

실리카 나노입자에 도입된 로다민 화학센서 개발과 금속이온 검출

신상빈* · 이다혜* · 허기석** · 도정윤***†

*부산대학교 화학교육과, **부산대학교 화학소재학과

(2020년 6월 26일 접수, 2020년 8월 13일 수정, 2020년 8월 13일 채택)

Rhodamine Functionalized Silica-Nano Particles Responding to Metal Ions

Sang Bin Shin*, Dahye Lee*, Gisuk Heo**, and Jung Yun Do***†

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

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

(Received June 26, 2020; Revised August 13, 2020; Accepted August 13, 2020)

초록: 실리카 결합 로다민 화학센서 물질을 개발하고 수용액에 분산시켜 금속이온의 검출 특성 연구를 하였다. 락톤 구조와 락탐 구조를 갖는 로다민 유도체가 결합된 2종의 실리카 나노입자를 제조하였고 pH와 다양한 금속 이온에 노출시켜 입자의 색 변화를 관찰하였다. 실리카로 구성된 내부와 로다민으로 결합된 외부층을 갖는 이중구조의 나노입자를 설계하였고, 테트라에톡시 실란과, 실란이 도입된 로다민 유도체를 한 반응기 내에서 단계적으로 도입하는 방법으로 수백 나노 크기의 구형의 실리카 입자를 제조하였다. 금속이온(Hg^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+})에 선택적 결합력을 갖는 로다민 유도체의 특성은 실리카 입자에 결합된 상태에서도 유사하게 관찰되었다. 로다민의 락톤 작용기는 실리카 표면에서 부분적인 고리열림반응이 진행되어 색상을 갖는 실리카 형성을 하였고 센서물질로서 적합하지 않았다. 반면, 락탐 구조의 로다민은 실리카 표면에서 안정되어 무색의 입자 상태를 유지하였고 이온 검출에서 큰 소광비에 따른 뚜렷한 변색 특성을 보였다.

Abstract: The preparation of silica-supported rhodamine chemosensors is described. Metal sensing properties are collected as the silica sensors dispersed into aqueous solution. Rhodamine derivatives with lactone and lactam structure on the silica surface were characterized in the condition of pH and with several metal ions. A double layered structure, composed of silica core and rhodamine shell, was achieved in one-pot synthesis of nano-sized silica particles through controlled addition of tetraethoxysilane and silane-bound rhodamines. Color change of the silica particle was observed from colorless to pink, as exposed on Hg^{2+} , Fe^{3+} , and Al^{3+} . The lactone moiety of a rodamine derivative was partially hydrolyzed on the silica surface to exhibit pale color while the lactam was stable to maintain colorless turn-off state, leading to large extinction ratio in sensing.

Keywords: chemosensor, core-shell double layered silica, silica nanoparticle, rhodamine, metal sensing.

서 론

특정 금속이온에 선택적 감응력을 갖는 화학센서로서 로다민에 대한 연구는 선택성과 검출한계 측면에서 향상된 결과가 꾸준히 발표되고 있다. 작용 메커니즘이 비교적 명확하고 도입되는 치환체에 따른 발광 및 변색 특성의 큰 변화로 다양한 분야에서 응용연구가 진행되고 있다.¹⁻⁴ 로다민의 구조 변화를 유도하는 금속 이온과 로다민의 용해도 차이로 인해

로다민의 작용특성을 직접 비교하는 데는 한계가 있다. 수용액과 유기용액 혹은 혼합용매 조건에서 관찰되는 검출 특성이 다르며 물질에 따른 최적의 검출조건에서 측정된 값의 상호 비교는 타당성이 떨어진다.⁵⁻⁷ 고체에 결합된 화학센서는 여러 이점이 있다. 고체표면의 변색은 관찰이 용이하고 저농도 이온의 표면흡착을 통한 검출 능력이 향상될 수 있고, 용액으로부터 분리가 쉽고, 가역적 특성을 활용한 반복적 사용을 가능하게 하는 등 다양한 장점이 있다. 본 연구에서는 로다민을 실리카 나노입자에 도입하고자 한다. 실리카는 다양한 특성으로 촉매, 안정제, 필름, 습도센서, 화장품, 프린터 토너, 크로마토그래피 등의 많은 영역에서 활용되고 있다.^{8,9} 실리카 나노입자는 균일하고 크기 조절이 가능한 많은 합성법이

†To whom correspondence should be addressed.
jydo@pusan.ac.kr, ORCID 0000-0003-4348-727X
©2020 The Polymer Society of Korea. All rights reserved.

개발되었고 화학적 안정성과 낮은 독성 및 생체 적합성 등으로 바이오 센서연구에도 활용되고 있다.^{10,11} 합성방법에 따라 기능성 분자를 실리카 나노입자 내부에 고립시키는 방법과 입자 표면에 결합시키는 방법이 있다. 입자 내부에 도입된 경우는 주로 에너지 흡수를 통한 변화와 추적에 활용될 수 있으나 물질 이동이 제한되기 때문에 이온검출을 위해서는 표면 결합 구조가 더 적합하다.

