Polymer (Korea) Vol. 26, No. 1, pp 28 36 (2002)

전기적 활성을 갖는 폴리티오펜 유도체들의 합성과 생체계면에의 응용 (I)

정선형*、배진영*、김지흥**、정동준*,***†
*성균관대학교 응용화학부 고분자시스템공학전공、고분자기술연구소,
**성균관대학교 응용화학부 화학공학전공、고분자기술연구소,
***서울대학교 지능형 생체계면공학 연구센터
(2001년 12월 1일 접수, 2002년 1월 4일 채택)

Synthesis of Electroactive Polythiophene Derivatives and Its Application for Biointerface (I)

S. H. Jeong*, J. Y. Bae*, J. H. Kim, and D. J. Chung*,***†**
**Department of Polymer Science and Engineering 、 Polymer Technology Institute, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea*
***Department of Chemical Engineering 、 Polymer Technology Institute, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea*
****Intellectual Biointerface Engineering Center, Seoul National University, Seoul 110-749, Korea*
†e-mail: djchung@yurim.skku.ac.kr
(Received December 1, 2001; accepted January 4, 2002)

요 약 : 본 연구에서는 바이오칩 등에 응용 가능한 전도성 고분자 필름을 제조하기 위해 3-thiophene acetic acid을 선택하여, 쉽게 전기적으로 산화되어 전기적 활성을 나타내는 고분자들을 형성하였다. 3-Thiophene acetic acid에 있는 카르복실기의 보호기들은 solid state에서 쉽게 제거되어질 수 있고, 그 결과 반응성 카르복실기가 전기적 활성을 나타내는 고분자 표면 위에 재생되어질 수 있었다. 즉, 카르복실기의 보호를 통한 전기중합과 뒤이은 보호기의 제거로 반응성인 카르복실기를 갖는 새로운 고분자 담체를 제조할 수 있었고, 기존의 방법으로 합성한 macromonomer를 필름 표면에 도입하여 전기적 활성을 나타내며 동시에 고분자 전해질이 도입된 전도성 고분자 필름을 얻었다. 합성한 전도성 단량체들과 macromonomer의 도입여부는 FT-IR과 ^{1}H-NMR 및 ESCA측정으로 확인하였고, 전극표면에 형성된 필름들의 형태는 SEM을 통해서 관찰하였다. 전기적 활성은 cyclic voltammogram(CV)을 통하여 확인하였으며, 얻어진 고분자 필름들은 0.7 0.9 V의 영역에서 전형적인 poly(3-alkylthiophene)의 전기 화학적 거동을 나타내었다.

ABSTRACT : In this study, we synthesized novel thiophene derivatives by the protection of the carboxyl group of 3-thiophene acetic acid with differently substituted benzyl groups. While 3-thiophene acetic acid is not electro-polymerizable, the modified monomers can be easily electro-oxidized to form stable electroactive polymers. The protecting groups can be easily removed in the solid state and the desired reactive carboxyl group can be introduced on the polymer surface. SEM observations show that obtained polymer films show a very good film surface and homogeneous morphology on the Pt electrode. After introduction of macromonomer, FT-IR spectrum shows new absorption bands at 1650 and 1550 cm^{-1}, which is consistent with the formation of an amide bond. Electroactivity measurements were examined by cyclic voltammogram(CV). These polymers showed the characteristic electrochemical behavior of poly(3-alkylthiophene)s with reversible redox transition in the range of 0.7-0.9 V.

Keywords : *Electrochemical polymerization, polythiophene derivatives, electroactivity, polyelectrolyte, biointerface, α,ω-bifunctional macromonomer.*

서 론

최근에 고분자 재료를 생리활성분자와 결합시켜 미약한 생체 내 신호를 감지 가능한 바이오칩의 적용 연구가 왕성하게 이루어지고 있는데, 이는 고분자 재료가 지니는 물리적인 특성뿐 아니라 화학적인 특성을 활용하여 고분자 표면에 존재하는 관능기에 미량의 생리활성물질을 화학결합으로 도입시켜 분자수준에서 생체 미약 신호를 검지 하고자 하는 시도이다. 고분자들 중에서 전도성 고분자는 그것이 가지는 전기 화학적 특성으로 인하여 고분자의 응용성을 더욱 다양하게 만들어주는데, 지금까지는 이의 한 방편으로서 생리활성분자를 전도성 고분자 표면에 물리적인 방법으로 도입시키는 결과들이 보고되어 있다. 예를 들면, 첫째로, 효소를 polypyrrole의 주쇄에 도입시키는 방법을[1,2] 들 수 있다. 둘째로, 적당한 짝이온을 이용하는 방법으로서 음이온을 띤 술폰화 도판트와 이에 상응하는 특정 단백질과의 결합을 유도하거나,[3] 술폰화 도판트 대신에 술폰기를 갖는 다당류 또는 음전하를 함유한 단백질을 짝이온의 형태로 전도성 고분자에 도입하는 방법을[4,5] 들 수 있는데, 이들 모두 단백질과 전도성 고분자간의 전자전달을 유발시켜 생체신호를 감지하려는 방법이다. 바이오칩을 만들기 위해서 DNA, 단백질(효소)과 같은 생리활성분자들을 고정화 시켜야 하며, 지금까지는 비활성 표면을 이용한 제조 공정이 주로 연구되어져 왔다. 즉, 기존의 고정화는 생리활성분자를 포함한 용액 내에서 potentiostatic 혹은 galvanostatic 조건으로 전도성 고분자를 합성하여 고분자의 구조 내에 단백질이 포획되는 것에 기초한다. 반면에 최근에 이르러 미리 합성된 고분자와 생리활성분자를 화학적인 결합에 의해 결합시키는 방법들이 보고되어 지고 있다.[6-8]

