



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년06월26일
 (11) 등록번호 10-1750472
 (24) 등록일자 2017년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 245/08 (2006.01) C07C 245/06 (2006.01)
 C08F 20/34 (2006.01) G01N 33/20 (2006.01)
 (52) CPC특허분류
 C07C 245/08 (2013.01)
 C07C 245/06 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-0169806
 (22) 출원일자 2015년12월01일
 심사청구일자 2015년12월01일
 (65) 공개번호 10-2016-0076434
 (43) 공개일자 2016년06월30일
 (30) 우선권주장
 1020140186250 2014년12월22일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2002167370 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
주식회사 엘지화학
 서울특별시 영등포구 여의대로 128 (여의도동)
한양대학교 산학협력단
 서울특별시 성동구 왕십리로 222(행당동, 한양대
 학교내)
 (72) 발명자
한양규
 서울특별시 노원구 노원로 62, 309동 301호 (공릉
 동, 공릉효성화운트빌)
변인준
 인천광역시 부평구 일신로 120, 104동 1404호 (구
 산동, 부평자이)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 10 항

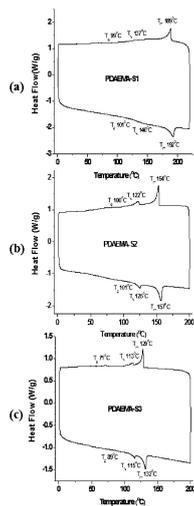
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 **아조단량체 및 상기 아조단량체의 중합에 의해 제조되는 아조중합체**

(57) 요약

본 발명의 일 구현예에 따른 아조중합체는 알칼리 금속 이온들 중 리튬 이온 및 나트륨 이온과는 착물을 형성하나, 칼륨 이온과는 착물을 형성하지 않는 특징이 있다. 이러한 아조중합체의 특징으로 인하여, 상기 아조중합체는 특정 알칼리 금속 이온을 선택적으로 감지할 수 있는 센서의 재료나 혹은 금속 이온들이 혼합된 용액으로부터 특정 알칼리 금속 이온을 선택적으로 포집할 수 있는 신소재로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

대표도 - 도1



- (52) CPC특허분류
C08F 20/34 (2013.01)
G01N 33/20 (2013.01)

- (72) 발명자
윤성수
대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

이제권

대전광역시 유성구 문지로 188 LG화학 기술연구원

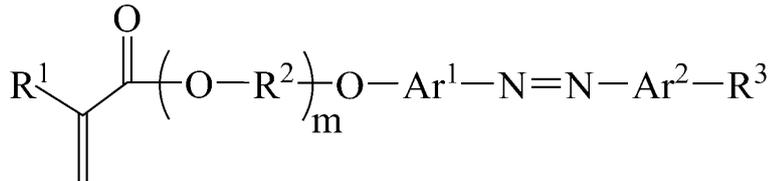
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 아조단량체:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서, R¹은 수소 또는 메틸기이고,

R²는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이며,

R³는 탄소수 10 내지 16의 알킬기이며,

Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이고,

m은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, R²는 1,2-에틸렌기인 아조단량체.

청구항 3

제 1 항에 있어서, Ar¹ 및 Ar²는 페닐렌기인 아조단량체.

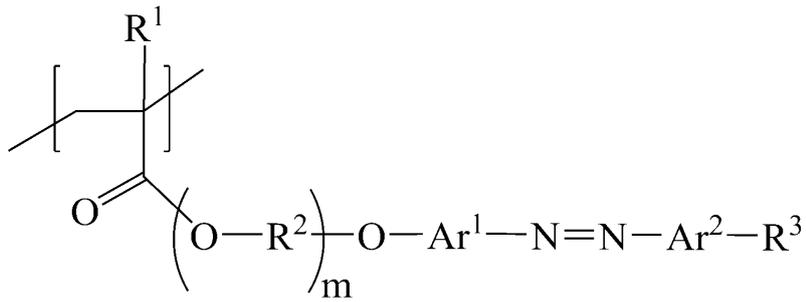
청구항 4

삭제

청구항 5

하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 아조중합체:

[화학식 2]



상기 화학식 2에서, R¹은 수소 또는 메틸기이고,

R²는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이며,

R³는 탄소수 10 내지 16의 알킬기이며,

Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이고,

m은 1 내지 5의 정수이다.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 수평균분자량이 10,000 내지 50,000g/mol이며, 분자량 분포가 1.2 내지 4.0인 아조중합체.

청구항 7

제 5 항에 있어서, 유리전이온도가 60℃ 내지 120℃이고, 네마틱 상전이온도가 90℃ 내지 160℃이며, 융점이 110℃ 내지 210℃ 인 아조중합체.

청구항 8

제 5 항에 따른 아조중합체를 이용하는 금속 이온 센서.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 리튬 이온, 나트륨 이온 또는 이들의 혼합물을 감지하는 금속 이온 센서.

청구항 10

제 5 항에 따른 아조중합체를 이용하는 금속 이온 포집제.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 금속 이온 혼합물에서 리튬 이온, 나트륨 이온 또는 이들의 혼합물을 포집하는 금속 이온 포집제.

발명의 설명

기술분야

- [0001] [관련 출원(들)과의 상호 인용]
- [0002] 본 출원은 2014년 12월 22일자 한국 특허 출원 제 10-2014-0186250 호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.
- [0003] 본 발명은 신규한 구조의 아조단량체 및 이의 중합에 의해 제조되는 아조중합체와 상기 아조중합체의 새로운 특성을 응용한 금속 이온 센서 및 포집체에 관한 것이다.

배경기술

- [0004] 최근 청정 에너지원으로서 알칼리 금속 양이온을 이용한 재충전이 가능한 이차전지에 대한 관심이 집중되고 있다. 특히 리튬 이온을 이용한 이차전지는 에너지 밀도는 비교적 낮지만, 산화 안정성이 뛰어나며, 전해질 용액과의 용해도가 우수함은 물론 가공성이 뛰어나기 때문에, PC, 디스플레이, 스마트폰과 같은 첨단 전자 제품 및 자동차의 에너지 공급용 배터리로서 널리 이용되고 있다. 하지만 가격이 비싸고 매장량이 제한되어 있어 공급에 한계가 있다. 이런 리튬 이온전지의 문제점을 해결하고자 에너지 밀도가 매우 높은 나트륨(Na), 포타슘(K), 칼슘(Ca) 등의 금속 이온을 이용한 차세대 이차전지의 개발이 활발히 진행되고 있다.
- [0005] 이외에, 나트륨과 포타슘 양이온은 유기체의 생리대사는 물론 지질의 이중 막(lipid bilayer)에서 이온의 수송과 세포의 활동전위를 조절하여 신경신호의 전달, 근육의 수축, 심장의 기능을 제어하는 등 생리적으로 매우 중요한 역할을 한다(비특허문헌 1 및 2 참조).
- [0006] 따라서, 알칼리 금속 이온을 선택적으로 감지하여 제어하거나 분리할 수 있는 화학센서 또는 기능성 분리막(separation membrane)을 개발한다면, 상술한 이차전지들에 대한 전지기능의 향상과 에너지 밀도의 최적화는 물론 다양한 생리학적 기능을 보다 효율적으로 제어할 수 있다.
- [0007] 한편, 알칼리 또는 전이금속의 화학센서로 이용하기 위해서는 금속 이온들을 감지하고 포집할 수 있는 관능기가 도입된 유기분자나 고분자 물질을 센서의 기질 재료로 사용하여야 한다. 이런 센서 기능을 보이는 분자로서 crown ether (비특허문헌 3 내지 5 참조), calixarene (비특허문헌 6 내지 8 참조) 또는 아조벤젠의 단분자 유도체들이 (비특허문헌 9 참조) 주로 보고되어 왔다. 특히, 이들 기능성 분자들 중 아조벤젠의 경우, 광이성화반응에 의해 광학적 복굴절(birefringence), 착물 흡광계수 및 흡수 파장의 변화와 같은 미세한 광학적인 변화들을 야기하는 장점들이 있다. 따라서, 이런 광학적 특성들을 이용하기 위하여, 아조벤젠 그룹이 도입된 아조중합체들에 대한 연구가 폭 넓게 연구되어 왔다 (비특허문헌 10 내지 12 참조). 하지만 상기한 다양한 장점에도 불구하고 알칼리 금속 또는 전이금속 이온들에 대한 감지 기능을 보이는 아조계 단량체 및 중합체는 물론 이들 재료의 센서 재료로서의 특성 및 활용은 거의 연구되지 않았다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) J. Biol. Chem., 1989, 264, 19458
- (비특허문헌 0002) Nature, 1993, 364, 42
- (비특허문헌 0003) J. L. Atwood, J. M. Lehn, Comprehensive Supramolecular Chemistry, 1st Ed., Pergamon, Oxford, UK, 1996
- (비특허문헌 0004) J. Org. Chem., 2004, 69, 2902
- (비특허문헌 0005) Macromolecules 2011, 44, 5612
- (비특허문헌 0006) J. Org. Chem., 2007, 72, 2434
- (비특허문헌 0007) Tetrahedron Letters, 2007, 48, 7274;
- (비특허문헌 0008) Tetrahedron, 2009, 65, 6959
- (비특허문헌 0009) J. AM. CHEM. SOC., 2005, 127, 10951

- (비특허문헌 0010) Chem. Rev., 2002, 102, 4139
 (비특허문헌 0011) Macromolecules, 2004, 37, 6801
 (비특허문헌 0012) Macromolecules, 2007, 40, 4809

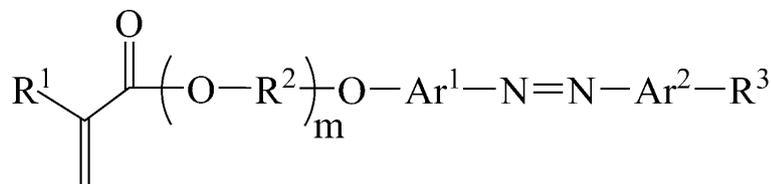
발명의 내용

해결하려는 과제

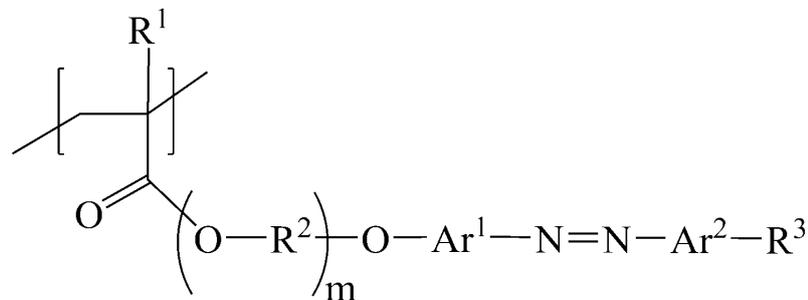
- [0009] 본 발명은 신규한 구조의 아조단량체 및 이의 중합에 의해 제조되는 아조중합체를 제공한다.
 [0010] 또한, 본 발명은 상기 아조중합체의 새로운 특성을 응용한 금속 이온 센서 및 포집제를 제공한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 아조단량체가 제공된다.
 [0012] [화학식 1]



- [0013]
 [0014] 상기 화학식 1에서, R¹은 수소 또는 메틸기이고,
 [0015] R²는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이며,
 [0016] R³는 탄소수 8 내지 18의 알킬기이며,
 [0017] Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이고,
 [0018] m은 1 내지 5의 정수이다.
 [0019] 일 예로, 상기 화학식 1에서 R²는 1,2-에틸렌기일 수 있다. 또한, Ar¹ 및 Ar²는 페닐렌기일 수 있다. R³는 탄소수 10 내지 16의 알킬기일 수 있다.
 [0020] 한편, 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 아조중합체가 제공된다.
 [0021] [화학식 2]



- [0022]
 [0023] 상기 화학식 2에서, R¹은 수소 또는 메틸기이고,
 [0024] R²는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이며,

- [0025] R^3 는 탄소수 8 내지 18의 알킬기이며,
- [0026] Ar^1 및 Ar^2 는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이고,
- [0027] m 은 1 내지 5의 정수이다.
- [0028] 상기 아조중합체는 수평균분자량이 10,000 내지 50,000g/mol이며, 분자량 분포가 1.2 내지 4.0일 수 있으며, 그 결과 특정 금속 이온에 대한 선택적인 결합이 가능하며, 우수한 빛 민감성을 나타낼 수 있다.
- [0029] 또한, 상기 아조중합체는 유리전이온도가 60℃ 내지 120℃이고, 네마틱 액정전이온도가 90℃ 내지 160℃이며, 용점이 110℃ 내지 210℃일 수 있다. 그 결과 상기 아조중합체는 우수한 내열성을 나타낼 수 있다.
- [0030] 한편, 발명의 또 다른 일 구현예에 의하면, 상기 아조중합체를 이용하는 금속 이온 센서 및 금속 이온 포집제가 제공된다.
- [0031] 상기 금속 이온 센서 및 금속 이온 포집제는 특히 리튬 이온, 나트륨 이온 또는 이들의 혼합물을 선택적으로 감지하거나 분리하기 위하여 사용될 수 있다.

