol)으로 공중합 반응시켜 Polymer-B(98%)를 얻는다.

호모폴리머 합성(Polymer-C, Polymer-D). 단분자 APTMA를 에탄올(20 wt%)에 녹인 후 AAPH(1 mol%)를 넣고 30분간 질소를 흘려 용존 산소를 제거한다. 65 °C에서 8시간 동안 교반한 후 진공회전 증발기를 사용한 에탄올을 제거하여 Polymer-C를 얻는다. 유사하게 단분자 AETMA(80% 수용액)를 사용하여 Polymer-D를 얻는다. 두 고분자는 별도의 정제과정 없이 바로 사용하였다.

Polymer-C: ^1H NMR (300 MHz, D_2O , ppm): δ 8.25 (br, 1 H), 3.31 (br, 2 H), 3.22 (br, 2 H), 3.11 (s, 9 H), 2.22 – 1.95 (br, 3 H), 1.75 – 1.22 (br, 2 H).

Polymer-D: ^1H NMR (300 MHz, D_2O , ppm): δ 4.38 (br, 2 H), 3.75 (br, 2 H), 3.22 (s, 9 H), 2.20 – 1.75 (br, 2 H), 1.30 – 0.81 (br, 3 H).

Polymer-E 합성. 단분자 methacryloxyethyl trimethylammonium chloride(AETMA, 3.76 mL, 16.0 mmol)와 아크릴 단분자 5(0.81 g, 4.0 mmol)를 16 mL의 에탄올에 녹이고 AAPH(54 mg)를 넣은 후 30분간 질소를 흘려 용존 산소를 제거한다. 65 °C에서 8시간 동안 교반하여 고분자 반응을 완전히 진행하고 진공회전 증발기로 농축시킨 후 에탄올과 ethyl ether를 이용하여 고분자를 석출시킨다. 고분자를 에탄올 20 mL에 녹이고 무수 MgSO_4 를 넣고 30분간 교반하여 수분을 제거한 후 다시 농축시킨다. 진공오븐(50 °C)에서 2시간 건조시

켜 공중합체 Prepolymer-E(3.80 g, 92%)를 얻는다. 잘 건조된 Prepolymer-E(1.27 g)와 rhodamine-hydrazide(0.56 g)를 무수 에탄올(3 mL)에 녹이고 무수 MgSO₄(1.0 g)을 함께 넣어 12 시간 환류시켰다. 에탄올 5 mL를 더 넣은 다음 MgSO₄를 제거하고 농축하고 진공 건조(2 h, 50 °C/2.0 torr)하여 Polymer-E를 얻었다. 이와 유사한 과정을 통해 Polymer-F를 합성하였다.

결과 및 토론

발색단과 단분자 합성. 금속 검출센서 물질로 로다민 유도체의 수용성을 향상시키기 위한 분자를 설계하였고 Figure 1에 설명하였다. 잘 알려진 rhodamine-hydrazide와¹⁶ 술폰산 소첨염을 갖는 수용성 분자 1의 이민 형성반응을 통해 수용성 발색물질 2를 합성하였다. 술폰산 작용기에 의해 2의 물에 대한 용해도는 향상되었으며 1.0×10⁻² M 이하의 묽은 수용액 제조가 가능하였다. 클로로아세톤과 sodium 3-mercaptopropylsulfonate의 반응을 통해 형성된 물질 1은 금속이온의 선택적 결합을 위해 황을 포함하고 있으며 발색물질 2에서 이민질소와 두 탄소거리에 위치하고 있다. 이 구조는 핵자기공명분석을 통해 정확히 분석되었고 질량분석기를 통한 분자량 측정으로 확인되었다.

