

나노구조 폴리디아세틸렌 공액고분자 센서

김종만 · 안동준

1. 서론

사람이 건강하게 오래 살기 위해서는 운동 및 절제된 식생활과 더불어 질병의 원인 또는 질병 자체를 조기에 찾아내는 일이 매우 중요하다. 현재 세계적으로 급격히 퍼지고 있고 치사율이 거의 14%에 이르는 사스 (SARS: 중증급성호흡기증후군) 또한 조기에 발견할 수 있는 센서가 개발되었다면 인명 피해를 최소화시킬 수 있었을 것이다. 이 외에도 사린, 탄저균, O157, 식중독균, 환경오염물질 등을 검출할 수 있는 센서는 매우 중요하다고 할 것이다. 그렇다면 센서란 무엇인가? 센서가 과학, 기술면에서 이용되어 온 역사가 오래된 만큼 센서에 대한 정의도 여러 가지 표현으로 기술되어 왔다. 현재까지도 세계적으로 통일된 정의는 없지만 대체적으로 “측정 대상물로부터 정보를 검지 또는 측정하여 그

측정량을 인식 가능한 유용한 신호로 변화하는 장치 (device)”로 정의 할 수 있다. 그렇다면 바이오센서 (biosensor)란 무엇인가? 위에서 정의한 것 중에서 “측정 대상물로부터 정보를 얻을 때 생물학적 요소를 이용하거나 또는 생물학적 요소를 모방하는 것을 사용하여 색, 형광, 전기적 신호 등과 같이 인식 가능한 유용한 신호로 변환시켜주는 시스템”이라고 정의할 수 있다. 이러한 정의에 적합한 대표적인 바이오센서로 당뇨병 환자들의 필수품인 혈당 측정기를 들 수 있다. 혈당측정기는 혈액속의 글루코즈 (측정대상물)를 글루코즈 산화효소 (glucose oxidase) (생물학적 요소)가 산화시키면서 발생하는 전자를 전극을 사용하여 전류 (신호)로 전환시키거나 정량화시키는 장치이다. 혈당측정기처럼 센서는 장치의 의미가 포함되어 왔으나 현재는 측정대상을 감지하여 신호를 낼 수 있는 센서 소재를 포



김종만

1987 한양대학교 공업화학과 (학사)
1991 University of Maryland 화학과 (석사)
1994 University of Maryland 화학과 (박사)
1994~ 1996 UC-Berkeley 화학과 (Post Doc.)
1996~ 2000 KIST 선임연구원
1998 독일 뒤셀도르프대학 객원연구원
2000~ 한양대학교 응용화학공학부 조교수
현재



안동준

1986 서울대학교 화학공학과 (학사)
1988 서울대학교 화학공학과 (석사)
1993 Purdue대 화학공학과 (박사)
1994~ 1995 Lawrence Berkeley National Laboratory (Post Doc.)
2001~ 2002 Chiron Corporation 객원연구원
1995~ 현재 고려대학교 화공생명공학과 부교수

Nanostructured Polydiacetylene Sensor

한양대학교 응용화학공학부 (Jong-Man Kim, Department of Chemical Engineering, Hanyang University, Haengdang-dong 17, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea) e-mail:jmk@hanyang.ac.kr
고려대학교 화공생명공학과 (Dong June Ahn, Department of Chemical and Biological Engineering, Korea University, Anam-dong 5-1, Sungbuk-gu, Seoul 136-701, Korea) e-mail:ahn@korea.ac.kr

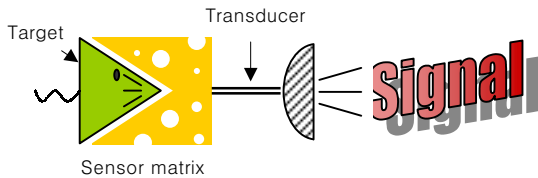


그림 1. 바이오센서의 구성 요소.