발명의 효과

- [0032] 본 발명의 일 구현예에 따른 아조중합체는 알칼리 금속 이온들 중 리튬 이온 및 나트륨 이온과는 착물을 형성하나, 칼륨 이온과는 착물을 형성하지 않는 특징이 있다. 이러한 아조중합체의 특징으로 인하여, 상기 아조중합체는 특정 알칼리 금속 이온을 선택적으로 감지할 수 있는 센서의 재료나 혹은 금속 이온들이 혼합된 용액으로부터 특정 알칼리 금속 이온을 선택적으로 포집할 수 있는 신소재로 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

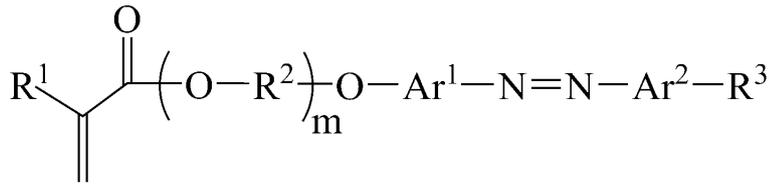
도면의 간단한 설명

- [0033] 도 1은 실시예 1, 2 및 3에서 합성된 아조중합체들의 유리전이온도, 네마틱 액정전이온도 및 용융온도를 측정하기 위한 DSC 열곡선이다.
- 도 2는 실시예 1에서 합성된 아조중합체 PDAEMA-S1와 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 이온이 도입된 아조중합체 용액의 1H -NMR 스펙트럼이다.
- 도 3은 실시예 2에서 합성된 아조중합체 PDAEMA-S2와 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 이온이 도입된 아조중합체 용액의 1H -NMR 스펙트럼이다.
- 도 4는 실시예 3에서 합성된 아조중합체 PDAEMA-S3와 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 이온이 도입된 아조중합체 용액의 1H -NMR 스펙트럼이다.
- 도 5는 실시예 1에서 합성된 아조중합체 PDAEMA-S1와 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 이온이 도입된 아조중합체 용액에 365 nm 파장의 자외선을 5분 동안 조사한 다음, 측정된 1H -NMR 스펙트럼이다.
- 도 6은 실시예 2에서 합성된 아조중합체 PDAEMA-S2와 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 이온이 도입된 아조중합체 용액에 365 nm 파장의 자외선을 5분 동안 조사한 다음, 측정된 1H -NMR 스펙트럼이다.
- 도 7은 실시예 3에서 합성된 아조중합체 PDAEMA-S3와 Li^+ , Na^+ , K^+ 와 같은 알칼리 금속 이온이 도입된 아조중합체 용액에 365 nm 파장의 자외선을 5분 동안 조사한 다음, 측정된 1H -NMR 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0034] 이하 발명의 구체적인 구현예에 따른 신규한 구조의 아조단량체 및 이를 중합하여 얻은 아조중합체와 상기 아조중합체를 이용한 금속 이온 센서 및 포집제 등에 대해 설명하기로 한다.
- [0035] 발명의 일 구현예에 따르면, 하기 화학식 1로 표시되는 아조단량체가 제공된다.

[0036] [화학식 1]



[0037]

[0038] 상기 화학식 1에서, R¹은 수소 또는 메틸기이고,

[0039] R²는 탄소수 1 내지 4의 알킬렌기이며,

[0040] R³는 탄소수 8 내지 18의 알킬기이며,

[0041] Ar¹ 및 Ar²는 각각 독립적으로 탄소수 6 내지 12의 아릴렌기이고,

[0042] m은 1 내지 5의 정수이다.

[0043] 상기 화학식 1의 아조단량체는 우수한 내열성은 물론 특정한 크기의 금속 이온만을 선택적으로 포집하여 분리하거나 감지할 수 있는 아조중합체를 제공할 수 있다. 이러한 효과는 상기 아조단량체로부터 기인한 아조중합체의 특정 구조로부터 발현된다.

[0044] 상기 아조단량체에서 (메트)아크릴로일 그룹(CH₂=CR¹-CO-)은 중합성 관능기로 상기 아조단량체로부터 제조된 아조중합체의 주쇄를 형성하게 된다.

[0045] 상기 (메트)아크릴로일 그룹에 연결된 알킬렌옥시 그룹(-O-R²-)은 아조중합체가 특정 크기의 금속 이온과 선택적으로 결합될 수 있도록 유도할 수 있다. 이러한 알킬렌옥시 그룹에서 R²는, 예를 들면, 메틸렌, 1,2-에틸렌, 1,2-프로필렌, 1,3-프로필렌 또는 1,2-부틸렌 등일 수 있다. 일 예로, R²로 1,2-에틸렌을 채용하여 리튬 이온과 강하게 결합할 수 있는 아조중합체를 제공할 수 있다.

[0046] 이러한 알킬렌옥시 그룹의 길이는 후술하는 제2에 2 내지 4와 같이 적절한 전구체를 사용하여 용이하게 조절할 수 있다. 도 1을 참고하면, 알킬렌옥시 그룹의 길이가 길어질수록 아조중합체의 유리전이온도, 네마틱 액정전이 온도 및 용융온도가 감소하는 경향을 보인다. 따라서, 화학식 1의 알킬렌옥시 그룹의 길이를 조절하여 아조중합체의 내열성 등을 용이하게 조절할 수 있다.

[0047] 상기 화학식 1에서 m은 1 내지 5의 정수일 수 있으며, m이 2 이상일 때 2 이상의 R²는 모두 동일하거나 혹은 2 이상의 R² 중 적어도 1개 이상은 상이할 수 있다. 보다 적절하게 상기 m은 1 내지 3의 정수 혹은 1의 정수일 수 있다. 후술하는 시험예들을 참고하면, 알킬렌옥시 그룹의 길이가 짧을수록 아조중합체와 특정 금속 이온의 결합력이 강해질 수 있다. 반면, 알킬렌옥시 그룹의 길이(즉, 화학식 1의 m)에 상관없이 아조중합체는 특정 크기의 금속 이온과 선택적으로 결합할 수 있다.

[0048] 상기 아조단량체에서 아조 그룹(-N=N-)은 빛에 민감하게 반응하여 특정 금속 이온과 결합한 아조중합체를 검출할 수 있게 한다. 이러한 기능을 위하여 상기 아조 그룹에 연결되는 Ar¹ 및 Ar²는 탄소수 6 내지 12의 알킬렌기일 수 있고, 보다 적절하게는 페닐렌기일 수 있다.

[0049] 또한, 상기 아조단량체는 말단(R³)에 도입된 탄소수 8 내지 18의 알킬 사슬에 의해, 알킬 그룹들 사이의 상호인력에 의한 분산력(dispersion force 또는 van der waals force)이 점점 증가하여 분자들이 회합되는(aggregation) 경향 즉 자기조립(selfassembly) 거동을 보인다. 특히, R³가 탄소수 10 내지 16의 알킬기인 경우 자기조립의 거동이 가장 잘 일어날 수 있다.

[0050] 이러한 자기조립의 거동은 아조단량체로부터 얻어지는 아조중합체에서도 나타난다. 특히, 아조중합체 내에서는 상기 자기조립의 거동에 의해 중합체의 측쇄 사슬(side chain)들이 규칙적으로 배열될 수 있다. 이에 따라 상기 아조중합체의 주사슬(main chain 또는 backbone)은 물론 금속 양이온을 포집할 수 있는 알킬렌옥시 그룹의 움직임

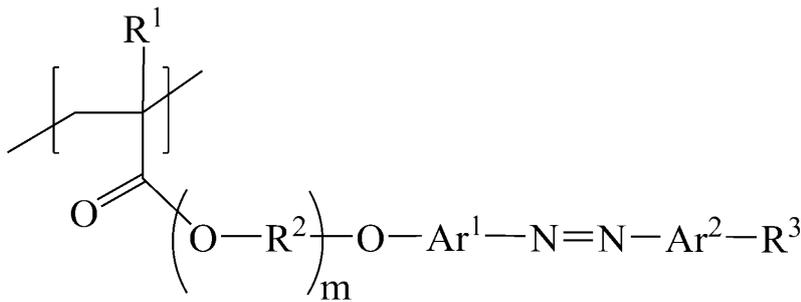
임도 억제되어 중합체 사슬이 고정화되는 효과가 나타날 수 있다. 본 출원인은 이러한 고정화 효과로 인하여 상기 아조단량체로부터 제공된 중합체가 낮은 농도에서도 금속 이온을 용이하게 포집할 수 있다고 예상한다.

[0051] 즉, 상기 화학식 1의 단량체는 특정 크기의 금속 양이온을 포집할 수 있는 알킬렌옥시 그룹과, 자기조립의 거동에 의해 고정된 구조를 제공할 수 있는 긴 알킬 사슬을 가져 특정 금속 양이온을 높은 감도로 검출하거나 포집할 수 있는 중합체를 제공할 수 있다.

[0052] 부가하여, 상기 화학식 1의 아조단량체는 기존에 아조중합체로 알려진 액정 고분자들의 단량체와 일부 유사한 구조를 가지나 전혀 다른 성질을 나타낸다. 기존에 알려진 액정 고분자들을 제공할 수 있는 단량체는 한 쪽 말단에 중합성 관능기가 존재하며, 다른 쪽 말단에 분자 내 전자밀도의 구배를 일으키고, nematic, smectic 또는 cholesteric과 같은 액정상의 구조의 차이를 야기시키거나 혹은 액정 고분자의 상전이온도(Tg, Tm 또는 액정전이온도) 등을 조절하기 위한 관능기가 존재하는 구조를 갖는다. 구체적으로, 기존의 액정 고분자들을 제공할 수 있는 단량체는 상기 화학식 1의 R³ 위치에 긴 알킬 사슬이 아닌 -OCH₃, -NH₂, 또는 alkyl group (methyl, ethyl, butyl 또는 chiral carbon이 도입된 alkyl group)과 같은 electrodonating 그룹이나, 또는 -CN, -C(=O)H, -CO-, -COO- 또는 -CONH- 그룹과 같은 electrowithdrawing 그룹이 주로 도입된 구조를 갖는다. 특히, primary 알킬 그룹은 탄소수가 증가하여도 전자를 밀어주는 능력에 큰 차이가 없어, 액정 고분자를 제공하기 위한 단량체에서는 상기 화학식 1의 R³ 위치에 긴 알킬 사슬이 도입된 적이 없었다.

[0053] 한편, 발명의 다른 구현예에 따르면, 하기 화학식 2로 표시되는 반복 단위를 포함하는 아조중합체가 제공된다.

[0054] [화학식 2]



[0055] 상기 화학식 2에서, R¹, R², R³, Ar¹, Ar² 및 m의 정의는 화학식 1과 동일하다.

[0057] 상기 아조중합체는 상술한 화학식 1의 아조단량체를 본 발명이 속하는 기술분야에 알려진 다양한 방법으로 중합하여 얻을 수 있다. 비제한적인 예로, 상기 화학식 1의 아조단량체를 라디칼 개시제 존재 하에서 라디칼 중합하여 아조중합체를 제공할 수 있다.