일반적으로 관능기를 갖는 polythiophene의 합성은 two-step으로 진행된다; 먼저 thiophene 고리의 β위치에 원하는 관능기를 공유 결합시키고 그 다음에 전기중합을 실시하는 방법이다.[9] 그러나 -NH_2, -OH 또는 -COOH와 같은 관능기들은 친핵성을 가지기 때문에 일반적인 전기중합 과정동안 관능기들이 radical cation intermediate를 공격하여 성장반응을 저해하므로 관능기를 갖는 전도성 고분자를 얻기가 어렵다.

따라서, 본 연구에서는 바이오칩에 응용 가능한 전도성 고분자 필름을 제조하기 위해 3-thiophene acetic acid을 선택하여 3-thiophene acetic acid에 있는 카르복실기를 다양한 치환기를 갖는 벤질 화합물로 보호하여 새로운 thiophene 유도체들을 합성하였다.[10] 또한 양 말단에 아민 그룹을 가지는 macromonomer를 합성하고[11] 이를 얻어진 polythiophene 필름 표면에 존재하는 카르복실기에 도입하고, 이에 따른 전기적인 활성도를 조사하여 biointerface로서의 기능 발휘 여부를 검토하였다.

실 험

시약. 전기중합에 사용되어진 3-thiophene acetic acid와 4-nitrobenzyl alcohol은 Aldrich사 (Milwaukee, USA) 제품을 구입하여 각각 ligroin과 ethanol을 이용하여 재결정한 후 사용하였다. Benzyl alcohol과 용매로 사용한 CH_2Cl_2 그리고 커플링제로 사용되어진 1,3-dicyclohexylcarbodiimide(DCC)는 Aldrich사(Milwaukee, USA)에서 구입한 1등급 시약을 여분의 정제 없이 사용하였다. 지지전해질로 사용된 tetrabutylammonium hexafluorophosphate ($TBAPF_6$)는 methylacetate로 재결정하여 72시간 건조시킨 후 사용하였다. Acetonitrile(Aldrich Chemical Co., Milwaukee, USA)은 0.3 nm 입경의 molecular sieve로 수분을 제거한 후 여분의 정제 없이 사용하였다. Macromonomer의 합성에 사용되어진 *tert*-butyl acrylate(tBA, Adrich Chemical Co., Milwaukee, USA)는 감압증류하여 5 ℃에 보관하여 사용하였다. Bis(4-aminophenyl) disulfide (BAPD, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, USA)는 정제 없이 사용하였고 2,2-azobisisobutyronitrile(AIBN, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, USA)은 methanol/chloroform(1:5, vol%)을 이용하여 재결정시킨 후 사용하였다.

기기. 전기 화학적 중합과 순환 전압전류법(cyclic voltammetry : CV) 측정을 위하여 Pine(Grove City, PA, USA)사의 AFRDE-5 potentiostat를 이용하였다. 전기중합을 위한 셀에 사용한 작업전극(working electrode, 1 cm×1 cm)과 상대전극(counter electrode, 1 cm × 1 cm) 모두 백금전극

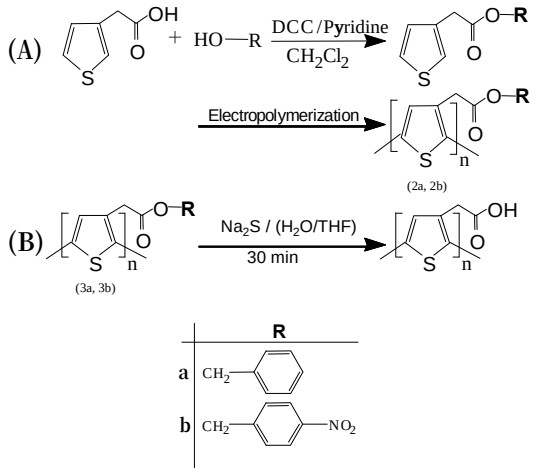

Figure 1. (A) Synthesis of thiophene derivatives with different protecting groups and their electropolymerization scheme and (B) removal of substituted benzyl groups from polymer(3a, 3b).