로다민 발색물질의 고분자 결합을 위해 아크릴구조의 단분자 합성을 진행하였다. 발색물질 2와 유사한 구조를 갖는 아크릴 물질을 위해 클로로아세톤과 2-mercaptoethanol의 반응을 통해 알코올 3을 합성하였다. 3에서 카보닐과 OH가 분자내 반응을 하여 고리화 구조변화가 일어났고 클로로포름 용매에서 선형분자와 1/1의 평형혼합물로 존재하고 있음을 핵자기공명분광분석을 통해 관찰하였다. 이 평형은 rhodamine-hydrazide와 결합반응 과정에서 고리열림 구조로 반응에 참여 하기 때문에 분리과정 없이 혼합물 상태로 사용하였다. 아크릴화 반응을 통해 최종적으로 단분자 4를 얻었다. 유사하게 혼합물 3과 무수아크릴산의 반응에서 아크릴화 반응은 1차 알코올인 선형분자만 반응에 참여하였고, 결과적으로 로다민이 결합되지 않은 아크릴유도체 5의 합성을 이룰 수 있었다.

아크릴 고분자 합성. 수용성 고분자를 제조하기 위해 4차-암모늄기가 결합된 양이온 아크릴 단분자인 APTMA와 AETMA를 사용하였다. 시판되는 두 단분자는 일정량의 물을 포함하고 있으며 그대로 반응에 사용하였다. 공중합체 고분자의 경우 수용성 특성이 있는 중성의 단분자 AM을 APTMA와 함께 비율을 조절하여 사용하였다. 고분자 반응은 수용성 라디칼 중합개시제 AAPH를 사용하여 에탄올 용매에서 진행하였다. APTMA의 함량에 차이에 따라 공중합 고분자 Polymer-A와 Polymer-B를 합성하였고, 호모폴리머인 Polymer-C와 Polymer-D는 각각 단분자 APTMA와 AETMA를 사용하여 합성하였다(Figure 2). 동일한 고분자 합성 조건에서 로다민이 결합된 아크릴단분자 4와 APTMA 혹은 AETMA의 공중합체를 만들고자 하였다. 약 2 몰퍼센트의 로다민이 결합된 고분자의 생성을 기대하였으나 로다민을 포함하지 않은 Polymer-D와 같은 호모폴리머의 형성만 진행되었고 대부분의 로다민아크릴 단분자는 반응하지 않고 반응용매에 남아 있었다. 단분자에 포함된 물을 완전히 제거한 후 무수 DMF(dimethyl-formamide) 용매에서 고분자 반응을 시도하였으나 고분자는 생성되지 않았다. 중합개시제의 라디칼 생성을 위한 가열반응조건(65 °C)에서 용액이 짙은 붉은색으로 변하였고 이러한 발색현상은 로다민분자의 고리열림구조 때문으로 생각되며 이 구조가 라디칼반응을 억제하는 것으로 판단되었다. 따라서 로다민을 고분자에 도입하는 새로운 방법을 시도하였다.

Figure 3에서 공중합 고분자는 발색물질을 포함하지 않는 조건에서 합성되었고 이후 rhodamine-hydrazide를 결합시키는 순차적인 합성법이 사용되었다. AETMA와 아크릴단분자 5의 몰비를 4/1로 유지하여 중합한 공중합체 Prepolymer-E를 제조하였고 에탄올 용매에서 rhodamine-hydrazide와 반응시켜 로다민이 도입된 고분자 Polymer-E를 합성하였다. APTMA와 5로부터 얻어진 공중합고분자에 rhodamine-hydrazide 결합반응을 통해 Polymer-F가 합성되었다. 공중합 고분자에 로다민 결합반응은 ¹H NMR 분석을 통해 확인되었다(Figure 4). Prepolymer-E의 스펙트럼에서 4.5과 4.0 ppm은 CH₂O의