괄적으로 센서라고도 한다. 바이오센서는 그림 1에 보이는 바와 같이 표적물질을 선택적으로 인식할 수 있는 생체감지물질 (bioreceptor) 또는 생체모방감지물질 (biomimetic receptor)로 이루어진 센서 매트릭스 (sensor matrix)와 감응시에 발생하는 신호를 전달하는 신호변환기 (signal transducer)로 구성되어 있다. 센서 매트릭스로는 효소 (enzyme), 항체 (antibody), 항원 (antigen), 멤브레인 (membrane), 수용체 (receptor), 세포 (cell), 조직 (tissue), 및 DNA 등이 사용되고 있다. 신호변환 방법으로는 전기화학 (electrochemical), 발색 (color), 광학 (optical), 형광 (fluorescence), 압전 (piezoelectric), 기계적 (mechanical), 그리고 자기력 (magnetic) 등이 사용된다.

바이오센서에 이용되는 센서소재 또는 센서는 검출하고자 하는 표적물질에 대한 높은 선택성 (selectivity)과 감도 (sensitivity)가 요구된다. 이러한 관점에서 효소와 항체가 센서 매트릭스로 가장 널리 사용되어 왔다. 효소와 항체가 뛰어난 기질특이성과 높은 결합력을 가지고 있으나 센서장치에 고정화되었을 때 안정성이 떨어지고 가격이 비싼 단점을 지닌다. 따라서 효소 및 항체와 같은 생체물질의 기능을 모방하는 합성 센서 매트릭스에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 분자량이 적은 저분자 센서로부터 분자량이 큰 고분자 센서에 이르기까지 다양한 종류들이 연구, 개발되고 있다. 저분자 및 고분자 센서소재는 각각 장단점을 지니고 있으며 본 고에서는 공액고분자 (conjugated polymer)인 폴리디아세틸렌 나노초분자체를 이용한 센서에 대하여 살펴보고자 한다.

2. 본론

공액고분자의 기본적인 특성은 환경의 변화에 의해 전도성 (conductivity), 산화-환원 전위차 (redox potential), 흡수 (absorption) 또는 방출 (emission)

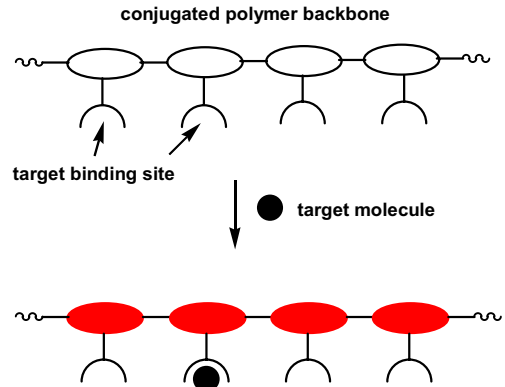


그림 2. 공액고분자 센서의 신호증폭 원리.

스펙트럼의 변화를 가져온다는 것이다. 분자인식 기능을 지니는 공액고분자가 표적물질을 인식하여 위의 특성의 변화를 가져오면 센서로서의 응용이 가능하다.¹ 공액고분자 센서가 분자량이 적은 저분자 센서에 비교해서 가지는 큰 장점은 신호의 증폭현상을 가져올 수 있다는 것이다. 그림 2에 나타난 바와 같이 공액고분자 시스템에서는 분자인식이 부분적으로 일어나도 생성된 신호는 공액고분자 주쇄에 전달되기 때문에 신호의 증폭현상이 일어나 저분자센서에 비해서 낮은 농도를 검출할 수 있는 장점을 지닌다. 실제로 폴리페닐렌비닐렌계 고분자를 이용한 결과 약 1,000배의 감도 증진을 나타낸 연구 결과가 보고되었다.² 따라서 현재 전도성 및 디스플레이용으로 연구되고 있는 많은 공액고분자의 구조를 적절히 변형시키면 훌륭한 바이오센서의 소재가 될 수 있음을 보여준다. 바이오센서용으로 연구되고 있는 대표적인 공액고분자로는 폴리디아세틸렌 (polydiacetylene),³⁻¹⁰ 폴리페닐렌비닐렌 (polyphenylenevinylene),¹¹ 폴리티오펜 (polythiophene),¹² 폴리피롤 (polypyrrole),¹³ 폴리아닐린 (polyaniline)을¹⁴ 들 수 있다. 이러한 다양한 공액고분자 중에서도 폴리디아세틸렌계 고분자는 수용액 중에서 나노 구조의 리소좀입자 또는 Lanmuir-Blodgett 필름 제조 장치를 이용하면 나노 두께의 박막 형태로 쉽게 제조가 가능하여 다른 공액고분자가 가질 수 없는 우수한 특성을 지닌다.