[0058] 이렇게 제공되는 아조중합체는 화학식 2와 같이 측쇄에 특정 금속 이온과 결합할 수 있는 리간드 그룹, 빛 민감성을 가지는 아조 그룹 및 자기조립의 거동을 나타내는 긴 알킬 사슬이 도입된 구조를 가진다.

[0059] 상기 아조중합체는 기존의 리간드들과 달리 측쇄에 리간드 그룹을 포함하여 특정 크기의 금속 이온만을 선택적으로 포집할 수 있고, 아조 그룹을 포함하여 자외선 또는 가시광선 영역의 특정 파장의 광에 대한 감도가 매우 높다. 또한, 아조중합체가 특정 금속 이온과 착물을 형성하면 순수한 아조중합체와 다른 NMR 스펙트럼이 얻어진다. 이에 따라, 상기 아조중합체를 이용하면 매우 낮은 농도의 특정 금속 이온도 감지할 수 있다.

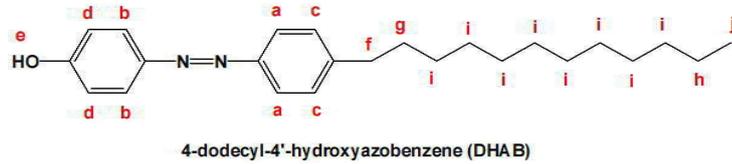
[0060] 보다 구체적으로, 순수한 아조중합체의 아조 그룹은 열역학적으로 안정한 트랜스 구조와 불안정한 시스 구조로 존재할 수 있다. 아조 그룹의 트랜스 구조와 시스 구조는 상온에서 약 95:5의 비율로 존재한다. 이러한 아조 그룹을 포함하는 아조중합체에 약 360 nm 파장의 자외선을 조사하면, 아조 그룹의 광이성화반응(photoisomerization)에 의해 트랜스(trans) 구조가 시스(cis) 구조로 전환된다.

[0061] 이러한 아조중합체가 특정 금속 이온과 착물을 형성하면, 아조중합체의 구조가 고정되어 자외선을 조사하더라도 아조중합체의 광이성화반응이 자유롭게 일어나지 않는다. 따라서, 후술하는 시험예 2를 참조하면, 아조중합체가 특정 금속 이온과 착물을 형성한 경우에는 순수한 아조중합체에 비하여 자외선 조사 시간에 따른 흡수 스펙트럼의 변화가 적으며, 도 2 내지 도 7과 같이, 아조중합체 착물은 자외선 조사 전 후에 동일한 NMR 결과를 얻는다.

- [0062] 그리고, 아조중합체가 특정 금속 이온과 착물을 형성하면, 후술하는 시험예 2에 나타낸 바와 같이, 아조 그룹의 시스 구조에 의한 최대흡수파장이 장파장으로 이동하는 red shift 현상이 발생하고, 아조 그룹의 시스 구조에 의한 흡수 세기가 급격히 증가하는 변화가 나타난다.
- [0063] 또한, 아조중합체가 특정 금속 이온과 착물을 형성하면, 순수한 아조중합체와 다른 NMR 스펙트럼을 얻는다. 보다 구체적으로, 아조중합체의 착물의 수소들은 순수한 아조중합체 보다 de-shielding되어, 아조중합체 착물의 수소 피크들은 순수한 아조중합체 보다 더 down field에서 나타나게 된다. 또한, 후술하는 시험예들을 참조하면, 본 출원인은 아조 그룹의 비공유 전자쌍과 알킬렌옥시 그룹이 특정 크기의 금속 이온과 선택적으로 결합함을 밝혀냈다. 이에 따라, 아조중합체 착물의 아조 그룹 주변의 수소 피크들은 순수한 아조중합체와 달리 splitting되어 나타나며, 아조중합체 착물의 알킬렌옥시 그룹의 수소 피크들은 순수한 아조중합체와 달리 de-shielding되는 경향이 있다.
- [0064] 따라서, 아조중합체의 흡수 스펙트럼 및/또는 NMR 스펙트럼을 통하여 특정 금속 이온의 존재를 감지할 수 있다.
- [0065] 또한, 상기 아조중합체를 이용하면 금속 이온들의 혼합물로부터 특정 금속 이온을 분리할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 아조중합체를 금속 이온들의 혼합물에 투입하여 아조중합체와 특정 금속 이온의 착물을 형성한 다음, 이를 비용매(nonsolvent)와 혼합하여 착물을 침전시킴으로써 금속 이온들의 혼합물에서 특정 금속 이온을 분리할 수 있다.
- [0066] 이러한 기능을 위하여 상기 아조중합체는 약 10,000 내지 50,000g/mol의 수평균분자량을 가지며, 1.2 내지 4.0의 분자량 분포를 가지도록 중합될 수 있다.
- [0067] 또한, 상기 아조중합체는 상술한 화학식 1의 아조단량체로부터 중합된 단독 중합체일 수 있다. 그러나, 상기 설명한 아조중합체의 고유 물성에 영향을 미치지 않는 수준에서 상기 화학식 1의 아조단량체를 이와 공중합반응(copolymerization)이 가능한 스티렌, 메틸 (메트)아크릴레이트, 아크릴로니트릴 또는 비닐클로라이드와 같은 비닐 단량체(vinyl monomer)와 공중합하여 상기 아조중합체를 제공할 수 있다.
- [0068] 상술한 아조중합체는 상술한 특징뿐 아니라 우수한 열적 안정성을 나타낼 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 아조중합체는 유리전이온도(T_g , glass transition temperature)가 60℃ 내지 120℃이고, 네마틱 액정전이온도(T_N , nematic liquid crystalline transition temperature)가 90℃ 내지 160℃이며, 용점(T_m , melting temperature)이 110℃ 내지 210℃로, 우수한 내열성을 나타낼 수 있다.
- [0069] 한편, 본 발명의 또 다른 구현예에 따르면, 상기 아조중합체를 이용하는 금속 이온 센서 및 금속 이온 포집제가 제공된다.
- [0070] 상기 아조중합체는 상술한 바와 같이 특정 금속 이온과 선택적으로 결합하여 착물을 형성할 수 있고, 이러한 착물은 UV-Vis 흡수 스펙트럼 또는 NMR 스펙트럼을 통하여 검출할 수 있으며, 우수한 내열성을 가져 다양한 환경 조건에서 사용 가능한 금속 이온 센서 및 금속 이온 포집제를 제공할 수 있다.
- [0071] 일 예로, 상기 아조중합체는 알칼리 금속 이온 중에서도 리튬 이온 및 나트륨 이온과 선택적으로 결합할 수 있고, 이 중에서도 리튬 이온과 강하게 결합하여 착물을 형성할 수 있다. 따라서, 이러한 아조중합체를 이용한 금속 이온 센서를 이용하면, 다양한 알칼리 금속, 중금속, 전이금속 등의 혼합물에 리튬 이온, 나트륨 이온 또는 이들 모두가 존재하는지 감지할 수 있다. 또한, 이러한 아조중합체를 이용한 금속 이온 포집제를 이용하면, 다양한 알칼리 금속, 중금속, 전이금속 등의 혼합물로부터 리튬 이온이나 나트륨 이온 또는 이들 두 이온을 모두 선택적으로 분리할 수 있다.
- [0073] 이하 발명의 구체적인 실시예를 통해 발명의 작용, 효과를 보다 구체적으로 설명하기로 한다. 다만, 이는 발명의 예시로서 제시된 것으로 이에 의해 발명의 권리범위가 어떠한 의미로도 한정되는 것은 아니다.
- [0075] 제조예 1: 4-도데실-4'-하이드록시아조벤젠(DHAB)의 합성
- [0076] *p*-dodecylaniline (97%, 5.00 g, 18.60 mmol), HCl (4.85 mL, 55.00 mmol), NaNO₂ (1.32 g, 18.60 mmol), THF 156 mL 및 증류수 39 mL를 500 mL 3-구 둥근 플라스크에 넣고, 이 용액을 0℃의 질소 분위기에서 2 시간 동안 교반시켰다. 이어서, 상기 플라스크에 phenol (1.77 g, 18.60 mmol), K₂CO₃ (1.30 g, 19.10 mmol), Na₂CO₃ (1.44 g, 27.10 mmol) 및 THF 128 mL 와 H₂O 32 mL를 첨가하여 상온에서 12 시간 동안 더 교반시켰다. 이후 회전증발기를 사용하여 반응 용액에서 용매를 제거하였다. 이렇게 얻은 고체를 메틸렌클로라이드 (MC) 300 mL와

증류수 300 mL가 들어 있는 분별깔때기에 넣고 강하게 흔들어진 다음, 미반응의 염들이 녹아 있는 수용액 층을 제거하였다. 남은 MC 용액에 무수 마그네슘설페이트 10.0 g를 넣고 30 분간 교반시킨 다음, 여과하여 유기 층에 녹아 있는 미량의 물을 제거하였다. 그 후 MC 용액의 용매를 증발시키고, 얻은 고체를 노말헥산 300 mL에 넣은 후 40°C로 가열하여 녹인 후, 냉각시켜 재결정하였다. 재결정된 고체 생성물을 여과한 후 진공오븐에서 24 시간 동안 감압하면서 건조시켜 노란색의 DHAB를 얻었다 (수율: 65 %; Tm: 90°C).

[0077] 합성한 DHAB의 화학적 구조는 수소핵자기공명 (¹H-NMR) 스펙트럼으로 확인하였으며, 그 결과는 다음과 같다.



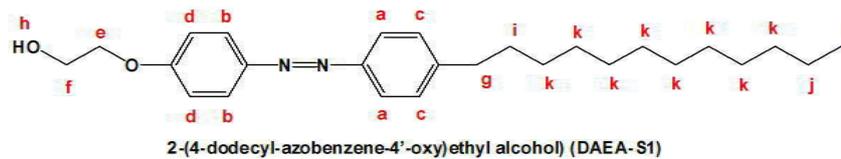
[0078]

[0079] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): a, 7.86 (d, 2H); b, 7.79 (d, 2H); c, 7.30 (d, 2H); d, 6.94 (d, 2H); e, 5.04 (d, 1H); f, 2.67 (t, 2H); g, 1.65 (q, 2H); h, 1.32 (s, 2H); i, 1.26 (m, 16H); j, 0.88 (t, 3H).

[0081] 제조예 2: 2-(4-도데실아조벤젠-4'-옥시)에탄올 (DAEA-S1)의 합성

[0082] 제조예 1에서 합성한 DHAB (5.00 g, 13.60 mmol), K₂CO₃ (1.14 g, 8.25 mmol) 및 diglyme 50 mL를 2-구 둥근 플라스크에 넣은 다음, 상온 및 질소 분위기에서 30 분간 교반시켰다. 이 용액에 2-클로로에탄올 (2.20 g, 27.28 mmol)을 넣고 140°C에서 48 시간 동안 더 교반시켰다. 반응 용액을 H₂O 1L에 부어 침전시키고, 1 시간 동안 교반하여 미반응의 K₂CO₃를 녹인 다음 여과하여 미반응의 DHAB와 생성물이 혼합된 고체 침전물을 얻었다. 이 침전물을 클로로포름 200 mL에 녹인 다음, 무수 마그네슘설페이트 10.0 g을 넣고 30 분간 교반시킨 후 여과하여 침전물에 녹아 있는 미량의 물을 제거하였다. 여과된 클로로포름 용액의 용매를 증발시킨 후, 얻은 고체 혼합물을 전개용매로서 노말헥산/에틸아세테이트(EA) = 1/1(부피비) 혼합용매를 사용하여 컬럼크로마토그래피법으로 분리하여 노란색의 순수한 고체 생성물 2-(4-dodecylazobenzene-4'-oxy)ethanol (DAEA-S1)를 얻었다 (수율: 70%; Tm: 119°C).

[0083] 합성한 DAEA-S1의 화학적 구조는 수소핵자기공명스펙트럼 (¹H-NMR spectrum) 으로 확인하였으며, 그 결과는 다음과 같다.