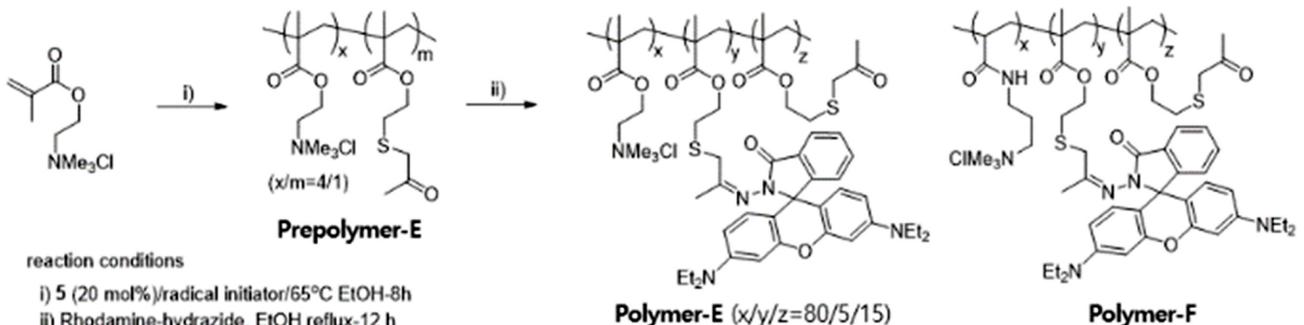


Figure 3. Synthesis of dye coupled copolymers.

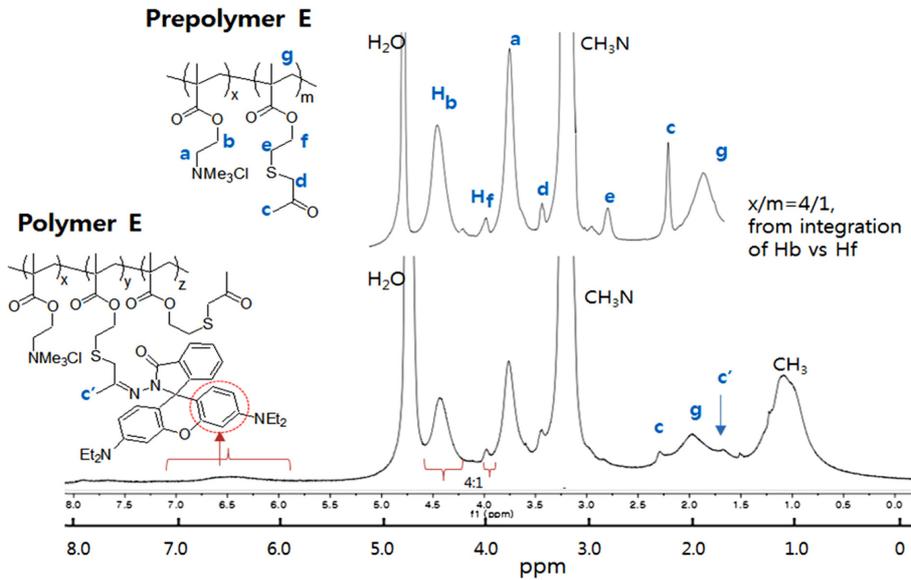


Figure 4. The structural analysis of prepolymer-E and polymer-E (¹H NMR) before and after dye coupling.

수소에 해당하며 각각 H_b 와 H_f 로 이들의 적분 값의 비를 통해 AETMA와 단분자 5가 약 4/1의 비율로 결합되어 있음을 나타낸다. 카보닐 인접의 CH_3 인 H_c 는 2.3 ppm에서 뚜렷이 나타났다. 이 수소는 로다민 결합반응이 진행됨으로써 줄어들었고 Polymer-E 스펙트럼에서 새로운 1.6 ppm의 H_c 로 이동되었음을 알 수 있다. Polymer-E에서 H_c 와 H_c' 의 존재는 로다민 결합반응이 부분적으로 진행되었음을 의미하며 다른 수소의 위치와 겹침 때문에 정확한 결합 비율을 결정하기에는 한계가 있다. 6.0-6.7 ppm에서 나타난 로다민의 아로마틱 수소의 적분 값을 사용할 때 25%의 이민반응이 진행되어 로다민이 결합되었음을 알 수 있다. 이를 바탕으로 Polymer-E는 x/y/z가 약 80/5/15의 비율로 구성된 고분자로 해석된다.