금속 선택성을 갖는 로다민을 도입하기 위해 2층 구조(core-shell double layer)의 실리카 나노입자를 제조하고 바깥 및 표면에 로다민을 도입하는 방법으로 연구를 진행하였다. 수용성 암모니아 조건에서 TEOS(tetraethoxysilane)로부터 크기가 조절된 실리카 나노입자를 만들고 아민기를 갖는 실란(3-aminopropyl triethoxysilane)을 사용하여 바깥층에 아민기를 노출시킨 입자를 완성한 후 표면 반응을 통해 로다민을 도입하는 2단계 합성법이 가능하다. 또한 실리카 입자의 성장에서 실란이 도입된 로다민 유도체를 순차적으로 반응시켜 바깥층에 직접 도입하는 1단계 합성법을 사용할 수 있다. 결합되는 로다민 유도체의 구조에 따라 실리카 센서의 금속선택성을 조절할 수 있다.

실 험

시약 및 화학구조 분석. 본 실험에 사용된 모든 시약은 Merck 사의 제품으로 별도의 정제 과정을 거치지 않고 그대로 사용하였다. 실리카 나노입자 생성을 위한 반응은 Si(OEt)₄ (98%, d 0.94), NH₃ 수용액(28%, d 0.90), 에탄올(99.9%), 3-aminopropyltriethoxysilane(99%, d 0.946)을 사용하였다. 반응은 silica gel plate(Merk 5715)를 사용한 thin layer chromatography로 추적하였으며 자외선 램프 및 p-anisaldehyde를 포함하는 발현용액에 의한 발색으로 확인하였다. 혼합물의 분리과 정제는 실리카겔(Merck, 250-430)을 이용한 관 크로마토그래피로 진행하였다. 합성된 시료의 화학구조 해석은 VARIAN 사의 Mercury 300 MHz NMR을 사용하였으며, CDCl₃와 CD₃OD를 용매겔 내부 기준 물질로 사용하여 측정하였다. 금속 선택성은 Jasco V-570 UV-Vis spectrometer를 사용하여 용액의 흡광도를 측정하여 결정하였다. 합성된 실리카 나노입자는 원심분리기(4000 rpm)를 통하여 분리하였고, 에탄올과 물을 사용해서 다시 교반하고 분리하는 정제과정을 5회 실시하였다. 분리된 나노입자는 약 5시간 동안 진공 건조한(60 °C) 후 사용하였다. 선택성 평가를 위한 금속용액은 10 mM의 HEPES(4-(2-hydroxyethyl)-1-piperazineethanesulfonic acid)를 사용하여 pH를 고정시켰다. 금속이온과 로다민 센서의 몰비율은 10/1이며 2.0 × 10⁻⁵ M 농도에서 약 1시간 반응시킨 후 측정하였다. 나노입자의 크기는 scanning electron microscope(SEM, VEGA3, TESCAN) 분석을 통해 결정하였다.

3-Methoxy-N-methylaniline (1) 합성. Sodium methoxide

(95%, 3.41 g, 60.0 mmol)을 메탄올(60 mL)에 녹이고 *m*-anisidine(3.81 g, 30.0 mmol)을 첨가한다. 이 용액을 파라포름알데히드(1.35 g, 45.0 mmol)가 포함된 메탄올(30 mL) 혼합용액에 첨가한다. 상온에서 24시간 동안 교반한 후 sodium borohydride(1.16 g, 30.0 mmol)을 서서히 첨가한 후 2시간 동안 환류조건에서 반응시켰다. 상온으로 식힌 반응 용액은 부피를 반으로 농축하고 이 용액에 1.0 M의 KOH 수용액(150 mL)을 넣고 CH₂Cl₂(MC)로 유기물질을 추출하였다. 유기 용액에 무수 MgSO₄를 넣고 액체를 거른 후 진공회전 증발기에서 농축하였다. 혼합물을 실리카겔 크로마토그래피(EA/hexane, 1/2)를 통해 생성물(1)을 분리하였다. (78%) ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.11 (m, 1 H), 6.42-6.23 (m, 2 H), 6.18 (s, 1 H), 3.80 (s, 3 H), 2.84 (s, 3 H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 161.0, 150.9, 130.1, 105.8, 102.4, 98.4, 55.3, 30.9.

3-(N-Allyl-N-methylamino)phenol (2) 합성. 화합물(1)(3.21 g, 23.3 mmol)을 무수 테트라히드로퓨란(THF)(30 mL)에 녹인 후 sodium hydride(60%, 1.0 g, 25.6 mmol)를 천천히 첨가한 후 20분간 교반하고 allyl bromide(3.00 mL, 35.0 mmol)(1.03 g, 6.00 mmol)를 첨가하였다. 환류조건에서 7시간 동안 반응시킨 후 상온으로 식혔다. 물을 넣고 CH₂Cl₂(MC)로 추출하였다. 유기층을 농축하고 실리카겔 크로마토그래피(EA/hexane, 1/10, R_f=0.3)를 통해 주 생성물을 분리하였다(66%). 분리된 물질(2.73 g, 15.5 mmol)을 MC(31 mL)에 녹인 용액을 -78 °C로 유지시키고 BBr₃(3.21 mL, 34.1 mmol)을 천천히 첨가하였다. 약 10분 후 반응기의 온도를 상온으로 올리고 17시간 동안 교반하였다. 1.0 M의 KOH 수용액을 사용하여 반응물질을 중화시키고 MC로 추출하였다. 유기용액을 증류수로 씻고 무수 MgSO₄로 여분의 수분을 제거하고 액체를 거른 후 진공회전 증발기에서 농축하였다. 혼합물을 실리카겔 크로마토그래피(EA/hexane, 1/4)를 통해 생성물(2)을 분리(58%)하였다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.09 (m, 1 H), 6.32 (m, 2 H), 6.21 (s, 1 H), 5.83 (s, 1 H), 5.15 (m, 3 H), 3.90 (s, 2 H), 2.92 (s, 3H). ¹³C NMR (75 MHz, CDCl₃, ppm): δ 156.8, 151.2, 133.7, 130.2, 116.4, 105.4, 103.6, 99.7, 55.4, 38.24.