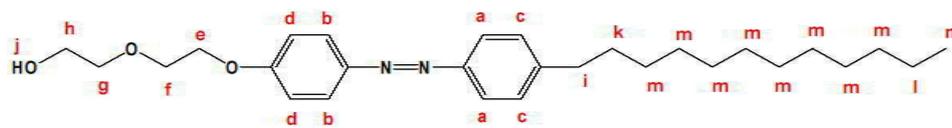
[0084]

[0085] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 7.90 (d, ArH, 2H), 7.80 (d, ArH, 2H), 7.30 (d, ArH, 2H), 7.04 (d, ArH, 2H), 4.17 (t, Ar-OCH₂, 2H), 4.01 (d, COOCH₂, 2H), 2.67 (t, Ar-CH₂, 2H), 2.07 (t, OH, 1H), 1.63 (q, ArCH₂CH₂, 2H), 1.32 (s, CH₃CH₂, 2H), 1.26 (m, -CH₂-, 16H), 0.88 (t, CH₂CH₃, 3H).

[0087] 제조예 3: 2-[2-(4-도데실아조벤젠-4'-옥시)에톡시]에탄올 (DAEA-S2)의 합성

[0088] 제조예 2에서 2-클로로에탄올 대신 2-(2-클로로에톡시)에탄올 (3.40 g, 27.28 mmol)을 넣는 것을 제외하고는 전술한 제조예 2와 동일한 방법으로 노란색의 순수한 고체 생성물 2-[2-(4-dodecylazobenzene-4'-oxy)ethoxy]ethyl alcohol (DAEA-S2)을 얻었다 (수율: 87%; Tm: 106°C).

[0089] 합성한 DAEA-S2의 화학적 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며, 그 결과는 다음과 같다.



2-[2-(4-dodecyl-azobenzene-4'-oxy)ethyl-oxy]ethyl alcohol (DAEA-S2)

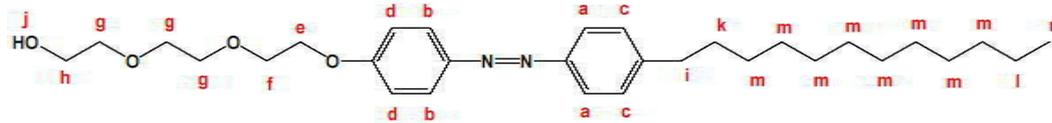
[0090]

[0091] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 7.90 (d, ArH, 2H), 7.80 (d, ArH, 2H), 7.30 (d, ArH, 2H), 7.03 (d, ArH, 2H), 4.23 (t, Ar-OCH₂, 2H), 3.92 (t, COOCH₂, 2H), 3.79 and 3.70 (t, CH₂OCH₂, 4H), 2.67 (t, Ar-CH₂, 2H), 2.07 (t, OH, H), 1.63 (q, ArCH₂CH₂, 2H), 1.32 (s, CH₃CH₂, 2H), 1.26 (m, -CH₂-, 16H), 0.88 (t, CH₂CH₃, 3H).

[0093] 제조예 4: 2-{2-[2-(4-도데실아조벤젠-4'-옥시)에톡시]에톡시}에탄올 (DAEA-S3)의 합성

[0094] 제조예 2에서 2-클로로에탄올 대신 2-[2-(2-클로로에톡시)에톡시]에탄올 (4.60 g, 27.28 mmol)을 넣는 것을 제외하고는 전술한 제조예 2와 동일한 방법으로 노란색의 순수한 고체 생성물 2-{2-[2-(4-dodecylazobenzene-4'-oxy)ethoxy]ethoxy}ethyl alcohol (DAEA-S3)을 얻었다 (수율: 71%; T_m: 92 °C).

[0095] 합성한 DAEA-S3의 화학적 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며, 그 결과는 다음과 같다.



2-[2-[2-(4-dodecyl-azobenzene-4'-oxy)ethyl-oxy]ethyl-oxy]ethyl alcohol (DAEA-S3)

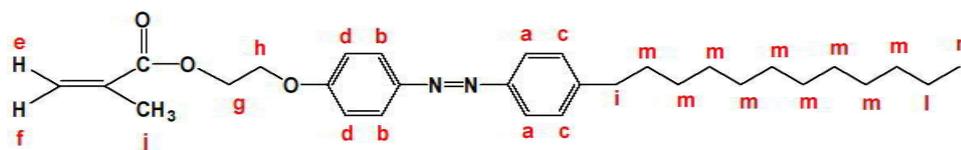
[0096]

[0097] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 7.89 (d, ArH, 2H), 7.79 (d, ArH, 2H), 7.30 (d, ArH, 2H), 7.03 (d, ArH, 2H), 4.23 (t, Ar-OCH₂, 2H), 3.91 (t, COOCH₂, 2H), 3.73 and 3.63 (t, CH₂OCH₂, 8H), 2.67 (t, Ar-CH₂, 2H), 2.31 (s, OH, H), 1.63 (q, ArCH₂CH₂, 2H), 1.32 (s, CH₃CH₂, 2H), 1.26 (m, -CH₂-, 16H), 0.88 (t, CH₂CH₃, 3H).

[0099] 제조예 5: 아조단량체[2-(4-도데실아조벤젠-4'-옥시)에틸 메타크릴레이트 (DAEMA-S1)]의 제조

[0100] 제조예 2에서 제조한 DAEA-S1 (2.00 g, 4.87 mmol), triethylamine (0.59 g, 5.85 mmol) 및 anhydrous THF 100 mL를 1-구 둥근 플라스크에 넣고, 상온 및 질소 분위기에서 30 분간 교반시켰다. 이어서, 상기 플라스크에 methacryloyl chloride (0.61 g, 5.85 mmol)을 넣고 상온에서 24 시간 동안 더 교반시켰다. 이후, 증발기를 사용하여 상기 반응 용액으로부터 용매를 제거하였다. 이렇게 얻은 고체를 MC 300 mL에 녹이고, NaHCO₃ 수용액 (5 wt% in H₂O) 300 mL와 함께 분별깔때기에 넣고 강하게 흔들어준 다음, 수용액 층을 분리하여 미반응의 methacryloyl chloride를 제거하였다. 분리된 MC 용액에 무수마그네슘설페이트 1.0 g를 넣고 30 분간 교반시킨 다음 여과하여 미량의 물을 제거하였다. 여과된 클로로포름 용액의 용매를 증발시킨 후, 노말헥산/EA=3:1(부피비) 혼합용매를 사용하여 컬럼크로마토그래피법으로 분리하여 노란색의 고체 생성물 2-(4-dodecylazobenzene-4'-oxy)ethyl methacrylate (DAEMA-S1) 단량체를 얻었다 (수율: 73%; T_m: 61°C).

[0101] 합성한 DAEMA-S1 단량체의 화학적 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며, 그 결과는 다음과 같다.



2-(4-dodecyl-azobenzene-4'-oxy)ethyl methacrylate (DAEMA-S1)

[0102]

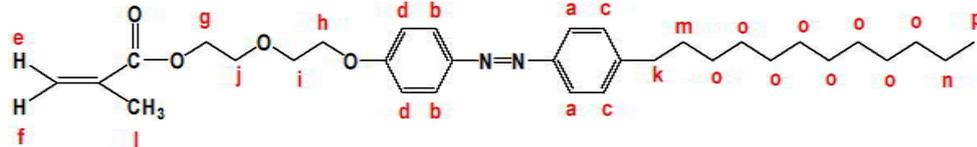
[0103] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 7.90 (d, ArH, 2H), 7.80 (d, ArH, 2H), 7.30 (d, ArH, 2H), 7.03 (d, ArH, 2H), 6.17 and 5.61 (s, =CH₂, 2H), 4.53 (t, Ar-OCH₂, 2H), 4.31 (t, COOCH₂, 2H), 2.67 (t, Ar-CH₂, 2H), 1.97 (s, CCH₃,

3H), 1.65 (q, ArCH₂CH₂, 2H), 1.32 (s, CH₃CH₂, 2H), 1.26 (m, -CH₂-, 16H), 0.88 (t, CH₂CH₃, 3H).

[0105] 제조예 6: 아조단량체[2-[2-(4-도데실아조벤젠-4'-옥시)에톡시]에틸 메타크릴레이트 (DAEMA-S2)]의 제조

[0106] 제조예 5에서 제조예 3의 DAEMA-S2 (2.00 g, 4.40 mmol)를 사용하는 것을 제외하고는 전술한 제조예 5와 동일한 방법으로 노란색의 2-[2-(4-dodecylazobenzene-4'-oxy)ethyleneoxy]ethyl methacrylate (DAEMA-S2) 단량체를 얻었다 (수율: 28%; T_m: 53°C).

[0107] 합성한 DAEMA-S2 단량체의 화학적 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며, 그 결과는 다음과 같다.



2-[2-(4-dodecyl-azobenzene-4'-oxy)ethyleneoxy]ethyl methacrylate (DAEMA-S2)

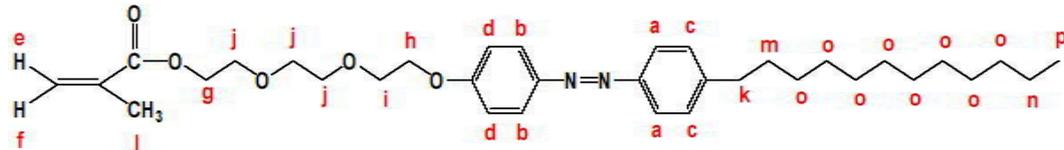
[0108]

[0109] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 7.89 (d, ArH, 2H), 7.80 (d, ArH, 2H), 7.30 (d, ArH, 2H), 7.02 (d, ArH, 2H), 6.13 and 5.58 (s, =CH₂, 2H), 4.35 (t, Ar-OCH₂, 2H), 4.22 (t, COOCH₂, 2H), 3.91 and 3.85 (t, CH₂OCH₂, 4H), 2.67 (t, Ar-CH₂, 2H), 1.95 (s, CCH₃, 3H), 1.65 (q, ArCH₂CH₂, 2H), 1.32 (s, CH₃CH₂, 2H), 1.26 (m, -CH₂-, 16H), 0.88 (t, CH₂CH₃, 3H).

[0111] 제조예 7: 아조단량체[2-{2-[2-(4-도데실아조벤젠-4'-옥시)에톡시]에톡시}-에틸 메타크릴레이트 (DAEMA-S3)]의 제조

[0112] 제조예 5에서 제조예 4의 DAEMA-S3 (2.00 g, 4.01 mmol)를 사용하는 것을 제외하고는 전술한 제조예 5와 동일한 방법으로 노란색의 2-{2-[2-(4-dodecylazobenzene-4'-oxy)ethyleneoxy]ethyloxy}ethyl methacrylate (DAEMA-S3) 단량체를 얻었다 (수율: 73%; T_m: 50°C).

[0113] 합성한 DAEMA-S3 단량체의 화학적 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며, 그 결과는 다음과 같다.



2-{2-[2-(4-dodecyl-azobenzene-4'-oxy)ethyleneoxy]ethyloxy}ethyl methacrylate (DAEMA-S3)

[0114]

[0115] ¹H-NMR(CDCl₃, ppm): 7.89 (d, ArH, 2H), 7.80 (d, ArH, 2H), 7.30 (d, ArH, 2H), 7.02 (d, ArH, 2H), 6.14 and 5.57 (s, =CH₂, 2H), 4.32 (t, Ar-OCH₂, 2H), 4.21 (t, COOCH₂, 2H), 3.90 and 3.74 (t, CH₂OCH₂, 8H), 2.67 (t, Ar-CH₂, 2H), 1.95 (s, CCH₃, 3H), 1.65 (q, ArCH₂CH₂, 2H), 1.32 (s, CH₃CH₂, 2H), 1.26 (m, -CH₂-, 16H), 0.88 (t, CH₂CH₃, 3H).