분자량 측정. 수용성 고분자의 평균분자량(\overline{M}_w)은 점도측정을 통해 결정하였고 Table 1에 정리하였다. 선형고분자의 평균분자량은 다음과 같은 Mark-Houwink 식 (1)을¹⁷ 사용하였다.

$$[\eta] = K[\overline{M}_w]^\alpha \text{ or } [\overline{M}_w] = \left(\frac{1000 \times [\eta]}{3.73} \right)^{\frac{1}{0.660}} \quad (1)$$

고분자의 고유점도는 0.05 M Na_2SO_4 수용액으로 30 °C에서 Ubbelohde viscometer로 측정하였고 기준물질로 polyacrylamide($K=3.73 \times 10^{-4}$ dL/g, $\alpha=0.660$)를 사용하였다.

금속의 선택적 검출. 수용성 로다민 유도체 2의 금속선택성 평가를 하였다. HEPES(4-hydroxyethyl-1-piperazineethane-sulfonic acid) (10 mM)에 의한 중성의 완충용액에서 무색의 발색물질 2는 특정금속과 결합하여 560 nm에서 최대흡수를 갖는 흡수스펙트럼을 보였다. 이민 구조를 갖는 로다민 유도

Table 1. Molecular Weights of the Prepared Polymers

Polymer	Intrinsic viscosity [η]	M_w (KD)
Polymer-A	0.734	98
Polymer-B	0.648	81
Polymer-C	0.543	62
Polymer-D	0.719	95
Polymer-E	0.560	65
Polymer-F	0.426	43

체에서 결사슬에 결합된 황은 금속 선택성에 중요한 역할을 하고 구리(II)이온에 대해 2.2×10^4 의 큰 결합상수를 갖는 것으로 알려졌다.¹⁶ 이와 유사한 구조로서 수용 특성을 갖는 로다민 유도체 2의 금속선택성도 비슷하게 관찰되었다. 구리(II)이온에 대한 높은 선택성을 Figure 5에 나타내었다. 수은(II)에 대한 약한 감응이 관찰되었으나 구리(II)와 수은(II)의 흡광도(560 nm) 값이 각각 0.82와 0.07로 높은 구리(II) 선택성이 있고 그 외 Co(II), Fe(III), Ca(II), Pb(II), Zn(II) 등에는 감응을 보이지 않았다.

용액에 구리(II)농도가 증가할수록 로다민 유도체의 흡광도는 비례하여 상승하는 결과를 관찰할 수 있었고, Job plot 결과로 구리(II)이온과 유도체의 비율이 1:1인 경우 가장 높은 흡광도를 갖고 결과적으로 로다민 유도체 2와 구리(II)의 결합은 1:1로 진행되는 것으로 판단된다.¹⁶ 이러한 결과는 질량분광분석을 통해 확인되었다. 구리(II)이온과 로다민 유도체 2의 수용액을 ESI-MS로 측정된 결과 m/z: 713.1884의 값을 관찰하였고 유도체와 구리(II)가 1/1로 결합된 이론적 질량 값

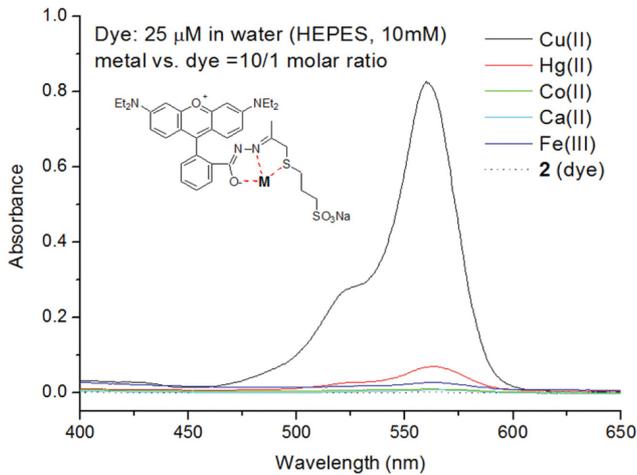


Figure 5. Absorption spectrum of metal coordinated dye 2 in water.