2.1 폴리디아세틸렌 초분자체의 제조

그림 3에 보이는 바와 같이 디아세틸렌 (diacetylene) 단량체들의 분자간 거리가 충분히 가까워질 경우 (직선 거리가 0.5 nm 정도) 자외선 노광 (254 nm)에 의해 1,4-addition polymerization이 일어

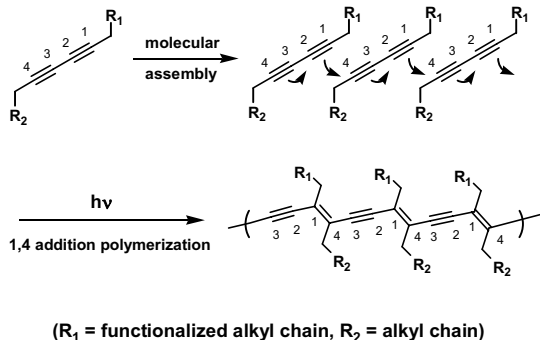


그림 3. 자외선 노광에 의한 폴리디아세틸렌 공액고분자의 형성.

나 고분자 주쇄에 이중 결합과 삼중 결합이 교대로 존재하는 폴리디아세틸렌이 만들어 진다. 일반적으로 폴리디아세틸렌은 세 가지 시스템에서 많이 만들어 진다. 즉, 디아세틸렌 단량체 분자간 거리가 중합 가능할 정도로 가까운 결정구조 상태이거나, 수용액에서 만들어지는 리포솜 구조 그리고 마지막으로 Langmuir-Blodgett 또는 Langmuir-Schaefer 필름 상태에서 중합이 이루어진다. 바이오센서를 사용하여 표적물질을 검출할 때 거의 대부분 수용액 상에서 이루어지므로 결정구조에서는 바이오센서로 응용하기가 힘들다. 따라서 여기서는 바이오센서로 적용이 가능한 리포솜 또는 필름상태의 폴리디아세틸렌 초분자체만 다루고자 한다.

폴리디아세틸렌 리포솜을 만드는 과정은 매우 간단하다 (**그림 4**). 먼저 말단에 친수성 기능기를 가지는 디아세틸렌 단량체를 클로로포름과 같은 유기용매에 녹인 다음 질소를 사용하여 클로로포름을 제거하면 시험관 또는 비이커 표면에 얇은 디아세틸렌 단량체 박막이 형성된다. 여기에 물 또는 완충 용액을 넣으면 디아세틸렌 단량체들이 alkyl chain 간의 소수성 상호작용에 의해 모이게 되면서 리포솜이 형성된다 (dispersion). 균일한 리포솜을 만들기 위해 sonication을 한 후 필터를 사용하여 사이즈가 큰 입자를 제거하고 냉장고에 보관하여 리포솜을 안정화 시킨다. 마지막 단계로 실험실에서 TLC를 확인 할 때 사용하는 UV 램프 (254 nm 파장)를 사용하여 노광하게 되면 1,4-addition 중합이 일어나게 되어 **그림 3**에서 보이는 바와 같이 리포솜 내부에 이중결합과 삼중결합이 교대로 존재하는 폴리디아세틸렌이 만들어 진다. 수용액에 분산된 리포솜 입자의 크기는 약 50 nm에서 300 nm 정도이며 최적화된 경우 약 640 nm에서 최대흡수파장을 지니