Rhodamine 유도체 (3) 합성. 화합물(2)(1.63 g, 10.0 mmol)와 무수프탈산(0.74 g, 5.0 mmol)을 *o*-dichlorobenzene(15 mL)에 넣고 녹였다. 이 용액을 170 °C 가열조건에서 7시간 동안 교반하였다. 상온으로 식힌 용액에 증류수를 첨가하고 MC(100 mL)로 추출하였다. 유기층을 무수 MgSO₄로 여분의 수분을 제거하고 액체를 거른 후 진공회전 증발기에서 농축하였다. 혼합물을 실리카겔 크로마토그래피(EA/hexane, 1/1)를 통해 로다민 유도체(3)을 분리(45%)하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆, ppm): δ 8.00 (d, 1 H), 7.90-7.53 (m, 2 H), 7.18 (m, 1 H), 6.43 (m, 6 H), 5.76 (m, 2 H), 5.07

(d, 4 H), 3.93 (s, 4 H), 2.90 (s, 6 H). ^{13}C NMR (75 MHz, DMSO- d_6 , ppm): δ 168.85, 152.31, 150.65, 135.16, 133.25, 133.20, 129.75, 128.32, 126.78, 124.40, 123.96, 115.94, 108.70, 106.07, 97.93, 84.52, 53.90, 37.86.

Dye (I)-Rhodamine 유도체 (4) 합성. 화합물(3)(1.00 g, 2.28 mmol)을 포함하는 25 mL-2구 플라스크에 무수 THF (6 mL)를 넣고 질소조건을 유지한다. 이 용액으로 HSi(OEt)₃ (1.77 mL, 9.12 mmol)과 백금촉매(Karstedt's catalyst, 2%-Pt in xylene)(0.20 mL)를 각각 첨가하고 80 °C의 온도에서 24시간 동안 반응시켰다. 상온으로 식힌 용액을 진공회전 증발기로 농축하였다. 혼합물을 실리카겔 크로마토그래피(EA/hexane, 1/2)를 통해 로다민 유도체(4)를 분리(30%)하였다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.99 (d, J=7.2 Hz, 1 H), 7.60 (m, 2 H), 7.19 (d, J=7.2 Hz, 1 H), 6.57 (d, J=8.8 Hz, 2 H), 6.48 (s, 2 H), 6.37 (d, J=8.7 Hz, 2 H), 5.95-5.65 (m, 1 H), 5.20-4.98 (m, 2 H), 3.92 (s, 1 H), 3.83 (q, J=6.3 Hz, 6 H), 3.40-3.24 (m, 2 H), 2.96 (s, 6 H), 1.69 (d, J=6.4 Hz, 2 H), 1.31-1.14 (m, 9 H), 0.71-0.52 (m, 2H).

Rhodamine 유도체 (5) 합성.^{12,13} Rhodamine b와 hydrazine 으로부터 로다민-하이드라진을 기존 방법에 따라 합성(89%) 하였다. 이 물질(2.28 g, 5.00 mmol)을 EA(70 mL)에 녹이고 상온에서 allyl bromide(1.71 mL, 20.0 mmol)와 K₂CO₃(1.38 g)을 순차적으로 첨가한 후 환류조건에서 24시간 교반하였다. 상온으로 식힌 용액에서 고체를 걸러 제거하고 진공회전 증발기로 농축하였다. N에 allyl의 결합이 한 개 및 두 개 치환된 혼합물질이 얻어졌다. 한 개 치환된 생성물(5)는 약 40%의 수율로 분리되었다(EA/hexane, 1/7, R_f=0.3).

^1H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.92-7.89 (m, 1 H), 7.50-7.43 (m, 2 H), 7.13-7.11 (m, 1 H), 6.42 (d, 2 H), 6.41 (s, 2 H), 6.26 (d, 2 H), 5.69-5.59 (m, 1 H), 4.95-4.89 (m, 2 H), 4.21 (br, 1 H), 3.34 (q, J=8 Hz, 8 H), 3.17 (d, J=8 Hz, 2 H), 1.16 (t, J=8 Hz, 12 H). ^{13}C NMR (CDCl₃, ppm): δ 166.7, 153.9, 151.1, 148.8, 135.1, 132.6, 130.6, 128.7, 128.1, 124.0, 122.8, 117.4, 107.7, 106.0, 97.9, 65.6, 54.2, 44.4, 12.6.

Dye (II)-Rhodamine 유도체 (6) 합성. 화합물(3)(1.49 g, 3.00 mmol)을 포함하는 25 mL-2구 플라스크에 무수 THF(9 mL)를 넣고 질소조건을 유지한다. 이 용액으로 HSi(OEt)₃(1.20 mL, 6.00 mmol)과 백금촉매(0.30 mL)를 각각 첨가하고 80 °C의 온도에서 48시간 동안 반응시켰다. 상온으로 식힌 용액을 진공회전 증발기로 농축하였다. 혼합물을 실리카겔 크로마토그래피(EA/hexane, 1/7)를 통해 로다민 유도체 (6)을 분리(55%)하였다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl₃, ppm): δ 7.99 (d, 1 H), 7.45 (m, 2 H), 7.19 (m, 1 H), 6.47 (m, 2 H), 6.46 (s, 2 H), 6.27 (m, 2 H), 3.70 (q, J=8 MHz, 6 H), 3.30 (q, J=8 Hz, 8 H), 2.47 (t, J=8 Hz, 2 H), 1.95 (br, 1 H), 1.13 (t, J=8 Hz, 12

H), 0.45-0.38 (m, 2 H). ^{13}C NMR (CDCl₃, ppm): δ 166.7, 153.9, 151.1, 148.8, 132.6, 130.6, 128.7, 128.1, 124.0, 122.8, 107.8, 106.0, 98.0, 65.6, 58.25, 54.2, 53.0, 44.4, 21.4, 18.3, 12.6, 7.6.