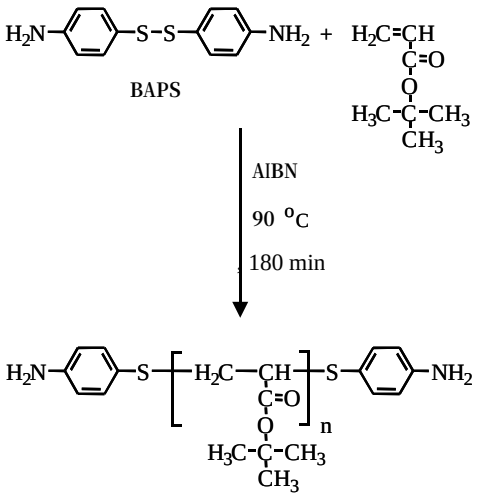

Figure 2. Synthesis of amino-terminated ptBA-bAPS.

(Pt)을 사용하였고, 기준전극으로는 Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 얻어진 필름 표면의 형태학적 조사는 주사전자현미경(scanning electron microscopy(SEM), Hitachi S-2400, Tokyo, Japan)으로 실시하였고 필름과 macromonomer의 생성여부는 FT-IR(Mattson 5000, Wisconsin, USA), ^{1}H-NMR(Varian Unity Inova, 500 MHz, Germany) 그리고 ESCA(ESCA 2000, VG Microtech, UK)를 이용하여 확인하였다.

단량체의 합성. 새로운 thiophene 유도체 (2a, 2b)는 Figure 1(A)에 보여지는 바와 같이 커플링제로서 DCC를 사용하여 3-thiophene acetic acid를 치환 혹은 미치환 benzyl alcohol과 반응시켜서 각각 합성하였다.[12] 먼저 3-thiophene acetic acid 0.1 mol과 치환 혹은 미치환 benzyl alcohol 0.1 mol 그리고 0.02 mol의 pyridine을 반응기에 넣고 용매로서 50 mL CH_2Cl_2을 사용하여 0 ℃에서 20분 동안 교반시킨 후에 과량의 DCC를 첨가하고 24시간 동안 반응시켰다. 반응이 진행되는 동안 흰색의 부산물이 생성되며 반응 종료 후 부산물을 여과지로 거르고 난 후 여액을 4%의 HCl과 8%의 $NaHCO_3$ 그리고 증류수를 사용하여 차례로 세척하였다. 이러한 과정이 끝난 후 $MgSO_4$로 건조시키고 용매를 감압하에서 제거하여 얻어진 최종 생산물을 silicagel column chromatography (eluent: hexane/ethyl acetate (5:1 v/v))로 정제하였다. 합성한 단량체의 NMR 측정 결과는 다음과 같다.

Benzyl thiophene-3-acetate (무색의 결정, m.p. 32-33 ℃), ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=7.32 (m; 6H), 7.20 (s; 1H), 7.12 (d; 1H), 5.12 (s; 2H), 3.64 (s; 2H).

4-Nitrobenzyl thiophene-3-acetate(무색의 결정, m.p. 57-58 ℃), ^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ=8.16 (d; 2H), 7.40 (d; 2H), 7.28 (m; 1H), 7.16 (d; 1H), 7.04 (d; 1H), 5.20 (s; 2H), 3.72 (s; 2H)

Thiophene 유도체의 전기 화학적 중합. 합성한 단량체들을 전기 화학적 중합에 의해 전도성 고분자 필름을 제조하였다.[13] 전기중합은 3-전극계 (three-electrode system)를 사용하여 전기 중합 셀에 2.5 5 mA/cm^3(Ag/Ag$^+$)의 일정전류를 가하면서, acetonitrile을 용매로 사용하고 $TBAPF_6$ (0.1 mol/L) 지지전해질을 사용하여 보호기가 결합된 합성 단량체 (0.2 mol/L)를 중합하였다. 또한 전기적 활성도를 관찰하기 위하여 CV 측정을 실시하였으며, 모든 경우에 적용된 인가 전위는 0 2.0 V (vs. Ag/AgCl)이었고, 50 mV/s의 순환속도로 측정하였다.

보호기의 제거. 백금전극 표면 위에 중합되어진 전도성 고분자 필름으로부터의 카르복실기 보호기 제거 반응은 Figure 1(B)에 나타내었다. 먼저, 합성한 필름은 필름 표면에 잔존하는 미반응 단량체를 제거하기 위하여 메탄올로 세척하였다. 그리고 50 ℃로 유

Table 1. Molecular Weight Distribution of Poly(tert-butyl acrylate) in the Presence of BAPD (0.205 M)

[BAPD][a] $\times 10^3$ M	$\overline{M}_n$[b] $\times 10^{-3}$ g/mol	$\overline{M}_w$[b] $\times 10^{-3}$ g/mol	$\overline{M}_n / \overline{M}_w$	sulfur content[c] wt%	f[d]
205	26	45	1.7	0.28	2.2

[a]Initial concentration in moles per liter of *tert*-butylacrylate. [b]Calibrated from GPC data using PEG standard. [c]Determined by elemental analysis. [d]Average number of amine terminal group per polymer chain.