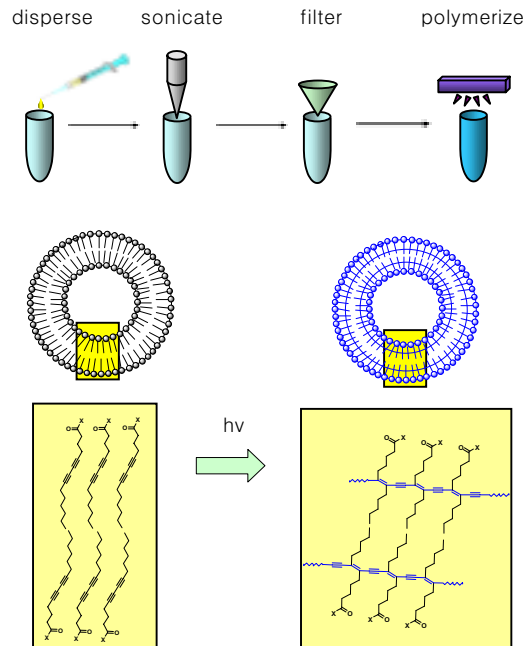


그림 4. 폴리디아세틸렌 리포솜을 만드는 과정 및 노광에 의한 분자구조의 변화.

며 푸른색을 띄게 된다.

폴리디아세틸렌 센서는 리포솜과 더불어 Langmuir-Blodgett 필름 제조 장치를 이용한 박막 형태로도 많이 연구되고 있다. **그림 5**에 보이는 바와 같이 디아세틸렌 단량체를 LB trough에 분산시키고 압축시키면 기액 계면에서 디아세틸렌 단량체들이 분자조립하게 되고 압축된 상태에서 노광을 하게 되면 폴리디아세틸렌이 만들어진다. 이렇게 하여 만들어진 폴리디아세틸렌을 소수성 OTE glass를 사용하여 horizontal deposition을 하게 되면 폴리디아세틸렌이 OTE glass에 옮겨진다. 리포솜 센서와 마찬가지로 최적 조건에서 만들어진 폴리디아세틸렌 필름 초분자체는 약 640 nm에서 최대흡수파장을 지닌다. 리포솜이 만들어지는 디아세틸렌 단량체는 대부분 Langmuir-Schaefer 필름으로도 만들 수 있다. 필름 센서는 육안으로 색의 변화를 관찰하기에는 리포솜 센서에 비해서 떨어지나 리포솜이 잘 만들어지지 않는 경우에도 필름 센서로는 잘 만들어지기도 하며 리포솜에 비해 소량의 단량체로도 만들 수 있는 장점을 지닌다. 또한 array 또는 chip 센서로 만들기에는 필름 형태가 유리하다.

본 연구팀은 최근 리포솜 센서의 특성 (3차원적 분자인식)과 필름 센서의 장점 (array 또는 chip 제조

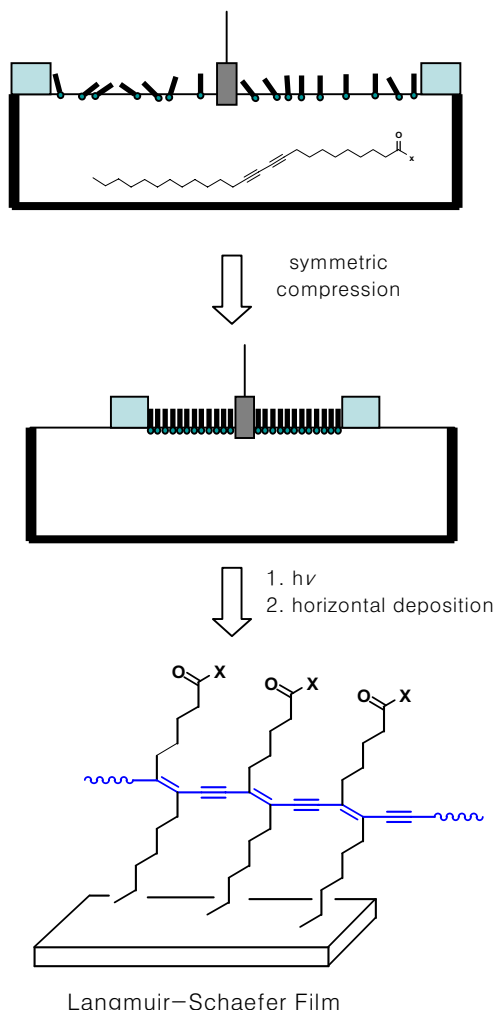


그림 5. 폴리디아세틸렌 Langmuir-Schaefer 필름 제조 과정.