[0117] 실시예 1: 아조중합체(PDAEMA-S1)의 제조

[0118] 제조예 5의 DAEMA-S1 (0.50 g, 1.04 mmol), Anisole (2.25 mL) 및 라디칼 개시제 (Azoisobutyronitrile, AIBN 5.00 mg)를 15 mL 앰플에 넣은 후 동결-해동 방법(freeze-thawing method)으로 용액 내에 존재하는 산소를 제거한 다음, 앰플을 밀봉하고 48 시간 동안 70°C에서 라디칼 중합 반응을 진행시켰다. 중합 반응을 종결한 후 중합 용액에 THF (5 mL)를 넣고 희석시킨 다음, 중합 용액을 300 mL의 메탄올에 부어 침전시켰다. 얻어지는 혼합물을 여과하고 건조시켜 중합체를 얻었다. 제조한 중합체를 다시 THF 용매에 녹인 다음 과량의 메탄올에 재침전시키고 이를 여과한 후, 상온의 진공 오븐 속에서 24 시간 건조시켜 아조중합체 PDAEMA-S1를 얻었다. 중합 전환율은 64%이었으며, 수평균분자량(M_n)은 37,600g/mol이었다. 중합체의 분자량 분포는 3.26이었으며, 용융온도(T_m)는 192 내지 194°C이었다.

- [0119] 아조중합체 PDAEMA-S1의 화학적 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며, 그 결과는 다음과 같다.
- [0120] ¹H-NMR(CDC₁₃, ppm): 7.72 (m, ArH, 4H), 7.18 (m, ArH, 2H), 6.77 (m, ArH, 2H), 4.12 (m, OCH₂CH₂, 4H), 2.57 (m, Ar-CH₂, 2H), 1.85 (m, CCH₂, 3H), 1.57 (m, ArCH₂CH₂, 2H), 1.23 (m, -CH₂-, 18H), 1.05 (m, -CH₂-, 3H), 0.86 (m, CH₂CH₃, 3H).
- [0122] 실시예 2: 아조중합체(PDAEMA-S2)의 제조
- [0123] 실시예 1에서 제조예 5의 DAEMA-S1 (0.50 g, 1.04 mmol) 및 Anisole (2.25 mL) 대신 제조예 6의 DAEMA-S2 (0.50 g, 0.96 mmol) 및 THF (2.25 mL)를 사용하는 것을 제외하고는 전술한 실시예 1과 동일한 방법으로 아조중합체 PDAEMA-S2를 얻었다. 중합 전환율은 58%이었으며, 수평균분자량(M_n)은 27,400g/mol이었다. 중합체의 분자량 분포는 2.10이었으며, 용융온도(T_m)는 157 내지 159°C이었다.
- [0124] 아조중합체 PDAEMA-S2의 화학적 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며, 그 결과는 다음과 같다.
- [0125] ¹H-NMR(CDC₁₃, ppm): 7.79 (d, ArH, 2H), 7.72 (d, ArH, 2H), 7.19 (d, ArH, 2H), 6.91 (m, ArH, 2H), 4.04 (m, Ar-OCH₂, COOCH₂, 4H), 3.69 and 3.62 (m, CH₂OCH₂, 2H), 2.58 (m, Ar-CH₂, 2H), 1.88 (m, CCH₂, 3H), 1.58 (m, ArCH₂CH₂, 2H), 1.22 (m, -CH₂-, 18H), 1.07 (m, -CH₂-, 3H), 0.85 (m, CH₂CH₃, 3H).
- [0127] 실시예 3: 아조중합체(PDAEMA-S3)의 제조
- [0128] 실시예 1에서 제조예 5의 DAEMA-S1 (0.50 g, 1.04 mmol) 및 라디칼 개시제 (Azoisobutyronitrile, AIBN 5.00 mg) 대신 제조예 7의 DAEMA-S3 (0.50 g, 0.88 mmol)과 개시제 BPO (5.00 mg)를 사용하는 것을 제외하고는 전술한 실시예 1과 동일한 방법으로 아조중합체 PDAEMA-S3를 얻었다. 중합 전환율은 32%이었으며, 수평균분자량(M_n)은 33,500g/mol이었다. 중합체의 분자량 분포는 1.78이었으며, 용융온도(T_m)는 132°C이었다.
- [0129] 아조중합체 PDAEMA-S3의 화학적 구조는 ¹H-NMR 스펙트럼으로 확인하였으며, 그 결과는 다음과 같다.
- [0130] ¹H-NMR(CDC₁₃, ppm): 7.81 (d, ArH, 2H), 7.74 (d, ArH, 2H), 7.22 (d, ArH, 2H), 6.93 (d, ArH, 2H), 4.08 (m, Ar-OCH₂, COOCH₂, 4H), 3.79, 3.64 and 3.60 (m, CH₂OCH₂, 8H), 2.59 (m, Ar-CH₂, 2H), 1.88 (m, CCH₂, 3H), 1.58 (m, ArCH₂CH₂, 2H), 1.23 (m, -CH₂-, 18H), 1.07 (m, -CH₂-, 3H), 0.85 (m, CH₂CH₃, 3H).
- [0132] 시험예 1: 아조중합체의 물성 평가
- [0133] 상기 실시예 1, 2 및 3에서 합성한 아조중합체의 유리전이온도(T_g, glass transition temperature), 네마틱 액정전이온도(T_N, nematic liquid crystalline transition temperature) 및 용융온도(T_m, melting temperature)는 시차스캐닝열분석기(DSC)로 측정되었고, 그 결과는 도 1에 나타내었다.
- [0134] 도 1을 참고하면, 실시예 1 내지 3에서 합성한 아조중합체가 안정적인 상전이를 보여 말단에 도입된 알킬 사슬에 의한 자기조립 거동을 확인할 수 있었으며, 아조중합체 내의 에틸렌옥시 그룹의 길이가 증가할수록 아조중합체의 유리전이온도, 네마틱 액정전이온도 및 용융온도가 감소하는 경향을 확인할 수 있었다.
- [0136] 시험예 2: 아조중합체 착물의 광학적 특성 평가
- [0137] <아조중합체의 착물 제조>
- [0138] 실시예 1 내지 3에서 합성한 아조중합체와 LiPF₆, NaPF₆ 및 KPF₆의 금속염을 하기 표 1에 기재된 함량으로 클로로포름/아세토니트릴=3/1 부피비의 혼합용매 100 mL에 넣고, 1 시간 동안 교반시켜, 아조중합체가 금속염으로부터 유리된 Li⁺, Na⁺ 또는 K⁺ 양이온들과 착물을 형성하도록 유도하였다.

표 1

	PDAEMA-S1	PDAEMA-S2	PDAEMA-S3	LiPF ₆	NaPF ₆	KPF ₆
착물 1	2.3 mg			100 당량		

착물 2	2.3 mg				100 당량	
착물 3	2.3 mg					100 당량
착물 4		2.6 mg		100 당량		
착물 5		2.6 mg			100 당량	
착물 6		2.6 mg				100 당량
착물 7			2.8 mg	100 당량		
착물 8			2.8 mg		100 당량	
착물 9			2.8 mg			100 당량

- [0140] 상기 표 1에서 LiPF₆, NaPF₆ 및 KPF₆의 함량 단위는 '당량'으로서 중합체 1 당량에 대한 금속염의 '당량'을 의미한다.
- [0142] 착물 1, 착물 2, 착물 4, 착물 5, 착물 7 및 착물 8의 경우, 금속염 첨가 후 착물의 색이 연한 노란색에서 진한 주황색으로 변화였다. 또한, LiPF₆ 염을 첨가하여 얻어진 착물 1, 착물 4 및 착물 7에서 NaPF₆ 염을 첨가하여 얻은 착물 2, 착물 5 및 착물 8 대비 더 진한 색상이 발현되었다.
- [0143] 그러나, 실시예 1 내지 3에서 합성한 아조중합체 용액에 KPF₆ 염을 첨가하여 얻은 착물 3, 착물 6 및 착물 9에서는 용액의 색이 변화되지 않았다.
- [0144] 이로부터, 실시예 1 내지 3에서 합성한 아조중합체가 Li⁺ 및 Na⁺ 양이온과는 착물을 형성할 수 있고, K⁺ 양이온과는 착물을 형성하지 못하며, 실시예 1 내지 3에서 합성한 아조중합체는 Na⁺ 양이온보다 Li⁺ 양이온에 대하여 더 높은 선택성을 가지는 것이 확인된다.
- [0145] 이러한 결과는 하기 광학적 특성 평가 및 NMR 평가를 통하여도 확인된다.
- [0147] 일반적으로 아조벤젠 그룹은 상온에서 약 95 대 5의 비율로 열역학적으로 안정한 트랜스 구조와 불안정한 시스 구조를 포함한다. 따라서 아조벤젠 그룹이 도입된 단분자 또는 중합체를 포함하는 용액의 흡수 스펙트럼에서는 약 360 nm 부근에서 안정한 트랜스 구조에 의한 강한 흡수밴드가 나타나며, 약 450 nm 부근에서 불안정한 시스 구조에 의한 약한 흡수밴드가 나타난다. 이 용액에 약 360 nm의 파장을 갖는 자외선을 조사하면 아조벤젠 그룹의 광이성화반응에 의해 트랜스 구조가 시스 구조로 전환된다. 이때 구조 전환의 속도는 자외선의 세기와 조사 시간에 비례한다. 하지만, 불안정한 시스 구조는 외부의 자극이 없으면 자발적으로 트랜스 구조로 되돌아간다.
- [0149] 이러한 원리를 이용하여 본 발명의 일 구현예에 따른 아조중합체의 알칼리 금속 이온 센서로의 응용성을 조사하였다. 이를 위해, 착물 1 내지 9에 자외선-가시광선 분광기(UV-Vis spectrophotometer)를 이용하여 흡수 스펙트럼을 측정하고, 상기 착물 1 내지 9에 365nm 파장의 자외선을 5 분간 조사한 후 동일 방법을 통해 흡수 스펙트럼을 측정하였다.
- [0150] 그리고, 착물의 흡수 스펙트럼 측정 결과와 비교하기 위해 실시예 1 내지 3에서 합성한 아조중합체의 용액을 제조하고, 순수한 아조중합체 용액에 상술한 방법과 동일한 방법으로 365nm 파장의 자외선을 조사하기 전과 후의 흡수 스펙트럼을 각각 측정하였다.
- [0151] 한편, 용액의 자외선-가시광선 스펙트럼에 대한 주어진 파장에서의 흡수세기(absorbance (A), 단위 없음)는 용매에 녹아있는 시료의 몰당흡광계수(molar absorptivity (ϵ), L \cdot mol⁻¹ \cdot cm⁻¹), 시료의 농도(c, mol/L) 및 빛이 통과하는 용액의 거리(b, cm)에 각각 비례하며, A= ϵ bc 식으로 주어진다.
- [0152] 따라서, 착물 또는 순수한 아조중합체 용액에서 존재하는 아조 그룹의 트랜스 및 시스 구조의 비율은 최대흡수 파장에서의 흡수세기에 대한 상대적인 비율(%) 즉 다음의 식으로부터 계산할 수 있다.
- [0153] 트랜스 또는 시스 구조의 비율(%) = [(A_{트랜스} 또는 A_{시스})/(A_{트랜스}+A_{시스})]X100
- [0155] 하기 표 2에는 실시예 1 내지 3에서 합성한 아조중합체의 용액을 이용하여 얻은 흡수 스펙트럼에서 자외선 조사 전 후의 트랜스 구조에 의해 강한 흡수밴드가 나타나는 파장, 그 파장에서의 흡광도(absorbance) 및 상기 흡광도로부터 계산한 트랜스 구조의 비율과 자외선 조사 전 후의 시스 구조에 의해 강한 흡수밴드가 나타나는 파장, 그 파장에서의 흡광도 및 상기 흡광도로부터 계산한 시스 구조의 비율을 나타내었다.

표 2

			실시에 1	실시에 2	실시에 3
트랜스 구조	조사 전	파장	347 nm	350 nm	351 nm
		흡광도	1.13	0.89	1.33
		비율	97%	93%	95%
	조사 5분 후	파장	347 nm	350 nm	351 nm
		흡광도	0.05	0.06	0.05
		비율	34%	38%	30%
시스 구조	조사 전	파장	443 nm	445 nm	442 nm
		흡광도	0.03	0.06	0.07
		비율	3%	7%	5%
	조사 5분 후	파장	445 nm	445 nm	444 nm
		흡광도	0.09	0.10	0.12
		비율	66%	62%	70%

[0157] 상기 표 2를 참조하면, 실시에 1 내지 3에서 합성된 아조중합체들은 에틸렌옥시 그룹의 길이와 상관없이, 약 350 nm 및 445 nm의 파장에서 아조벤젠 그룹의 트랜스 및 시스 구조에 의한 강한 흡수밴드와 약한 흡수밴드가 각각 나타났다.