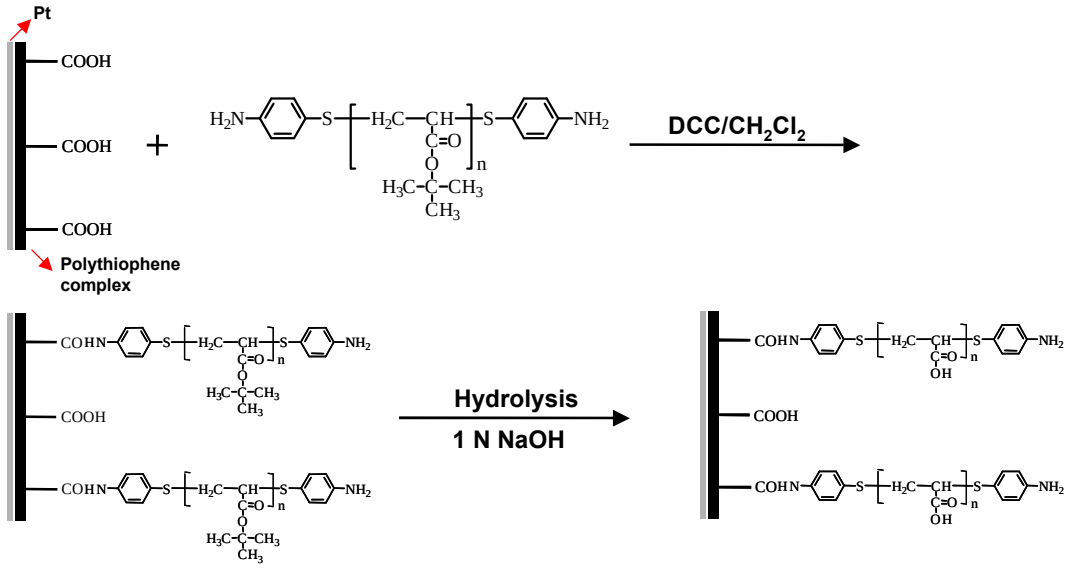

Figure 3. The introduction of ptBA-bAPS to the obtained polythiophene film.

지되는 Na_2S/THF 용액에 필름을 1시간 동안 넣어 둔 다음, 1 N의 HCl 용액으로 헹구어서 표면에 카르복실기를 갖는 전도성 필름을 얻었다.

ptBA-bAPS (poly(*tert*-butyl acrylate)-bis(4-aminophenyl sulfide))의 합성. Macromonomer의 합성 반응을 Figure 2에 나타내었다. 합성 전 반응 플라스크는 차광하여 30분 동안 질소 충진 하였다. 후에 *tert*-butyl acrylate 100 mL와 양 말단에 아민 그룹을 도입할 목적으로 chain transfer agent 및 termination agent 역할을 동시에 수행하는 BAPS (0.205 mol)와 반응 개시제인 AIBN (2.7 mmol)을 반응 플라스크에 첨가하였다 (Table 1).

90 ℃로 유지시키면서 3시간 동안 반응시킨 후 급냉시켜 반응을 종결시켰다. 반응 플라스크 안의 미반응물을 제거하기 위해서 같은 부피의 메탄올을 첨가하여 묽게 만든 후 증류수로 침전시켰다. 침전물을 여과지로 거르고 잔존 물질을 진공 건조시켰다. 이 같은 과정을 5회 이상 반복하여 흰색 분말을 얻었다.

Polythiophene 표면에 ptBA-bAPS의 도입. 합성한 thiophene 단량체를 전기 화학적으로 중합한 후, DCC를 이용해 기 합성된 ptBA-bAPS를 polythiophene 표면에 도입시키는 과정을 Figure 3에 나타내었다. 먼저, 보호기가 제거된 전도성 필름을 중합 셀에 담그고 ptBA-bAPS와 DCC를 당량비로 넣고 상온에서 5시간 반응시켰다. 반응 후, ptBA-bAPS의 측쇄를 가수분해하기 위하여 1N의 NaOH 용액으로 상온에서 5시간 반응시킨 다음 1N의 HCl 용액으로 세척하여 측쇄에 -COOH기를 재생시켰다.

전기적 활성 측정. 합성한 단량체, 중합된 필름 그리고 ptBA-bAPS가 도입된 필름의 전기적 활성 측정은 CV를 통해 관찰하였다. 먼저 전극 위에 합성된 필름을 전해질 셀에서 제거하고 전극표면에 남아 있

을 지 모르는 미반응 단량체를 제거하기 위하여 전극을 아세토니트릴로 세척하였다. 그리고 단량체를 넣지 않은 같은 양의 새로운 전해질 (monomer-free solution)을 셀에 첨가한 후 50 mV/s의 순환속도로 CV (EG&G, 263A)를 측정하여 macromonomer가 도입된 고분자 필름의 전기적 산화·환원 거동을 관찰하였다.

결과 및 고찰

단량체의 합성. 합성 단량체들의 FT-IR 측정 결과로부터, 두 가지 단량체 모두에서 OH의 특징영역의 피크들이 사라진 것으로부터 보호기의 도입을 확인하였고, 아울러 1550 1490 cm^{-1}, 1355 1315 cm^{-1}에서 nitro기에 기인하는 2개의 강한 피크를 관찰하였다.