이중구조의 실리카나노입자 제조(SNP-NH₂). 에탄올(70 mL)에 암모니아 수용액(28%, 6.76 mL, 100 mmol)과 증류수(12.3 mL)를 넣고 상온에서 10분간 빠르게 교반한다. 이 용액의 온도를 60 °C로 유지시킨 후 TEOS(5.65 mL, 25.0 mmol)와 에탄올(5 mL) 혼합액을 천천히 첨가한다. 5분간 빠르게 교반한 후 3-aminopropyl triethoxysilane(0.59 mL, 2.50 mmol)을 넣어 1시간 동안 더 반응시킨다. 혼합용액을 상온으로 식힌 후 원심분리기를 이용하여(4000 rpm, 20분) 침전분리한다. 얻은 고체는 증류수와 에탄올을 사용하여 각각 2번 반복하여 씻고 진공에서 건조하여 실리카나노입자 SNP-NH₂(1.4 g)를 얻는다.

로다민결합 실리카나노입자 제조(SiO₂-Dye). 에탄올(70 mL)에 암모니아 수용액(28%, 6.76 mL, 100 mmol)과 증류수(12.3 mL)를 넣고 상온에서 10분간 빠르게 교반한다. 이 용액의 온도를 60 °C로 유지시킨 후 TEOS(5.65 mL, 25.0 mmol)와 에탄올(5 mL) 혼합액을 첨가하고 5분간 빠르게 교반한다. 합성된 로다민 유도체(4) Dye(I)(1.51 g, 2.50 mmol)을 에탄올(10 mL)에 녹인 용액을 반응기에 첨가하고 1시간 동안 더 반응시킨다(Dye II의 경우 1.65 g). 혼합용액을 상온으로 식힌 후 원심분리기를 이용하여(4000 rpm, 20분) 생성된 고체물을 침전분리한다. 얻은 고체는 에탄올을 사용하여 분산과 침전분리를 4회 반복 정제하고 5% hydrazine을 포함하는 에탄올을 사용하여 추가로 정제를 진행한다. 얻어진 고체는 진공에서 건조하고 실리카 나노입자 SiO₂-Dye(I), SiO₂-Dye(II)를 얻는다(1.5~1.6 g).

결과 및 토론

로다민 유도체 합성. 로다민은 금속 이온에 의한 구조변화와 이에 따른 광학적 특성 변화가 뚜렷하여 여러 형태의 유도체가 시판되고 있다. 기본 구조인 로다민b는 3-하이드록시아닐린과 무수프탈산의 고온 반응을 통해 높은 수율로 합성된다.¹⁴ 금속이온 선택성을 향상시키기 위해 개발된 많은 유도체는 로다민b로부터 아민 혹은 하이드라진이 도입된 형태를 띠고 있고 비교적 합성이 간단하다. 로다민 고유의 광학적 특성을 유지할 수 있는 구조의 유도체를 얻기 위하여 질소에 알킬작용기를 도입하고자 하였다. 3-Anisidine에 파라포름알데히드를 사용하여 질소에 하나의 메틸기가 도입된 생성물 (1)을 합성하였다.¹⁵ 이어서 allyl bromide를 사용하여 질소에 이중결합을 갖는 알킬을 도입하였고, BBr₃를 사용하여 메틸에테르로부터 메틸기를 끊어 페놀성 OH를 갖는 물질 (2)를 얻었다. 이 물질을 무수프탈산과 함께 고온에서 반응시켜

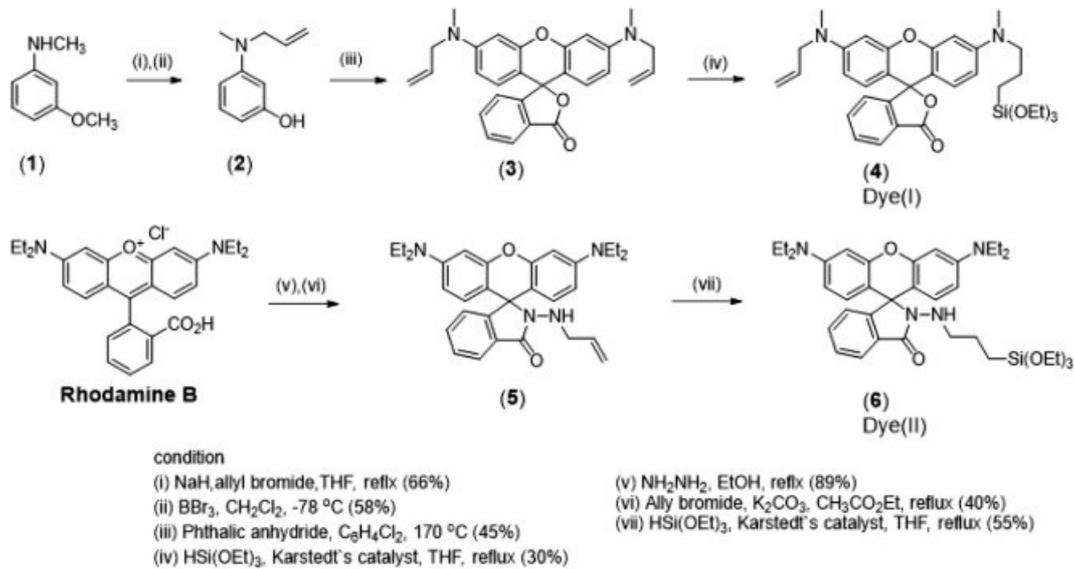


Figure 1. Synthesis of triethoxysilyl-attached rhodamine derivatives.