[0158] 이들 아조중합체의 용액에 자외선을 조사하면, 전술한 아조벤젠의 광이성화반응을 통하여 아조벤젠의 트랜스 구조가 자외선 조사시간(irradiation time)에 비례하여 시스 구조로 전환된다. 이에 따라, 자외선 조사시간에 비례하여 약 350 nm에서 나타나는 트랜스 구조에 의한 흡수밴드의 세기는 감소하고, 약 445 nm에서 나타나는 시스 구조에 의한 흡수밴드의 세기는 매우 조금씩 증가하는 것이 확인된다.

[0160] 하기 표 3에는 실시에 1 내지 3에서 합성한 아조중합체의 용액에 LiPF₆를 첨가한 착물을 이용하여 얻은 흡수 스펙트럼에서 자외선 조사 전 후의 트랜스 구조에 의해 강한 흡수밴드가 나타나는 파장, 그 파장에서의 흡광도(absorbance) 및 상기 흡광도로부터 계산한 트랜스 구조의 비율과 자외선 조사 전 후의 시스 구조에 의해 강한 흡수밴드가 나타나는 파장, 그 파장에서의 흡광도 및 상기 흡광도로부터 계산한 시스 구조의 비율을 나타내었다.

표 3

			착물 1	착물 4	착물 7
트랜스 구조	조사 전	파장	347 nm	351 nm	352 nm
		흡광도	1.01	1.08	1.15
		비율	76%	76%	75%
	조사 5분 후	파장	347 nm	351 nm	352 nm
		흡광도	0.83	0.86	0.95
		비율	69%	69%	69%
시스 구조	조사 전	파장	470 nm	469 nm	471 nm
		흡광도	0.31	0.34	0.38
		비율	24%	24%	25%
	조사 5분 후	파장	468 nm	468 nm	468 nm
		흡광도	0.37	0.40	0.42
		비율	31%	31%	31%

[0162] 상기 표 2의 실시에 1의 결과를 참조하면, 순수한 아조중합체 PDAEMA-S1 용액의 경우, 전술한 방법으로 계산한 자외선이 조사되기 전 트랜스 구조에 대한 시스 구조의 상대적인 비율(최대흡수파장의 세기에 대한 비율)이 3%로 나타났다. 그러나, 상기 표 3의 착물 1의 결과를 참조하면, LiPF₆ 금속염이 도입된 아조중합체 PDAEMA-S1 용액의 경우, 자외선이 조사되기 전 트랜스 구조에 대한 시스 구조의 상대적인 비율(최대흡수파장의 세기에 대한 비율)이 24%로 나타났다. 이에 따라, 아조중합체가 Li⁺ 양이온과 착물을 형성하면, 아조벤젠 그룹의 트랜스 구조에 대한 시스 구조의 상대적인 비율이 급격히 증가될 뿐만 아니라 흡수밴드의 폭이 약 100 nm에서 150 nm로 넓어지는 것이 확인된다.

[0163] 또한, 상기 표 3의 착물 1의 결과를 참조하면, 순수한 아조중합체와 비교하여 착물 1에서 트랜스 구조에 대한 최대흡수파장(λ_{max})은 변화가 없지만, 시스 구조에 대한 최대흡수파장은 442 nm 내지 445 nm에서 468 nm 내지 470 nm로 약 23 nm 내지 27 nm 장파장으로 이동하는 red shift 현상이 발견되었다. 또한, 착물이 형성된 후 자외선을 5분까지 조사한 경우, 시스 구조의 비율이 조사 전 24%에서 최대 31%까지 증가하는 경향을 보였다.

[0164] 그리고, 상기 표 2의 실시예 1의 결과 및 상기 표 3의 착물 1의 결과를 비교하면, 착물 1의 흡수 스펙트럼에서, 금속염이 도입되지 않은 자외선 조사 전의 아조중합체 용액의 흡수세기에 비하여, 자외선 조사 전후의 트랜스 구조의 흡수세기는 21 내지 28% 정도 감소하는 결과를 보이는 반면, 시스 구조의 흡수세기는 8 내지 10.3배 정도 급격히 증가하는 결과를 보였다.

[0165] 이러한 결과는 에틸렌옥시 그룹의 길이가 늘어난 아조중합체 (PDAEMA-S2 및 PDAEMA-S3)의 용액들(착물 4 및 7)의 시험 결과와도 일치하였다. 구체적으로, 상기 표 3의 착물 4 및 7을 참조하면, 아조중합체(PDAEMA-S2 및 PDAEMA-S3)들도 Li^+ 양이온과 착물을 형성할 때, 자외선 조사 전후의 시스 구조의 최대흡수파장이 최소 23 nm에서 최대 29 nm까지 장파장으로 이동하였다. 또한, 흡수세기도 최소 3.4배에서 최대 6.2배까지 급격히 증가하는 결과로 볼 때 시스 구조의 몰당흡광계수의 값이 크게 증가한다고 생각할 수 있다.

[0167] 하기 표 4에는 실시예 1 내지 3에서 합성한 아조중합체의 용액에 $NaPF_6$ 를 첨가한 착물을 이용하여 얻은 흡수 스펙트럼에서 자외선 조사 전 후의 트랜스 구조에 의해 강한 흡수밴드가 나타나는 파장, 그 파장에서의 흡광도(absorbance) 및 상기 흡광도로부터 계산한 트랜스 구조의 비율과 자외선 조사 전 후의 시스 구조에 의해 강한 흡수밴드가 나타나는 파장, 그 파장에서의 흡광도 및 상기 흡광도로부터 계산한 시스 구조의 비율을 나타내었다.

표 4

			착물 2	착물 5	착물 8
트랜스 구조	조사 전	파장	348 nm	351 nm	351 nm
		흡광도	1.14	1.28	1.31
		비율	94%	92%	92%
	조사 5분 후	파장	348 nm	351 nm	351 nm
		흡광도	0.91	0.80	0.99
		비율	87%	85%	84%
시스 구조	조사 전	파장	444 nm	442 nm	439 nm
		흡광도	0.07	0.12	0.11
		비율	6%	8%	8%
	조사 5분 후	파장	445 nm	443 nm	441 nm
		흡광도	0.14	0.14	0.19
		비율	13%	15%	16%

[0169] 상기 표 4를 참조하면, $NaPF_6$ 금속염이 도입된 아조중합체 착물 용액들의 경우에는 아조중합체 자체 용액들과 비교할 때, 아조벤젠의 트랜스 구조에 의한 최대흡수파장의 변화는 거의 관찰되지 않았다. 그러나, 자외선 조사 전후의 $NaPF_6$ 금속염이 도입된 아조중합체 착물 용액들의 경우에는 단지 아조벤젠의 트랜스 구조의 흡수세기가 자외선 조사 전의 아조중합체 자체 용액의 값들과 비교할 때, 전술한 Li^+ 과 형성된 착물 용액과 달리 최대 10% (PDAEMA-S1), 8% (PDAEMA-S2) 및 11% (PDAEMA-S3)로 비교적 조금 감소하였다. 이외에, 자외선 조사 전후의 착물에 대한 시스 구조의 최대흡수파장은 거의 변화가 없었으며, 흡수세기는 약 2배 증가하였다.

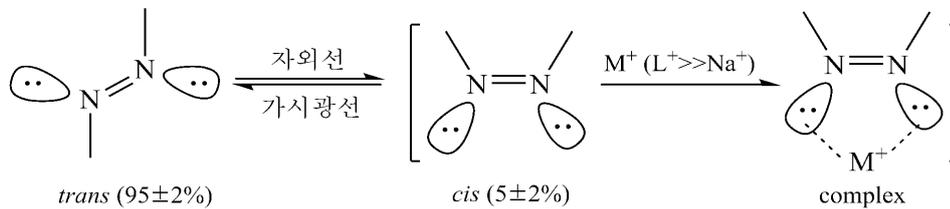
[0171] 하기 표 5에는 실시예 1 내지 3에서 합성한 아조중합체의 용액에 KPF_6 를 첨가한 착물을 이용하여 얻은 흡수 스펙트럼에서 자외선 조사 전 후의 트랜스 구조에 의해 강한 흡수밴드가 나타나는 파장, 그 파장에서의 흡광도(absorbance) 및 상기 흡광도로부터 계산한 트랜스 구조의 비율과 자외선 조사 전 후의 시스 구조에 의해 강한 흡수밴드가 나타나는 파장, 그 파장에서의 흡광도 및 상기 흡광도로부터 계산한 시스 구조의 비율을 나타내었다.

표 5

			착물 3	착물 6	착물 9
트랜스 구조	조사 전	파장	349 nm	349 nm	352 nm
		흡광도	0.98	1.06	1.11
		비율	93%	93%	92%
	조사 5분 후	파장	349 nm	349 nm	352 nm
		흡광도	0.09	0.09	0.08
		비율	43%	41%	35%
시스 구조	조사 전	파장	443 nm	443 nm	443 nm
		흡광도	0.07	0.08	0.09
		비율	7%	7%	8%
	조사 5분 후	파장	443 nm	444 nm	445 nm
		흡광도	0.11	0.13	0.14
		비율	57%	59%	65%

[0173] 상기 표 5를 참조하면, KPF₆ 금속염이 도입된 아조중합체 용액들의 경우, Li⁺ 또는 Na⁺ 양이온들이 도입된 아조중합체 착물 용액의 흡수 스펙트럼과 달리, 자외선의 조사시간이 증가될수록 아조벤젠의 안정적인 트랜스 구조의 흡수세기가 급격히 감소되면서 시스 구조로 최대 65% 전환되는 물론, 시스 구조의 최대흡수파장의 변화도 전혀 관찰되지 않았다. 그 결과, KPF₆ 금속염이 도입된 아조중합체 용액들의 흡수 스펙트럼은 금속염이 전혀 첨가되지 않은 아조중합체 자체 용액들의 흡수 스펙트럼과 거의 일치하였다. 이러한 결과로부터 본 발명의 일 구현예에 따른 아조중합체는 이에 도입된 에틸렌옥시 그룹의 길이에 관계없이 K⁺ 양이온과 착물을 형성하지 못한다는 것을 확인할 수 있었다.

[0175] 이상의 결과를 근거로, 아조중합체와 결합된 금속 이온 중 적어도 일부는 하기와 같은 메커니즘으로 아조중합체의 시스-아조 그룹과 결합하여 착물을 형성한다고 예상할 수 있다.



[0176] 즉, 아조중합체 내에 존재하는 아조 그룹은 상온에서 열역학적으로 안정적인 트랜스 구조와 불안정한 시스 구조의 비율이 95% 대 5%의 비율로 존재한다(오차범위 ±2%). 이때 LiPF₆ 금속염으로부터 유리된 Li⁺ 양이온이 존재하면, 불안정한 시스 구조를 구성하는 질소 원자의 비공유 전자쌍과 강하게 결합하여 새로운 착물 구조를 형성한다. 하지만 NaPF₆ 금속염으로부터 유리된 Na⁺ 양이온이 존재하면, Li⁺ 양이온으로부터 유도된 착물 보다 결합력이 약한 착물이 형성된다. 그 이유는 양이온의 반경이 훨씬 작을 뿐만 아니라 전자에 대한 친화도가 큰 Li⁺ 양이온이 Na⁺ 보다 결합력이 훨씬 강한 시스 착물을 형성하기 때문이다. 그 결과, Li⁺ 양이온이 존재하는 경우, 시스 구조로부터 유도된 최대흡수파장이 금속염이 포함되지 않은 아조중합체 자체 용액 보다 자외선 조사 전 후 20 nm 이상 장파장으로 이동할 뿐만 아니라 착물의 몰당흡광계수의 값이 크게 증가하여 흡수세기의 값도 급격히 증가하였다. 하지만, Na⁺로부터 유도된 착물 용액의 경우, 자외선 조사 전후의 트랜스 구조가 단지 7% 감소하면서 시스 구조가 약 2배 증가하였을 뿐 최대흡수파장과 흡수세기의 값은 금속염이 포함되지 않은 아조중합체 자체 용액의 파장 또는 값과 거의 동일하였다. 반면에 K⁺ 양이온의 경우 착물을 형성하지 않았다.