상기의 결과와 실험 항에서 언급한 NMR 측정결과로부터 thiophene의 카르복실기가 벤질기로 보호된 단량체들의 합성을 확인하였다.

ptBA-bAPS의 합성. FT-IR 측정 결과로부터 약 3400 cm^{-1}에서 이차 아민의 신축 진동에 의한 두 개의 피크가 나타났으며, 굽힘 진동에 의한 흡수 피크는 1640 1560 cm^{-1}에서 확인되었다. 케톤 그룹으로 특징지어지는 피크가 1715 cm^{-1} 부근에서 나타났고, 측쇄의 메틸 그룹으로 특징지어지는 피크가 1375 cm^{-1}에서 나타났다. APS의 존재여부는 BAPD와 ptBA-bAPS의 ^{1}H-NMR 결과를 통해 확인하였다. 6.5-6.6 ppm과 7.15-7.25 ppm에서 BAPD의 방향족 양성자에 기인하는 피크들이 두 개 모두 나타났다. 그리고 아민의 양성자에 의한 피크도 upfield 쪽으로 약 0.5 ppm 이동해서 나타났다. 이와 같은 결과를 통해 macromonomer의 합성여부를 확인하였고, 아울러 양 말단 아민 그룹의 도입여부를 원소분석을 통한 sulfur의 함량으로부터 다음 (1)식에[10] 의해 계산된 결과 및 ptBA-bAPS의 GPC 측정 결과를 Table 1에 나타내었다.

$$f = (\frac{\ddot{O}_E}{100})(\frac{\overline{M}_n}{M_E}) \quad (1)$$

여기서, Φ_E는 sulfur의 원소함량을 나타내고 f와 M_E는 각각 사슬당 APS 그룹의 평균 개수, 원자량(S의 경우, 32.06)을 나타낸다. f가 2보다 낮은 값을 나타내는 경우는 개시와 종결 단계에 있어서 AIBN과 BAPD가 경쟁 반응을 일으키기 때문이며, AIBN의 농도보다 BAPD의 농도가 과량으로 존재하는 경우에는 f의 값이 2에 가까워지며 이는 양 말단에 관능기가 존재할 확률이 높아짐을 의미한다. 반면에 낮은 농도에서는 BAPD가 모두 소모된 후에 AIBN이 직접적으로 tBA를 개시하므로 결과적으로 높은 M_w가 얻어져 분자량분포도가 넓어지기 때문에 양 말단에 관능기의 도입이 이루어지지 않는다. Table 1에서는 f가 2보다 약간 큰 값을 나타내는데, 이는 양 말단에 아민 그룹이 생성되었음을 보여주는 결과이다.

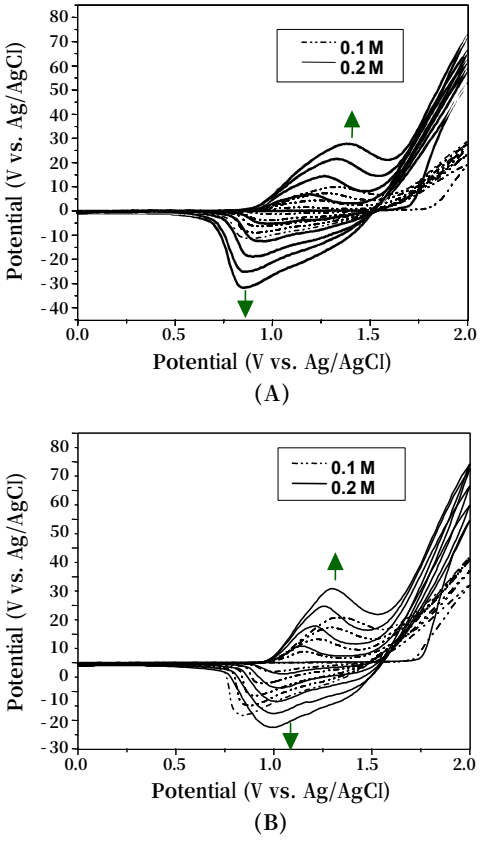

Figure 4. Cyclic voltammograms in acetonitrile solution containing 0.2 mol/L corresponding monomer and 0.1 mol/L TBAP by a potentiodynamic method (scan rate of 50 mV/s). (A) benzyl thiophene-3-acetate and (B) 4-nitrobenzyl thiophene-3-acetate.