의 용이성)을 결합한 새로운 형태의 고정화된 리포솜 센서를 보고하였다.³ 일반적으로 폴리디아세틸렌 필름을 만들기 위해서는 필름 제조 장치인 LB trough가 필요하지만 본 연구팀이 개발한 센서는 알데히드로 개질된 유리 기질 위에 **그림 6**에 보이는 아민기를 말단에 지니는 단량체를 사용하여 아민기를 지닌 리포솜을 고정화 하기 때문에 특별한 필름 제조 장치가 필요 없이 쉽게 필름 형태의 센서를 제조할 수 있는 장점을 지닌다.

2.2 폴리디아세틸렌 초분자체의 특징

폴리디아세틸렌 초분자체의 가장 큰 장점은 환경의 변화에 의해 센서의 색이 변한다는 것이다. **그림 7**에 보이듯이 자극에 의해 센서의 색이 청색에서 적

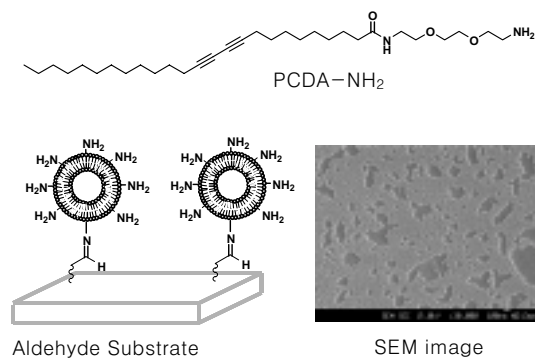


그림 6. 고정화된 리포솜 센서용 디아세틸렌 단량체 및 알데히드 기판위의 리포솜 고정화.

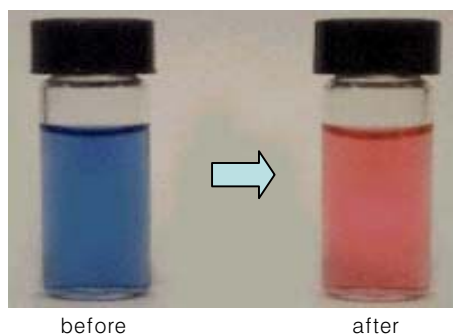


그림 7. 폴리디아세틸렌 센서의 자극에 의한 색변화.

색으로 변하기 때문에 색변화는 육안으로 쉽게 구분된다. 물론 이러한 색의 변화는 UV-visible 분광기로 감지할 수가 있다. 환경의 변화에 의한 폴리디아세틸렌 센서의 색변화 메카니즘은 아직까지도 정확히 밝혀지지 않고 있으나 blue-phase에서는 고분자 주쇄의 *p*-orbital이 연결된 상태로 존재하다가 스트레스에 의해 부분적으로 연결된 *p*-orbital의 conjugation이 끊어지면서 최대흡수파장이 단파장쪽으로 이동하게 되어서 센서의 색이 점점 청색에서 적색으로 변하게 된다 (**그림 8**).

2.3 폴리디아세틸렌 초분자체의 센서 응용

2.3.1 바이러스 검출

폴리디아세틸렌 초분자체가 스트레스를 받으면 색이 변한다는 것은 이미 오래 전부터 알려져 왔으나 이러한 현상을 바이오센서에 적용하기 시작한 것은 1993년 Science지에 Charych 그룹이 폴리디아세틸렌 LS 필름을 이용하여 influenza 바이러스를 검출하는데 적용한 후부터이다.⁶ **그림 9**에서 보는 바와 같이 말단에 인플루엔자 바이러스를 선택적으로

인식할 수 있는 기능기를 지니는 폴리디아세틸렌 LS 필름을 바이러스가 들어있는 용액에 담근 결과 필름의 색이 청색에서 적색으로 변하는 것을 관찰하