[0179] 이런 결과로부터 본 발명의 일 구현예에 따른 아조중합체가 알칼리 금속 양이온들 중 Li⁺ 양이온에 대하여 가장 우수한 선택성을 보인다는 사실을 발견하였다. 그리고, 도입된 에틸렌옥시 그룹의 길이는 양이온의 선택성과 무관하다는 사실도 확인하였다. 결론적으로, 알칼리 금속 양이온의 크기에 따른 선택성은 아조중합체에 도입된 에

틸렌옥시 그룹의 길이에 관계없이 $Li^+ \gg Na^+ \gg K^+$ (선택성 없음) 순서임을 확인할 수 있었다.

[0181] 시험예 4: 아조중합체 착물의 NMR 평가

[0182] 실시예 1 내지 3에서 합성한 아조중합체 (PDAEMA-S1, PDAEMA-S2 또는 PDAEMA-S3, 7.5×10^{-3} M)와 알칼리 금속 염인 $LiPF_6$, $NaPF_6$ 또는 KPF_6 (중합체 1 당량에 대하여 100 당량)을 $CDCl_3$ (0.60 mL)와 CD_3CN (0.20 mL)의 혼합용매에 넣고 10 분 동안 교반시켜 금속염이 도입된 용액을 제조하였다. 이후, 상온에서 각각의 용액에 대한 1H -NMR (400 MHz) 스펙트럼을 측정하고, 이를 도 2 내지 4에 도시하였다.

[0184] 도 2a를 참조하면, 순수한 아조중합체 (PDAEMA-S1)의 NMR 스펙트럼에서는 상온에서 주로 (약 $95 \pm 2\%$) 존재하는 트랜스-아조벤젠 그룹의 수소 피크가 확인된다. 구체적으로, 순수한 아조중합체 (PDAEMA-S1)에서, 트랜스-아조벤젠 그룹에 존재하는 8개의 수소 중 아조 그룹 $-N=N-$ 의 ortho 위치에 존재하는 4개의 수소는 7.68ppm (1번 및 2번 수소, 4H)에서 단일피크(singlet peak)로 나타나고, 아조 그룹 $-N=N-$ 의 meta 위치에 존재하는 4개의 수소는 7.15ppm (3번 수소, 2H) 및 6.76ppm (4번 수소, 2H)에서 두 개의 단일피크(singlet peak)로 나타났다.

[0185] 하지만, 도 2b 및 도 2c를 참조하면, $LiPF_6$ 또는 $NaPF_6$ 금속염으로부터 유리된 Li^+ 또는 Na^+ 양이온이 PDAEMA-S1과 착물을 형성한 경우, 상기 결과와 달리, 아조벤젠(트랜스-아조벤젠 함량: 94-75%, 시스-아조벤젠 함량: 6-25%)에 존재하는 8개의 수소 중 아조 그룹의 ortho 위치에 존재하는 4개의 수소가 약 8.0ppm (1번 수소, 2H) 및 7.8ppm (2번 수소, 2H)에서 두 개의 단일피크로 분리되어 나타났다. 그리고, 상기 아조 그룹의 meta 위치에 존재하는 4개의 수소도 7.3ppm (도 2b 및 2c의 3번 수소, 2H), 7.1ppm (도 2b 및 2c의 4번 수소, 2H)에서 두 개의 단일피크(singlet peak)로 나타났다. 또한, 아조중합체의 착물에서는 순수한 아조중합체 대비 트랜스-아조벤젠의 수소 피크들의 위치가 모두 0.2 내지 0.4 ppm씩 down field로 이동하였다. 그리고, 착물들의 경우 금속 양이온과 결합할 수 있는 리간드로서 도입한 에틸렌옥시 $[-CH_2CH_2O-]$ 그룹의 수소 피크들의 위치(도 2b 및 2c의 5번 수소 4H, 4.43 ppm 및 4.41 ppm)도 금속 이온이 결합하지 않은 순수한 아조중합체의 수소 피크들의 위치(도 2a의 5번 수소 4H, 3.99 ppm)와 비교할 때 약 0.4 ppm down field로 이동하였다. 즉, 아조중합체가 착물을 형성하면, 아조중합체의 아조기 주변의 수소들과 에틸렌옥시 그룹 내의 수소들이 de-shielding되는 결과로부터 아조중합체의 아조기 및 에틸렌옥시 그룹에 금속이온이 결합되어 착물이 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0187] 도 3b, 도 3c, 도 4b 및 도 4c를 참조하면, 에틸렌옥시 그룹의 길이가 다른 PDAEMA-S2 또는 PDAEMA-S3 아조중합체가 Li^+ 또는 Na^+ 양이온과 형성한 착물에서도 PDAEMA-S1 아조중합체 착물과 일치하는 결과가 나타났다. 다만 Li^+ 또는 Na^+ 양이온이 결합된 에틸렌옥시 그룹의 길이가 증가함에 따라, 에틸렌옥시 그룹들 내에 존재하는 수소에 의하여 4.4ppm 내지 3.6ppm 사이에서 나타나는 이중(doublet) 피크가 사중(quartet) 또는 다중(multiplet) 피크로 더 splitting되어 나타났다.

[0189] 반면, 도 2d, 도 3d 및 도 4d를 참조하면, 아조중합체들 용액에 KPF_6 금속염을 첨가한 경우에는 금속염이 첨가되지 않은 아조중합체와 동일한 NMR 결과가 얻어졌다. 이로부터, 본 발명의 일 구현예에 따른 아조중합체는 에틸렌옥시 그룹의 길이에 관계없이 KPF_6 금속염으로부터 유리된 K^+ 양이온과 착물을 형성하지 못함이 확인된다.

[0191] 시험예 5: 아조중합체 착물의 자외선 조사 후의 NMR 평가

[0192] 본 발명의 일 구현예에 따른 아조중합체 용액과 금속염이 도입된 아조중합체 용액에 365 nm의 파장을 갖는 자외선을 5분 동안 조사한 후 1H -NMR 스펙트럼을 측정하였다.

[0194] 상기 표 2의 실시예 1의 결과를 참조하면, 자외선을 5분 동안 조사한 후 순수한 아조중합체 용액 내에 존재하는 트랜스-아조벤젠과 시스-아조벤젠의 비율은 각각 34% 대 66%로 확인된다. 이에 따라, 도 5a를 참조하면, 트랜스-아조벤젠에 의해 야기되는 수소 피크들이 7.72ppm (1번 및 2번 수소), 7.15ppm (3번 수소), 6.76ppm (4번 수소)에서 약하게 나타나고, 시스-아조벤젠에 의해 야기되는 새로운 수소 피크들이 7.01ppm (1번 수소) 및 6.73 ppm (2, 3, 4번의 수소)에서 다중피크로 나타났다. 이러한 결과로부터 자외선에 의해 아조벤젠 그룹의 안정한 트랜스 구조가 불안정한 시스 구조로 전환되는 광이성화반응이 일어났음이 확인된다.

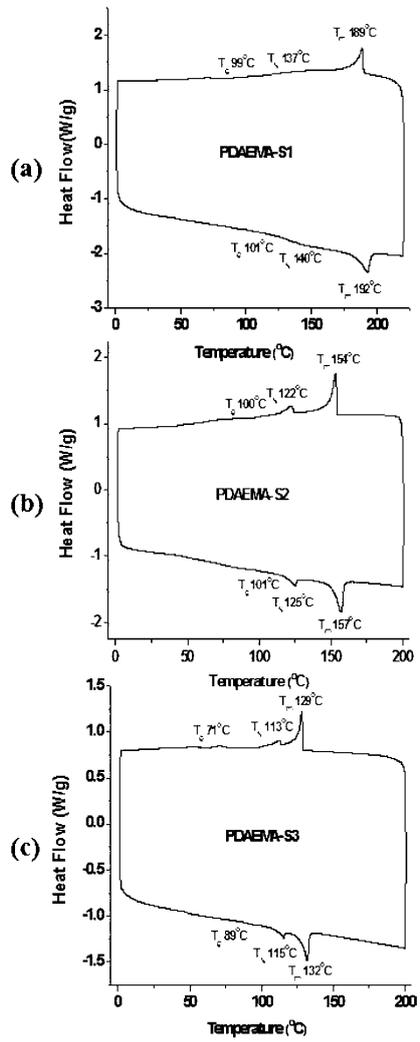
[0196] 그러나, 도 5b 및 도 5c를 도 2b 및 도 2c와 비교하면, Li^+ 또는 Na^+ 양이온과 착물을 형성한 아조중합체 PDAEMA-S1의 경우, 아조벤젠 그룹 내에 존재하는 수소들에 의한 수소 피크들이 위치 및 splitting이 자외선 조

사 전(도 2b 및 2c)과 자외선 조사 후(도 5b 및 5c)에 동일하게 나타났다.

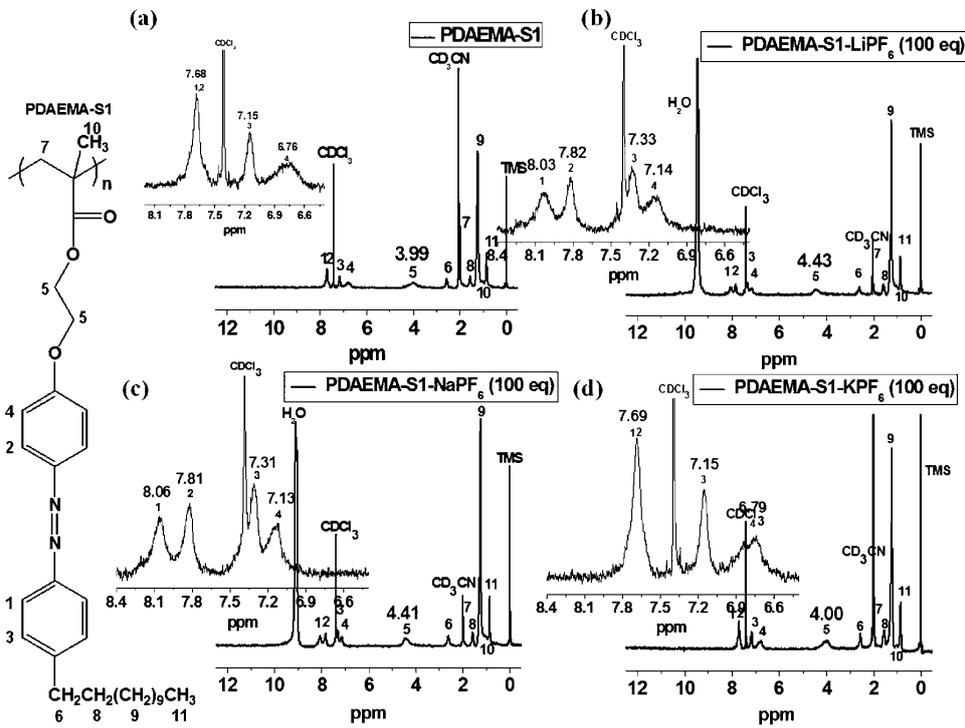
- [0197] 이러한 결과로부터 아조중합체가 Li^+ 또는 Na^+ 양이온과 착물을 형성함으로써 아조중합체 사슬들이 경직되고 중합체 사슬들 사이의 자유부피(free volume)가 감소되어 자외선을 조사하여도 양이온의 종류에 관계없이 광이성화 반응이 자유롭게 일어나지 못함을 확인할 수 있었다. 상기 표 3 및 표 4를 참고하면, 아조중합체 착물에서는 광이성화반응이 최대 8% 이하로 매우 적게 일어남이 확인된다.
- [0199] 마찬가지로 LiPF_6 또는 NaPF_6 금속염을 에틸렌옥시 그룹의 길이가 다른 아조중합체 PDAEMA-S2 또는 PDAEMA-S3의 용액에 첨가한 다음 자외선을 조사한 결과 또한 PDAEMA-S1 용액에서 얻은 결과들과 동일하였다(도 6b, 도 6c, 도 7b 및 도 7c 참조).
- [0201] 반면, 도 5d를 참조하면, 아조중합체 PDAEMA-S1에 KPF_6 금속염을 첨가한 경우, 자외선을 조사한 후에 금속염을 첨가하지 않은 순수한 아조중합체 PDAEMA-S1와 동일한 $^1\text{H-NMR}$ 스펙트럼을 얻었다. 이로부터 아조중합체 PDAEMA-S1는 K^+ 양이온과 착물을 형성하지 않음이 확인된다. 마찬가지로 KPF_6 금속염을 에틸렌옥시 그룹의 길이가 다른 아조중합체 PDAEMA-S2 또는 PDAEMA-S3의 용액에 첨가한 다음 자외선을 조사한 결과 또한 PDAEMA-S1 용액에서 얻은 결과들과 동일하였다(도 6d 및 도 7d 참조).
- [0203] 결론적으로, 금속염에서 유리된 Li^+ 및 Na^+ 양이온의 경우, 아조중합체의 아조 그룹 및 아조중합체의 측쇄에 도입된 에틸렌옥시 그룹과 동시에 결합하여 새로운 착물을 형성함을 확인할 수 있었다. 또한, 리간드로서 도입한 에틸렌옥시 그룹의 길이가 가장 짧은 PDAEMA-S1이 길이가 상대적으로 긴 PDAEMA-S2 또는 PDAEMA-S3 보다 Li^+ 또는 Na^+ 양이온과 강하게 결합하는 것을 확인할 수 있었다. 상기 결과로부터 도출된 아조중합체와 금속 양이온 사이의 결합력은 $\text{Li}^+ \gg \text{Na}^+ \gg \text{K}^+$ 순서이었다.
- [0205] 상기한 실험 결과들로부터, 본 발명의 일 구현예에 따른 아조중합체를 Li^+ 또는 Na^+ 양이온을 선택적으로 감지할 수 있는 센서의 재료로 활용할 수 있음을 확인할 수 있었다. 뿐만 아니라, 상기 아조중합체는 다양한 알칼리 금속, 중금속 및/또는 전이금속 등이 포함된 혼합 용액으로부터 Li^+ 및/또는 Na^+ 양이온을 선택적으로 포집할 수 있는 신기능성 고분자 재료로 응용이 가능함을 확인할 수 있었다.