이중결합이 도입된 로다민 유도체 (3)을 합성하였다. 이어서 로다민의 이중결합에 알콕시실리콘 그룹을 도입하는 반응을 진행하였다. Triethoxysilane을 이중결합에 도입하는 반응은 Si-H의 첨가반응 활성촉매로 잘 알려진 백금계 촉매인 Karstedt 촉매를 사용하였다.¹⁶ 그러나 첨가반응은 다량의 triethoxysilane 사용에도 불구하고 매우 느리게 진행되었고, 결과적으로 로다민 (3)에 하나의 실란 첨가 반응만 진행된 물질 (4)를 얻을 수 있었다. 두 개의 실란이 도입된 대칭형 물질은 긴 반응시간 동안에도 관찰되지 않았다. 순차적 합성 과정은 Figure 1에 설명하였다.

로다민b의 하이드라진 유도체와 allyl bromide를 반응시켜 이중결합이 도입된 로다민하이드라자이드 (5)를 약 40%의 수율로 합성하였다. 문헌에 보고된 두 개의 알릴 치환 생성물은 10% 미만으로 생성되었다.¹³ 로다민 (5)에 triethoxysilane 도입 반응은 Karstedt 촉매를 사용하여 진행하였다. 첨가반응은 느리게 일어났고 48시간의 환류 반응으로 약 65%의 수율로 실란결합 로다민 (6)이 합성되었다.

로다민 결합 실리카 나노입자 제조. 실리카 나노입자 제조에 관한 많은 방법은 TEOS로부터 산 혹은 염기 촉매조건 하에서 제조되는 Stöber 합성법을 따른다.¹⁷ 입자의 크기조절과 균일성을 유지하기 위한 많은 합성 변수가 밝혀졌고 최적화된 조건들이 발표되었다.¹⁸ TEOS의 가수분해와 실리카 입자의 성장반응이 동시에 진행되는 1단계 합성은 가장 간단한 방법이다. 산성조건에서 완전한 가수분해된 실란올을 계면활성제를 사용한 마이셀 템플레이트 구조 내에서 균일한 입자 성장을 유도하는 2단계의 합성도 잘 알려져 있다.¹⁹ 입자의 크기를 조절하는 변수로는 반응농도, 용매의 극성, 물의 함

량, 반응온도, 반응시간 등이 있으며, 특히 첨가되는 암모니아 함량은 중요한 변수로 알려져 있다.¹⁸ 암모니아 함량의 증가는 실리카 나노입자의 평균 크기를 증가시키고 온도 증가는 반대로 크기를 감소시킨다. 본 연구에서는 1단계 합성법을 따른 실리카 나노입자 제조를 진행하고 500 nm 전후의 비교적 큰 입자를 얻기 위한 합성 조건을 사용하였다. 실란이 도입된 로다민 유도체와 TEOS를 혼합한 용액을 사용하여 나노입자 성장을 시도할 경우, 로다민이 입자 성장과정에 참여하여 입자 내부에 많이 결합된 상태로 얻어질 것이다. 이 경우 로다민의 이온 검출 능력은 상실되기 때문에 입자의 표면에 노출된 로다민 결합구조가 필요하다. 이를 위하여 나노입자 성장을 순차적으로 진행하는 합성법을 사용하였다. Figure 2에 도시한 것처럼 TEOS만을 사용하여 일차적으로 나노입자를 성장시키고 이어서 3-aminopropyltriethoxysilane를 첨가하여 나노입자를 연속하여 성장시켰다. 이를 통해 입자의 바깥층에 -NH₂ 기가 노출된 형태의 실리카 입자 SNP-NH₂가 생성되었다. 이러한 2 층(core-shell) 구조의 실리카 나노입자 제조는 표면에 비닐기를 갖는 실리카 입자 제조에서 유사하게 사용되었다.²⁰ 로다민b를 입자의 표면에 노출된 NH₂와 직접 결합시키는 연구를 진행하였다. 로다민b는 알킬아민과 고온에서 축합하는 결합이 잘 진행되지만 같은 조건에서 SNP-NH₂와의 결합 반응은 거의 진행되지 않았다. 결합 반응을 통해 얻어진 실리카 입자는 산성 pH에서 매우 약한 변색으로 관찰되었다. 이와 같은 순차적 합성법의 실패로 로다민을 실리카 성장에 직접도입하는 1단계 반응을 시도하였다. 실리카 성장에 참여할 수 있는 실란그룹이 결합된 로다민 유도체를 사용하였다. 암모니아 수용액과 에탄올을 혼합한 용액에 TEOS