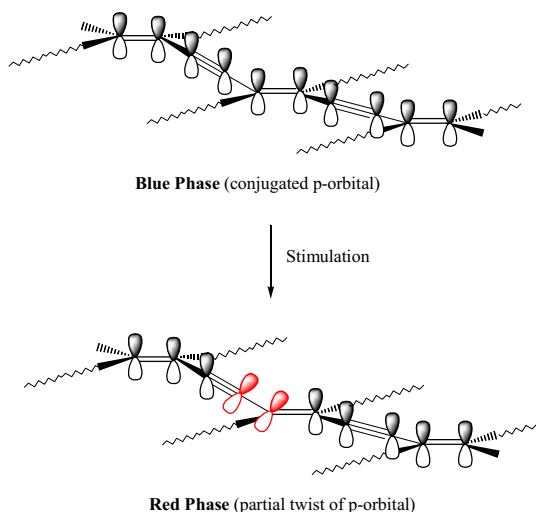
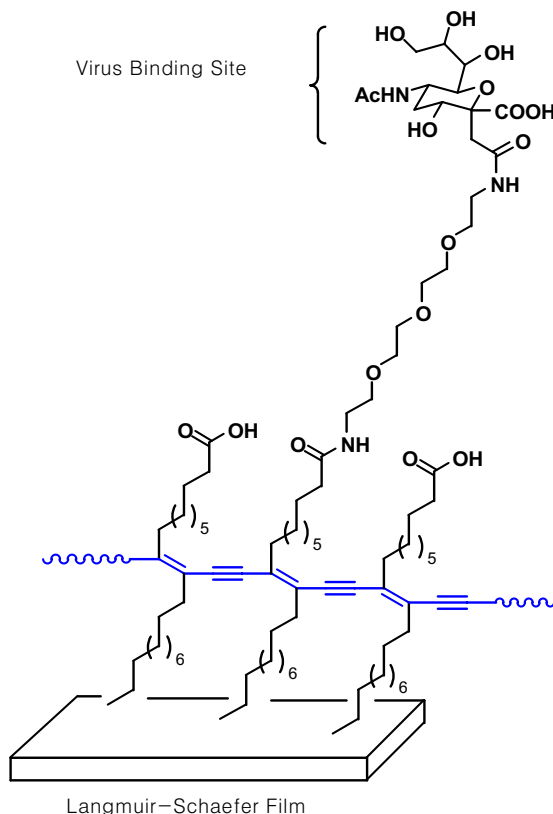


그림 8. 폴리디아세틸렌 센서의 색변화 메카니즘.



였고 이는 **그림 9**의 오른쪽에 보이는 가시광선 흡수스펙트럼의 변화에서도 잘 나타나 있다. 약 630 nm에서의 흡수가 줄어들고 550 nm에서의 흡수가 증가함을 보여준다. Charych 그룹이 바이러스를 인식하기 위하여 센서의 말단에 사용한 분자인식 기능기는 α -silalic acid라는 당 (carbohydrate)으로서 바이러스의 표면에 있는 hemagglutinin을 특이적으로 인식한다. 폴리디아세틸렌 센서 표면에 바이러스가 붙으면 바이러스-바이러스 사이의 입체장애 또는 바이러스-고분자 사이의 스트레스에 의해 폴리디아세틸렌 고분자 주쇄의 conjugation 길이가 짧아지게 되어 단파장으로 최대흡수 파장이 이동하게 된다.

2.3.2 항원-항체 센서

현재 바이오 센서에 이용되는 매트릭스 중 효소와 더불어 가장 많이 이용되는 것이 항원-항체 반응이다. 항체는 항원을 매우 선택적으로 인식하며 결합 강도 또한 크다. 이러한 항체-항원 반응의 특이성 및 선택성을 폴리디아세틸렌 센서에 적용한 예

silalic acid

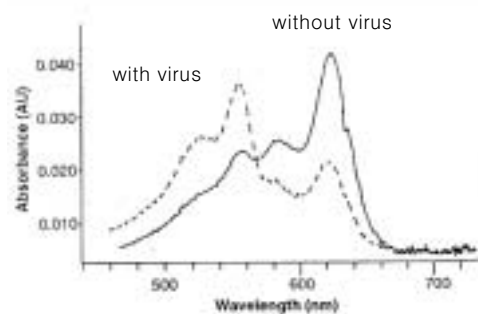


그림 9. 바이러스 검출용 폴리디아세틸렌 센서의 구조 및 바이러스 인식에 의한 센서의 UV-visible 스펙트럼의 변화.