도면

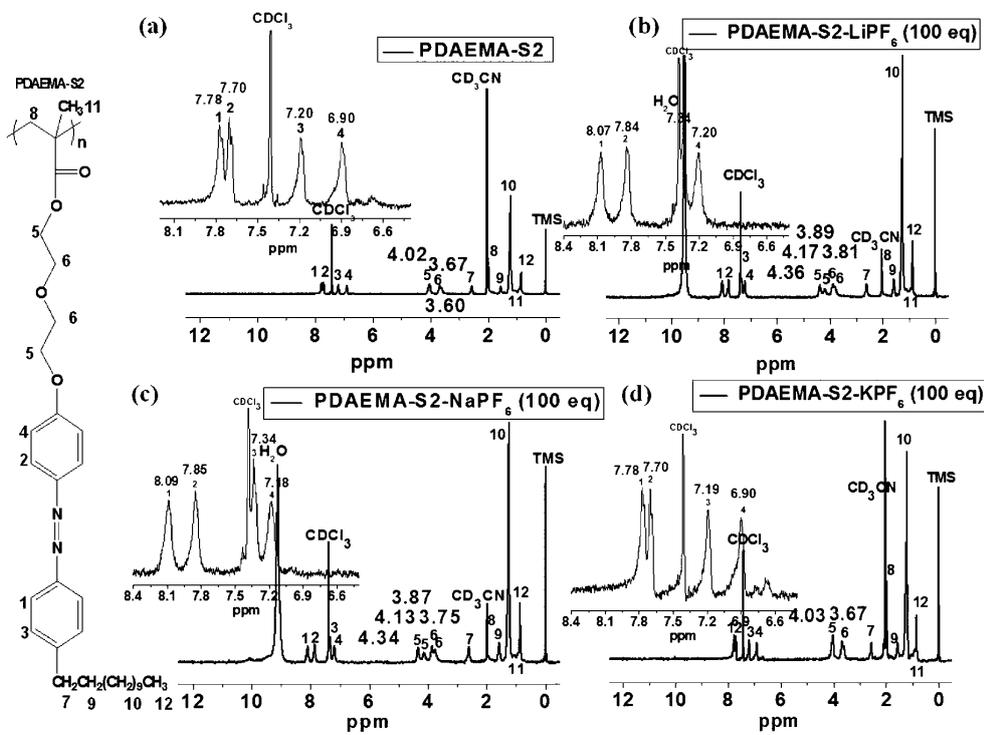
도면1



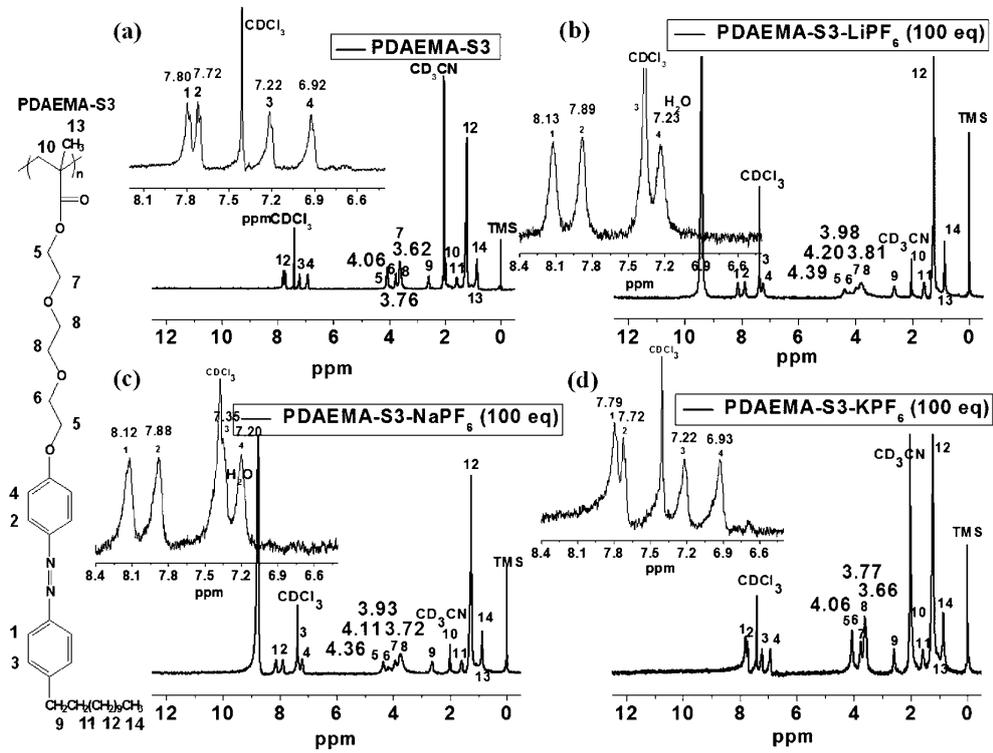
도면2



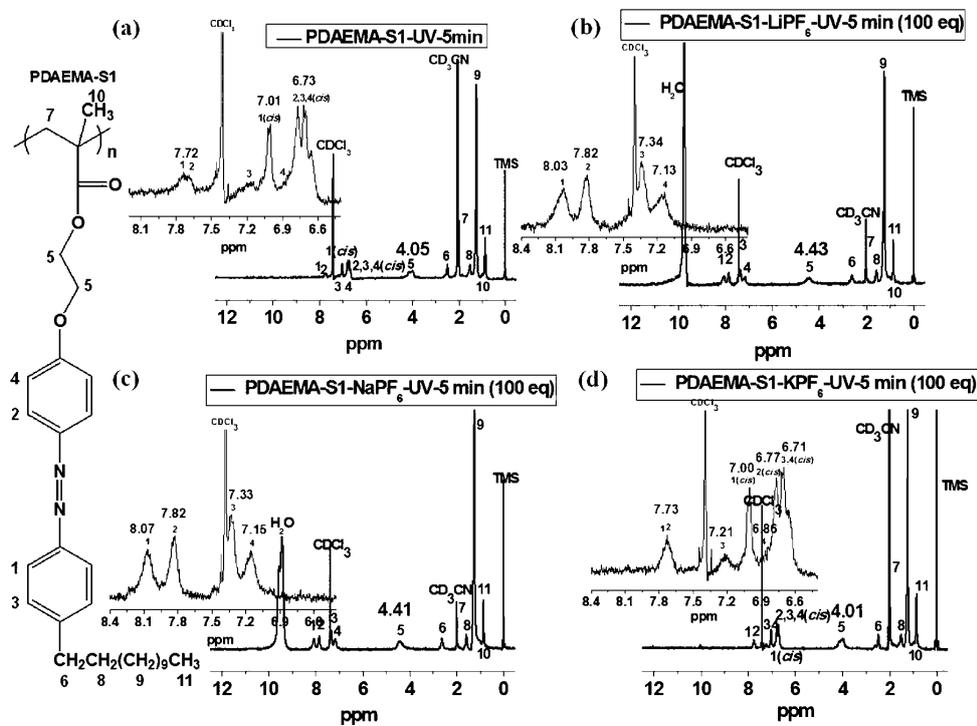
도면3



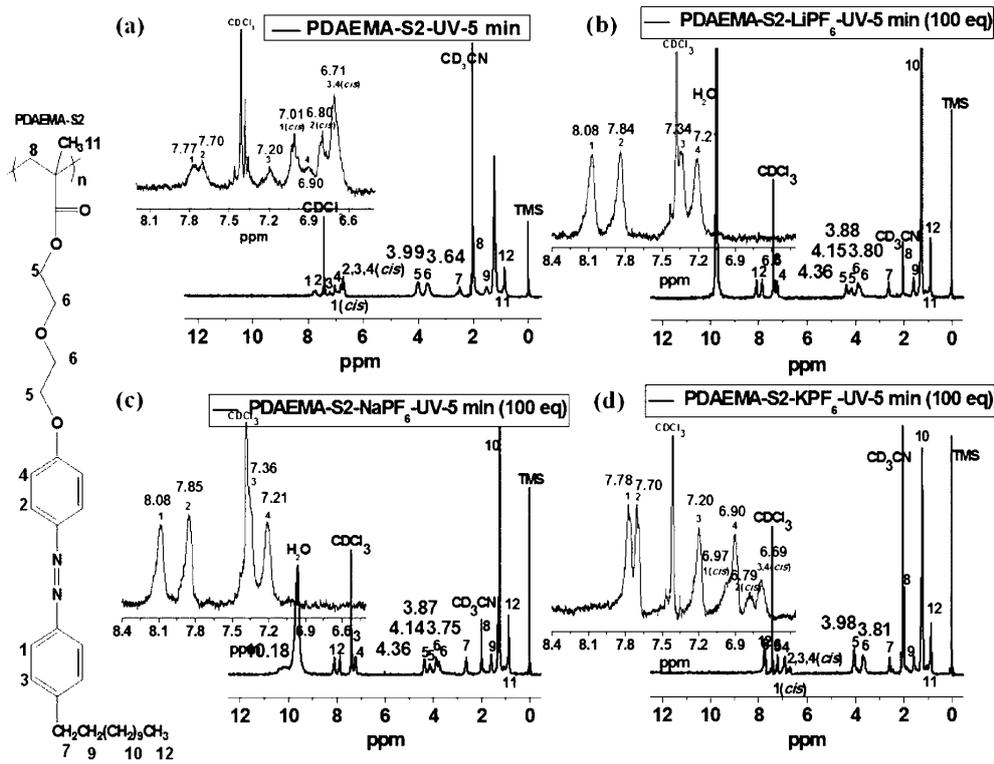
도면4



도면5



도면6



도면7