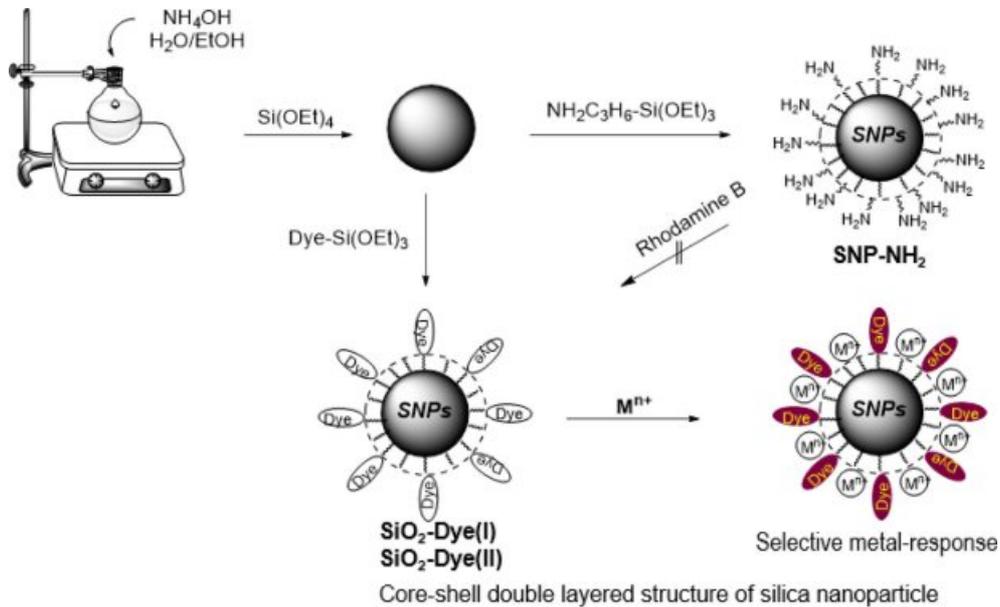


Figure 2. Preparation of silica nanoparticles with double-layered structure in one-pot process.

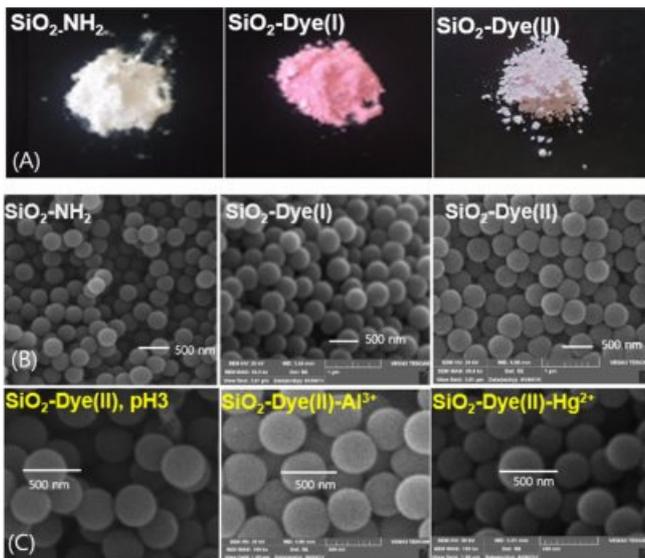


Figure 3. Silica nanoparticles with functionalized surface (A); their SEM images of bare (B); metal-complexed particles (C).

를 넣어 60 °C에서 반응시켜 실리카 성장을 진행하였다. 이어서 로다민 유도체 (4)(Dye-Si(OEt)₃)를 첨가하여 입자 성장을 연속적으로 진행시켰다. 반응에서 [H₂O]/[TEOS]=38와 [NH₄OH]/[TEOS]=4의 몰농도 비율을 유지시켜 나노입자의 크기를 조절하였고 로다민은 TEOS의 10% 몰비로 도입하였다. 합성된 실리카 나노입자는 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. Figure 3에서 구형의 균일한 크기를 갖는 입자가 잘 형성되어 있음을 알 수 있고 SiO₂-NH₂, SiO₂-Dye(I), SiO₂-Dye(II)

에 대해 각각 350 nm, 400 nm, 390 nm의 평균 크기로 측정되었다. 반응물질의 농도와 비율을 일정하게 유지함으로써 결과적으로 얻어진 입자의 크기도 비슷한 크기로 합성될 수 있었고 90% 이상의 높은 합성 수율을 보였다.

로다민 유도체의 금속 선택성. 로다민b와 로다민b base는 락톤 작용기의 존재에 따른 구조적 차이가 있고 락톤 결합의 해리를 통해 높은 흡광도와 발광특성이 나타난다. 락톤의 고리열림은 가역적이고 pH에 매우 민감하고 온도 및 이온세기 등 환경에 영향을 받는다. 화학센서 물질로 검출 전후의 큰 소광비는 검출특성을 향상시키는 주요 특성이다. 락톤 구조는 고리열림 반응에 민감하여 이온 미노출 조건에도 부분적 흡수 특성을 보이기 때문에 소광비의 감소와 함께 검출한계 측면에서도 바람직하지 않다. 이러한 이유로 보다 안정한 결합 상태인 락탐 구조의 로다민 유도체를 사용하고자 하였다. 로다민에 알킬하이드라진이 결합된 물질 (5)를 사용하여 금속의 선택성 연구를 하였고 이러한 특성은 실리카 센서 SiO₂-Dye(II)의 검출특성 평가하기 위한 기준으로 사용되었다.