Thiophene 유도체의 전기 화학적 중합. 합성한 단량체(Figure 1, 2a 및 2b)의 전기 화학적인 특성을 확인하기 위하여 CV를 측정하였다. Figure 4에는 50 mV/s의 순환 속도와 아세토니트릴 용매하에서 $TBAPF_6$의 농도를 0.1 mol/L로 하고 단량체의 농도를 0.2 mol/L로 유지하면서 측정한 CV를 나타내었다. 첫 번째 + 방향으로 순환시 1.7 1.8 V(vs. Ag/AgCl)에서 급격한 전류의 증가를 나타내는데 이는 단량체의 산화를 의미한다. 반복적인 순환에 따라 0.9 1.4 V 영역에서 넓은 산화영역을 가지고 1.5 V 0.8 V 영역에서 환원값을 갖는 가역적인 산화、환원거동이 관찰되었는데, 이는 작업전극 표면에 새로운 고분자의 산화、환원 시스템의 형성을 나타내는 결과로서 전형적인 polythiophene의 특성과 일치한다. 같은 조건에서 두 가지 단량체 모두의 CV가 유사함을 보이고 있는 것으로 미루어 보호기로 사용된 벤질기가 thiophene 시스템의 전기중합과정에는 지대한 영향을 미치지 않음을 시사하고 있다.

Figure 5에는 합성된 고분자 3b에서 보호기를 제거하기 전(A)과 제거 후(B)의 CV를 나타내었는데 두 가지 모두에서 전기적으로 활성인 polythiophene 유도체들의 전형적인 산화、환원 곡선을 확인할 수 있었다. 한편 이들 고분자들의 가역적인 산화、환원 전위가 작용기를 가지고 있지 않은 poly(alkylthiophene)의 것보다 약간 더 높은 1.4 V에서 나타났는데, 이는 산화전위가 coplanar conjugated system의 확장에 기인한다는 사실로 미루어[14], 고분자 3a 및 3b가 입체장애가 큰 벤질 치환체들의 특성으로 인하여 coplanar conjugation 길이가 짧아지고, 그 결과 높은 산화 전위를 나타낸 것으로 사료된다. 한편 단량체에서 관찰되어진 것처럼 conjugated polymeric system의 전기 화학적인 성질에 미치는 벤질기의 치환체에 대한 영향은 관찰되지 않았다.

Figure 6에는 고분자 3b의 보호기를 제거하기 전(A)과 제거 후(B)의 FT-IR 측정 결과를 나타내었다. A와 비교할 때 B에서는 약 3100 cm^{-1}에서 카르복실산의 OH기에 기인하는 매우 넓은 흡수가 나타났다. 보호기가 제거된 고분자에서는 nitro기에 의한 두 개의 흡수대가 사라지고 카르보닐기 (1720 cm^{-1})의 intensity ratio가 0.36에서 1.71까지 극적으로 변화되었으며, 아울러 1744에서 1720 cm^{-1}로 이동되었다. 이런 결과는 명백히 보호기가 제거되었고 카르복실기가 고분자 필름 표면에 재생성 되었음을 보여준다.

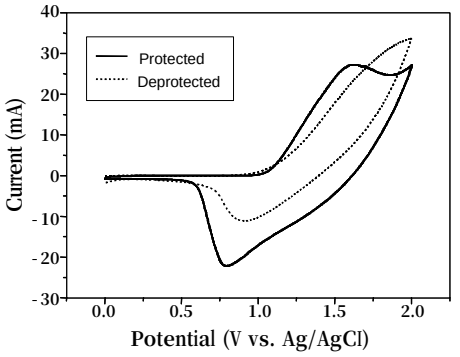

Figure 5. Cyclic voltammograms of polymer film(3b) on Pt electrode recorded in a 0.1 mol/L $TBAP/CH_3CN$ monomer free solution (scan rate of 50 mV/s).

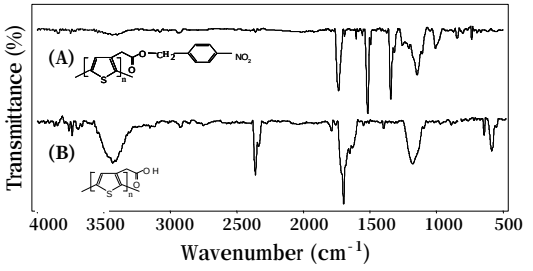

Figure 6. FT-IR spectra of 3b sample coated on electrode. Before (A) and after (B) soaking in Na_2S solution of THF/H_2O for 30 min and then rinsing with 0.1 N HCl.

SEM 관찰. Figure 7에는 ptBA-bAPS를 도입하기 전 단량체들을 전기중합한 필름들의 SEM 사진을 나타내었다. 결과로부터 모든 단량체(2a, 2b)의 전기중합으로 백금전극 표면에 합성되어진 고분자 필름은 치밀하고 균일한 표면 구조를 나타냄을 알 수 있었다. 따라서 3-thiophene acetic acid에 존재하는 카르복실기를 벤질기로 보호한 후에야 효율적인 전기적 중합이 가능하며, 이런 합성 단량체들은 매우 양호한 표면상태를 갖는 필름 형성이 가능함을 보여준다.