(Mw+Cu+H-Na)과 일치하였다. 1:2 혹은 2:1의 결합에 해당되는 질량 값은 관찰되지 않았다.

로다민 발색단을 고분자에 결합시키기 위하여 다양한 구조의 수용성 고분자를 조사하였다. 4차-암모늄이 결합된 수용성 단분자의 호모중합체 및 공중합체 생성물 4종을 녹인 고분자 수용액을 사용하였고, 여기에 수용성 로다민 2를 2 mol% (고분자내 결사슬 기준) 농도로 첨가하였다. 사용된 고분자 종류에 따라 구리(II)이온의 농도변화와 고분자 첨가량에 따른 실험결과를 Table 2에 정리하였다. 최대흡수 파장인 560 nm에서 흡광도를 측정하였고 고분자없이 구리(II)이온과 로다민 2의 비가 1/1인 조건에서의 흡광도(I_0)를 기준으로 흡광도 변화를 비교하였다. 아크릴아마이드 공중합체 함량이 각각 66%와 33%인 Polymer-A와 Polymer-B의 첨가에 따른 흡광도 변화로부터 아크릴아마이드 함량이 증가할 때 흡광도 감소가 더 커지는 것을 알 수 있다. 첨가된 고분자의 함량이 두 배로 증가될 때 흡광도의 급격한 감소가 관찰되었다. 두가지 공중합체에 비해 효과는 떨어지지만 호모폴리머인 Polymer-C의 첨가에도 흡광도 감소는 관찰되었다. 따라서 아크릴아마이드와 APTMA에 의한 결사슬은 모두 용액 속의 구리(II)이온의 활동을 제약하여 금속과 로다민 결합을 방해하는 결과로 나타났다. 그러나 Polymer-D의 경우 흡광도는 첨가되는 고분자의 양에 무관하게 흡광도가 유지되었다. 이러한 결과로부터, 아마이드 작용기의 구리(II)이온에 대한 결합 효과가

Table 2. Optical Absorption Change from Polymer Addition

Cu(II) (μM)	Polymer in H_2O (ppm)	Polymer-A (I/I_0)	Polymer-B (I/I_0)	Polymer-C (I/I_0)	Polymer-D (I/I_0)
2.5	250	0.75	0.84	0.91	1.00
2.5	500	0.01	0.01	0.01	1.00
5.0	250	2.06	1.97	1.88	1.70

Dye concentration (2.5 μM) was kept and the absorbance (I_0 at 560 nm) at Cu/dye (1/1) was 0.09, which was used for the comparison (I/I_0).