로다민 유도체 (5)의 pH 변화에 대한 흡광도 변화는 Figure 4에 나타내었다. 564 nm에서 뚜렷한 흡광도는 pH3에서 최대 값에 도달하였고 중성에 가까워질수록 점차 줄어들었다. 중성의 pH에서 약한 흡수가 관찰되었으나 HEPES를 사용한 완충용액에서는 흡수가 완전히 사라졌다. 이러한 결과로부터 금속이온의 선택성 평가는 HEPES를 포함하는 용액에서 진행하였다. 다양한 금속이온을 포함한 수용액에서 로다민 유도체 (5)의 흡광도를 측정하였고, 564 nm의 최대 흡광도를 사용하여 금속종류에 따른 흡수 특성을 비교하였다. Figure 5에서 수은(II), 알루미늄(III), 철(III)에 대한 높은 흡광도는 로다

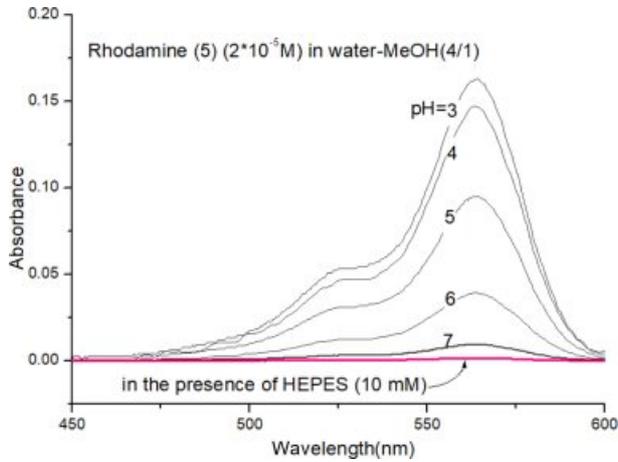


Figure 4. UV-vis absorption spectra of rhodamine derivative (5) in pH solution.

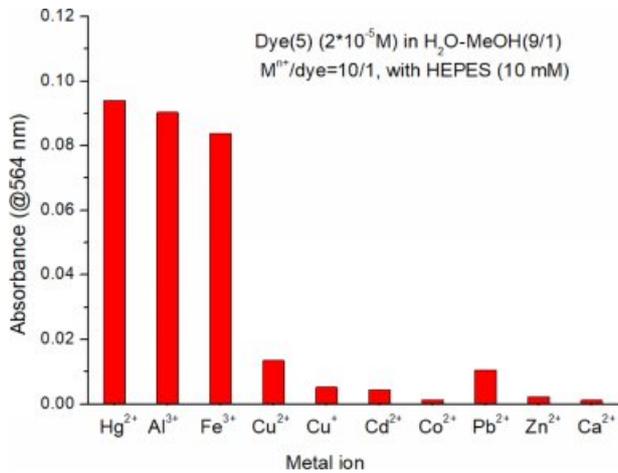


Figure 5. Optical observation (at 564 nm) of rhodamine derivative (5) responding to metal ions.

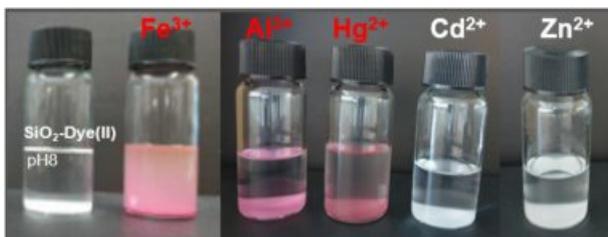


Figure 6. Visual observation of nanoparticle SiO₂-Dye(II) in aqueous solution containing metal ions.

민 유도체 (5)의 선택적 검출 특성을 나타낸다.

로다민 결합 실리카 나노입자의 금속이온 검출. 합성된 실리카 나노입자의 금속결합 특성을 관찰하기 위해 100 mg의 SiO₂-Dye(II)을 금속이온을 포함하는 용액(1 × 10⁻⁴M)에 노출

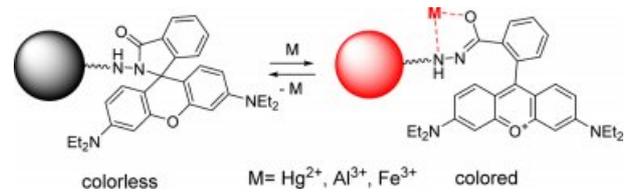


Figure 7. Proposed sensing mechanism of SiO₂-Dye(II).



Figure 8. Reversible sensing of solid SiO₂-Dye(II) upon pH and mercury ion in water.

시켰다. 용액에서 침전된 무색의 나노입자는 특정 금속과 결합하여 강한 발색 현상을 보였다. 철(III), Al(III), Hg(II)에 대한 뚜렷한 검출 특성을 Figure 6에 나타내었다. 이러한 결과는, 로다민유도체 (5)로부터 측정된 금속이온 선택성(Figure 5)과 유사하고, 실리카표층에 결합된 Dye(II)의 금속 선택성이 유지되고 있음을 의미한다. 금속이온에 의한 로다민 락탐 고리열림과 발색현상은 잘 정립된 과정으로 금속과의 결합능력에 따라 선택성이 나타난다.^{1,3,12} 실리카 결합 전후의 유사한 금속이온 선택성과 알려진 로다민 작용 메커니즘을 바탕으로 검출 메커니즘을 Figure 7에 제시하였다. 완전한 락탐 구조에 의한 무색의 실리카 입자는 특정 금속이온과 결합하여 고리열림 반응으로 진행되고 변색된 실리카 입자로 관찰되었다.