Polythiophene Complex에 ptBA-bAPS의 도입. 필름 표면에 ptBA-bAPS의 도입 여부를 조사하기 위하여 ESCA 측정 결과를 Figure 8에 나타내었다. 그림

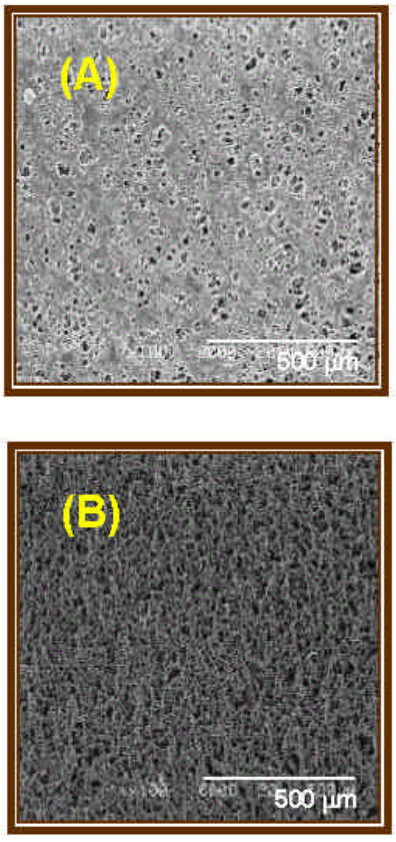

Figure 7. SEM photographs of the obtained polymeric fims on Pt electrode. (A) polymer 3a and (B) polymer 3b.

에서 나타낸 바와 같이 nitro 기에 기인하는 N_{1s}에 해당하는 특성 피크가 해당영역인 400 410 eV에서 나타났지만 (Figure 8(A)) 보호기를 제거하고 난 후에는 nitro기의 N_{1s}의 특성 피크가 사라짐을 확인하였고 (Figure 8(B)) ptBA - bAPS가 도입된 후에는 다시 아민기의 N_{1s}에 해당하는 특성 피크가 403의 부근에 새로이 나타남을 확인하였다 (Figure 8(C)). 아울러 FT - IR의 측정결과로부터 양 말단에 아민 그룹을 가진 ptBA - bAPS가 고분자 필름 표면에 공유결합으로 도입되었음을 확인하였다. 합성한 고분자 필름에 ptBA - bAPS가 도입된 이후의 인가전위에 따른 산화 · 환원정도와 전기적인 활성도를 측정할 목적으로, 고분자 필름 표면에 공유결합된 ptBA - bAPS의 가수분해 전과 가수분해 후(- COOH기 함유)의

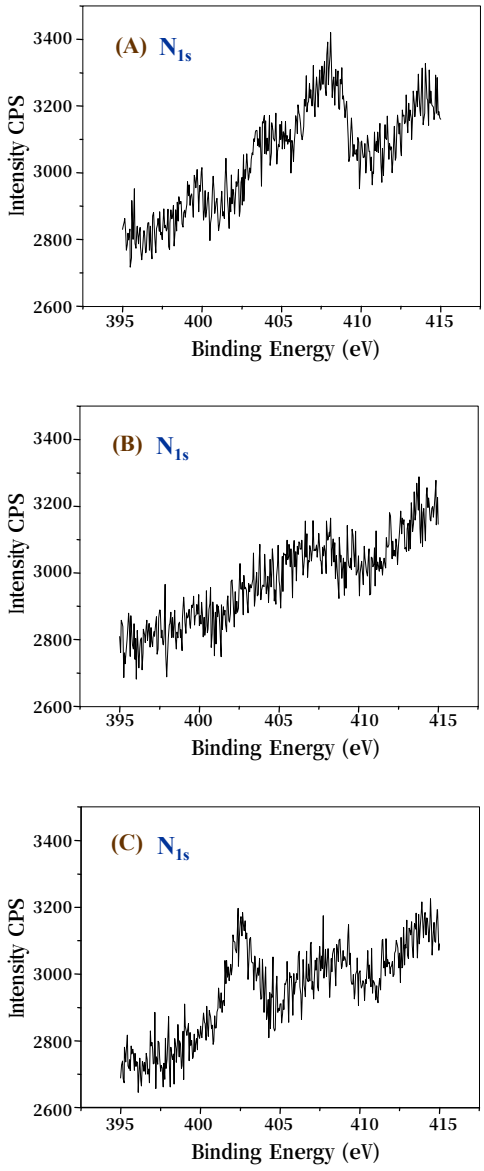

Figure 8. ESCA spectra of polymer 3b. (A) freshly deposited on Pt, (B) after removal of benzyl group, and (C) introduction of ptBA - bAPS onto the surface of film.

산화 · 환원 반응 거동을 CV를 통해 비교한 결과를 Figure 9에 나타내었다. ptBA - bAPS의 측쇄에 ptBA - bAPS가 에스테르의 형태로 존재하는 경우 (가수분해 전)에는 polythiophene의 산화 및 환원을 나타내는

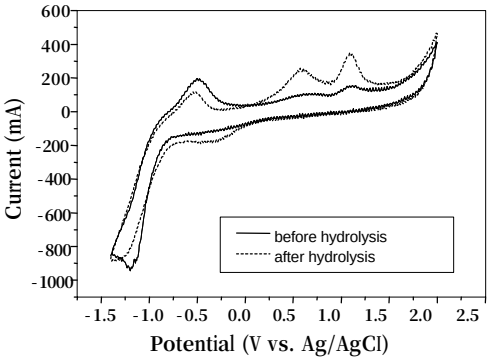

Figure 9. Cyclic voltammograms of polymer 3b modified with ptBA-bAPS onto the film surface in a 0.1 mol/L TBAP/CH_3CN monomer-free solution at scan rate of 50 mV/s.