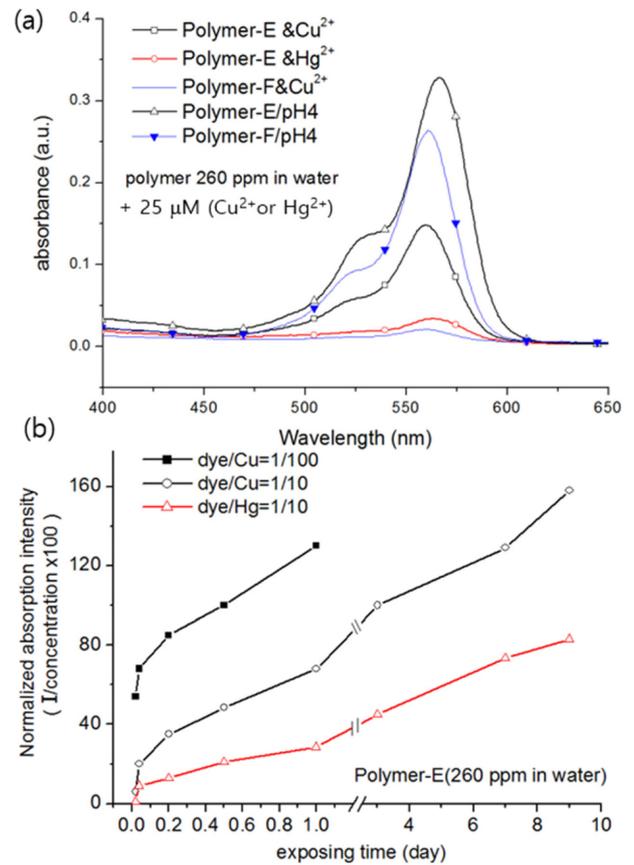


Figure 6. (a) absorption spectra of rhodamine coupled polymers exposed upon metal ions and in acidic solution; (b) optical absorbance (560 nm) of Polymer-E sensing metal ions with time dependence.

명확히 나타나는 반면, 에스터 작용기는 결합하지 않는 것으로 해석된다. 실제로 APTMA가 결합된 수용성 고분자를 사용하여 금속이온을 제거하는 연구가 진행되고 있다.¹⁸ 본 연구에서 로다민 발색단이 결합될 고분자는 AETMA를 사용한 수용성 고분자가 더 적합할 것으로 판단되었다.

로다민이 결합된 공중합 고분자 Polymer-E와 Polymer-F의 금속선택성에 대한 흡광도 측정결과를 Figure 6(a)에 비교하였다. Polymer-E의 경우 구리(II)이온 결합에 의해 뚜렷한 흡광도 변화가 나타났으나 Polymer-F는 거의 반응하지 않았다. Polymer-F의 아마이드 작용기에 구리이온이 결합되어 구

리-로다민 결합이 억제되었기 때문이다. 이러한 작용에 대한 부가적인 증거로써 Polymer-F와 Polymer-E는 동일하게 산에 대한 강한 변색현상을 일으켰다. pH 4에서 두 고분자의 흡광도는 구리(II)이온보다 강하게 나타났음을 알 수 있다. 구리(II)이온 수용액에서 발색물질 2의 흡광도는 산성용액보다 더 강하게 측정되는데 반해 구리(II)이온에 대한 Polymer-E의 흡광도는 이보다 훨씬 낮은 값을 보여주고 있다. Figure 6(a)는 고분자를 금속이온과 pH 조건에 노출시킨 후 1시간 뒤에 측정된 흡광도 값을 사용하였다. 특이하게도, Polymer-E의 금속결합용액의 흡광도는 시간에 따라 서서히 증가하였다. 단분자 로다민 발색물질 2의 금속 결합은 빠르게 진행되어 노출 후 30분 이후 흡광도 변화는 관찰되지 않는 반면, 고분자의 흡광도는 Figure 6(b)에 도시된 것처럼 시간이 지남에 따라 계속 상승하였다. 고분자에 결합된 로다민의 구리(II)이온에 대한 결합은 매우 천천히 진행되고 있으며 구리(II)이온의 농도 증가에 따라 가속되는 농도 의존성을 보였다. 이러한 결과는 로다민 발색물질 주위의 극성 고분자에 의한 환경이 금속이온의 접근과 결합을 방해하는 것으로 이해된다. 로다민 2는 Hg(II)에 대해 낮은 결합능력을 보인 반면 Polymer-E의 결합은 시간변화에 따라 점차 증가하고 있음을 알 수 있다. 금속이온 검출을 위한 고분자 물질에서 선택성은 발색단의 구조와 함께 고분자 구조에도 의존하고 있음을 알 수 있다. Polymer-E의 금속검출 특성은 구리(II), 수은(II)을 제외한 다른 금속이온에 대해서는 관찰되지 않았다.