무색의 실리카 센서로 합성된 SiO₂-Dye(II)와는 다르게 SiO₂-Dye(I)는 Figure 3(A)처럼 옅은 색상을 보인다. SiO₂-Dye(I)에서 표면에 결합된 로다민은 락톤 구조를 갖고 있고 약산성의 실리카 표면의 영향으로 락톤 고리열림 반응이 부분적으로 진행되기 때문으로 판단된다. 무색의 입자로 유도하기 위하여 염기성 pH용액 처리, 아민에 의한 안정한 락탐 변환 등 다양한 시도를 하였으나 완전한 무색 전환을 이루지 못하였다. 산성 pH 및 Al(III) 용액에서 실리카 입자 SiO₂-Dye(I)의 옅은 색은 더 짙은 색으로 변화했으나 시각을 통한 센서 물질로는 적합하지 않았다.

SiO₂-Dye(II)의 가역적 검출 평가를 진행하였다. 나노입자를 pH4와 pH9를 사용하여 연속적으로 노출시켰을 때 발색의 탈색이 1분 내에 빠르게 진행되는 가역성을 보였고 관찰 결과를 Figure 8에 나타내었다. Hg²⁺와 결합한 발색 실리카는 하이드라진을 첨가하여 로다민으로부터 금속을 해리시켜 무색의 실리카 입자를 얻을 수 있었다. 분리된 실리카 입자

에 다시 Hg^{2+} 을 첨가하고 이어서 하이dra진을 첨가하는 연속된 실험과정을 통해 Hg^{2+} 검출에 대한 가역성을 확인하였다.

결 론

실리카 결합 로다민 센서를 개발하였다. 실리카 표층에 로다민이 도입된 이중 구조의 입자를 얻기 위해 TEOS를 사용한 구형의 실리카 형성과 로다민 유도체를 사용한 연속된 실리카 성장을 통해 수백 나노미터의 실리카 입자를 제조하였다. 실란이 결합된 로다민 유도체의 종류에 따라 락톤과 락탐 구조의 로다민이 결합된 2종의 실리카 나노입자가 형성되었다. 실리카 표면의 산성 특성으로 락톤기의 자발적 개환 반응이 일어났고 따라서 락톤 구조의 로다민 결합 실리카는 검출센서로서 적합하지 못하였다. 유사한 조건에서 락탐의 개환반응은 진행되지 않았다. 락탐 구조의 로다민이 결합된 실리카는 무색의 입자로 제조되었고 좋은 센서 물질로 작용하였다. 락탐 구조를 갖는 로다민 유도체가 갖는 Fe^{3+} , Al^{3+} , Hg^{2+} 에 대한 선택적 감응 특성은 실리카에 결합된 상태에서도 유사하게 관찰되었다. 로다민이 결합된 실리카 나노입자는 금속 이온과 pH에 따른 가역적 검출 특성을 보였다.

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

참 고 문 헌

1. B. D. Lourdes, N. R. David, and C. C. Mercedes, *Chem. Soc. Rev.*, **36**, 993 (2007).
2. Y. Qi, N. J. Li, Q. F. Xu, X. W. Xia, J. F. Ge, and J. M. Lu, *React. Funct. Polym.*, **71**, 390 (2011).
3. M. H. Lee, J. S. Wu, J. W. Lee, J. H. Jung, and J. S. Kim, *Org. Lett.*, **9**, 2501 (2007).
4. A. B. Rode, J. Kim, S. H. Kim, G. Gupta, and I. S. Hong, *Tetrahedron Lett.*, **53**, 2571 (2012).
5. X. Su and I. Aprahamian, *Chem. Soc. Rev.*, **43**, 1963 (2014).
6. X. Lou, Y. Zhang, Q. Li, J. Qin, and Z. Li, *Chem. Comm.*, **47**, 3189 (2011).
7. Z. Qu, X. Meng, H. Duan, D. Qin, and L. Wang, *Sci. Rep.*, **10**, 7723 (2020).
8. E. Effati and B. Pourabbas, *Powder Technol.*, **219**, 276 (2012).
9. S. Santra, *Methods Mol. Biol.*, **624**, 151 (2010).
10. H. Mader, X. Li, S. Saleh, M. Link, P. Kele, and O. S. Wolfbeis, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **1130**, 218 (2008).
11. A. Biswas, A. Shukla, and P. Maiti, *Langmuir*, **35**, 12285 (2019).
12. G. Heo, D. Lee, C. G. Kim, and J. Y. Do, *Spectrochim. Acta A*, **188**, 285 (2018).
13. H. Li, J. Fan, J. Du, K. Guo, S. Sun, X. Liu, and X. Peng, *Chem. Commun.*, **46**, 1079 (2010).
14. K. Vangala, M. Yanneny, C. T. Hsiao, W. W. Wu, R. F. Shen, S. Zou, A. Sygula, and D. Zhang, *Anal. Chem.*, **82**, 10164 (2010).
15. X. Plao, X. Zhang, Y. Mori, M. Koishi, A. Nakaya, S. Inoue, I. Aoki, A. Otomo, and S. Yokoyama, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **49**, 47 (2011).
16. Y. Nakajima and S. Shimada, *RSC Adv.*, **5**, 20603 (2015).
17. W. Stöber, A. Fink, and E. Bohn, *J. Colloid Interface Sci.*, **26**, 62 (1968).
18. E. Effati and B. Pourabbas, *Powder Technol.*, **219**, 276 (2012).
19. P. G. Jeelani, P. Mulay, R. Venkat, and C. Ramalingam, *Silicon*, **12**, 1337 (2020).
20. M. Marini, B. Pourabbas, F. Pilati, and P. Fabbri, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **317**, 473 (2008).