CV 피크가 1.2 와 -0.25 V 부근에서 미약하게 나타난다. 이는 ptBA-bAPS라는 거대분자가 미하전 상태로 polythiophene 표면에 결합되어 있어 산화·환원 전위인가에 따른 전해질로부터의 이온의 출입이 방해되었기 때문으로 사료된다. 한편 ptBA-bAPS를 가수분해하여 측쇄에 -COOH가 존재하는 경우에는 가수분해 전에 비해 산화 및 환원에 의한 피크가 뚜렷하게 나타나는데, 이는 ptBA-bAPS의 측쇄에 존재하는 COO^-기의 영향으로 전해질로부터의 이온들의 출입이 촉진된 결과로 사료된다. 즉, 전도성 고분자 필름 표면에 도입된 고분자 전해질이 polythiophene의 전기적 활성에 영향을 미침을 확인하였고 거대분자가 표면에 존재함에도 불구하고 polythiophene의 전기적 활성은 유지됨을 알 수 있었다. 한편 가수분해 후에 0.6 V 부근에서 나타나는 산화 피크는 polythiophene의 특성과는 상이한 것으로, 전기적으로 불활성인 ptBA-bAPS의 영향으로 보기는 어려우며, 현재 보완 실험중이다. 이상의 결과로부터 검지 대상 물질이 고분자 전해질 (ptBA-bAPS)과의 착체 형성 여부에 따라 전도성 고분자의 산화·환원 거동 변화가 기대 가능하므로, 이런 현상을 이용하면 분자 수준에서 발생되는 분자인식과 같은 미약한 신호의 biosensing도 가능할 것으로 기대된다.

결 론

Thiophene 유도체들의 합성과 전기중합법으로 전기적으로 활성인 전도성 고분자 필름을 형성하였다. 전기 화학적인 성질과 FT-IR 결과에서 3-thiophene acetic acid에 존재하는 카르복실기를 보호하기 위해 사용했던 벤질기들이 전기적 산화 조건들에서도 잘 유지되었음을 확인하였다. 부가적으로 벤질기들의 치환체가 전기중합과정에 거의 영향을 주지 않으며 산화·환원 거동에서도 얻어진 고분자들이 polythiophene 유도체들의 전형적인 성질들을 보여주고 있음을 확인하였다. SEM 관찰에서는 합성된 단량체들이 매우 좋은 필름 형성능을 보여주었고, 필름표면에 macro-monomer를 도입시킴으로 인해 생리활성분자를 고정하기 위한 전도성 고분자 메트릭스로서, 향후 biointerface 시스템에 적용 가능할 것으로 기대된다.

감사의 글 : 본 연구는 한국과학재단지원 우수연구센터 "지능형 생체계면공학 연구센터"의 연구수행 결과임.

참 고 문 헌

1. F. Ganier, H. K. Youssoufi, P. Srivastava, and A. Yassar, *J. Am. Chem. Soc.,* 116, 8813 (1994).
2. B. F. Y. You-Hin, M. Smolander, T. Crompton, and C. R. Lowe, *Anal. Chem.*, 65, 2067 (1993).
3. W. Lu, H. Zhao, and G. G. Wallace, *Electroanalysis,* 8, 248 (1996).
4. O. A. Sadik, M. J. John, G. G. Wallace, D. Banett, C. Clarke, and D. G. Larry, *Analyst*, 119, 1997 (1994).
5. S. B. Adeloju, S. J. Shaw, and G. G. Wallace, *Anal. Chem. Acta,* 281, 621 (1993).
6. W. Schumann, R. Lammert, B. Uhe, and H. L. Schmidt, *Sens. Actuators,* B1, 537 (1990).
7. T. Schalkhammer, E. Mann-Buxbaum, and F. Pittner, *Sens. Actuators*, B4, 273 (1991).
8. F. A. McArdle and K. C. Persaud, *Analyst,* 118, 419 (1993).
9. P. B uerle, M. Hiller, S. Scheib, M. Sokolowski, and E. Umbach, *Adv. Mater.,* 8, 214 (1996).
10. R. L. Pres dge, D. R. K. Harding, and W. S. Hancock, *J. Org. Chem.,* 41, 2579 (1976).

11. A. Shefer, A. J. Grodzinsky, K. L. Prime, and J. P. Busnel, *Macromol.,* 26, 2240 (1993).
12. P. Siebe, *Helv. Chim. Acta,* 60, 2711 (1977).
13. J. H. Lee, J. Y. Bae, and D. J. Chung, *Polymer (Korea)*, 23, 129 (1999).
14. J. Roncali, R. Garreau, A. Yassar, P. Marque, F. Ganier, and M. Lemaire, *J. Phys. Chem.,* 91, 6706 (1987).