결 론

로다민결합 수용성 고분자를 제조하고 금속이온의 선택적 검출을 진행하였다. 수용성 로다민 유도체 2는 구리(II) 이온에 대한 강한 선택성을 보였고 이와 유사한 특성의 고분자를 얻기 위해 4차-암모늄 이온이 결합된 수용성 아크릴 고분자를 제조하였다. 수용성 부여를 위해 도입된 결사슬 결합으로 에스테르는 아마이드보다 금속이온 검출을 위해서는 더 적합하였다. 로다민 결합 고분자 합성에서, 로다민의 반응 민감성에 따른 중합방법의 한계를 극복하기 위해 공중합 고분자의 합성을 우선 진행한 후 로다민을 도입하는 방법을 사용하였다. 구리(II)이온은 로다민과 1/1의 몰비로 반응하여 발색현상을 나타내었다. 고분자 Polymer-E의 구리(II)이온 검출은 느리게 진행되었고 이러한 느린 검출속도는 결합 고분자의 구

조에 기인하는 것으로 판단된다. 수용성 로다민 유도체 자체는 수은(II)이온에 대해 낮은 감응 특성을 보이지만 고분자 결합을 통해 검출 특성이 향상되었다.

감사의 글: 이 논문은 부산대학교 기본연구지원사업(2년)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. X. L. Guan, X. Y. Liu, Z. X. Su, and P. Liu, *React. Func. Polym.*, **66**, 1227 (2006).
2. X. L. Feng, L. B. Liu, S. Wang, and D. B. Zhu, *Chem. Soc. Rev.*, **39**, 2411 (2010).
3. B. Y. Wang, X. L. Guan, Y. L. Hu, and Z. X. Su, *J. Polym. Res.*, **15**, 427 (2008).
4. I. Popescu, A. Airinei, D. M. Sufle, and M. I. Popa, *J. Polym. Res.*, **18**, 2195 (2011).
5. M. J. Tiera, V. A. D. Oliveira, H. D. M. Burrows, D. G. Miguel, and M. G. Neumann, *Colloid Polym. Sci.*, **276**, 206 (1998).
6. T. Liu and S. Y. Liu, *Anal. Chem.*, **83**, 2775 (2011).
7. Y. Qi, N. J. Li, Q. F. Xu, X. W. Xia, J. F. Ge, and J. M. Lu, *React. Funct. Polym.*, **71**, 390 (2011).
8. O. Ma, M. Lavertu, J. Sun, S. Nguyen, M. D. Buschmann, F. M. Winnik, and C. D. Hoemann, *Carbohydr. Polym.*, **72**, 616 (2008).
9. A. B. Rode, J. Kim, S. H. Kim, G. Gupta, and I. S. Hong, *Tetrahedron Lett.*, **53**, 2571 (2012).
10. B. D. Lourdes, N. R. David, and C. C. Mercedes, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 993 (2007).
11. X. Su and I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 1963 (2014).
12. X. Lou, Y. Zhang, Q. Li, J. Qin, and Z. Li, *Chem. Comm.*, **47**, 3189 (2011).
13. P. V. Mendonça, D. Konkolewicz, S. E. Averick, A. C. Serra, A. V. Popov, T. Gulashvili, K. Matyjaszewski, and J. F. J. Coelho, *Polym. Chem.*, **5**, 5829 (2014).
14. T. M. Geng and D. Y. Wu, *Luminescence*, **30**, 1263 (2015).
15. W. F. Reed and A. M. Alb, *Monitoring Polymerization Reactions: from Fundamentals to Applications*, John Wiley & Sons, USA, 2013.
16. G. Heo, D. Lee, C. G. Kim, and J. Y. Do, *Spectrochim. Acta A*, **188**, 285 (2018).
17. Y. Wu and N. Zhang, *J. Polym. Res.*, **16**, 647 (2009).
18. Q. Guan, H. Zheng, J. Zhai, C. Zhao, X. Zheng, X. M. Tang, W. Chen, and Y. Sun, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 5624 (2014).