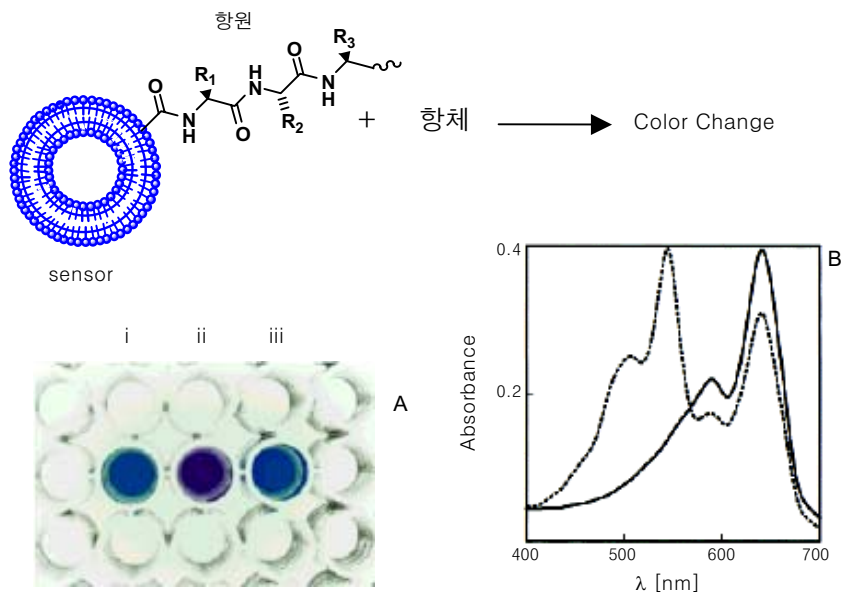


그림 10. 항체와의 반응에 의한 폴리디아세틸렌 리포좀 센서의 색 및 UV-visible 스펙트럼의 변화.

가 최근 보고되었다. Jelinek 그룹은 항체에 특이성을 지니는 펩타이드를 폴리디아세틸렌 리포좀에 삽입시킨 후 이 펩타이드를 인식하는 항체와의 반응으로 폴리디아세틸렌 센서의 색전이를 살펴본 결과 **그림 10**에 나타난 것과 같이 청색에서 보라색으로 센서의 색이 변함을 보여주었고 UV-visible 스펙트럼 상에서도 이러한 변화를 관찰할 수 있었다.¹⁰

2.3.3 글루코즈 센서

현재 바이오센서 시장의 약 80% 이상을 차지하는 것이 글루코즈 센서인 혈당측정기이다. 혈당측정기는 글루코스를 산화시키는 glucose oxidase를 사용하여 산화과정에서 생성되는 중간체와 색소원과의 반응으로 생기는 발색물질의 양을 빛을 이용하여 측정하거나 글루코즈 산화과정에서 발생하는 전자를 전극을 이용하여 측정하여 글루코즈의 농도를 계산한다. 글루코즈 센서에 이용되는 효소는 glucose oxidase 외에도 hexokinase라는 phosphoryl group을 transfer하는 효소를 사용한다. 현재 독일 바이엘사에서 개발한 글루코미터라는 혈당측정기는 **그림 11**에서 보이는 것과 같은 원리를 사용한다. 먼저 hexokinase 효소가 ATP (adenosine triphosphate)를 기질로 사용하여 글루코즈의 6-hydroxy기를 phosphorylation 시켜 glucose-6-phosphate를 만든다. 다음 단계에서 glucose-6-phosphate는 glucose-6-phosphate dehydrogenase에 의해 산화되고 이

과정에서 조효소로 사용된 NAD^+ (nicotinic amide adenosine dinucleotide)는 NADH로 환원된다. 환원된 NADH가 tetrazolium이라는 발색단을 변화시켜 갈색의 formazan으로 바꾼다. 따라서 혈액속의 글루코즈 농도는 **그림 11**에 나타난 반응 메커니즘에 의해 갈색의 formazan 생성 농도에 비례하게 되고 formazan의 농도를 측정해서 글루코즈의 양을 계산한다.

Hexokinase 효소가 글루코즈에 phosphate group을 transfer시킬때 hexokinase의 conformation의 변화를 가져온다. 이러한 변화를 이용하여 글루코즈를 인식하는 폴리디아세틸렌 센서가 최근 보고되었다.⁸ **그림 12**에 나타난 바와 같이 hexokinase를 폴리디아세틸렌에 고정화시킨 후 글루코즈를 넣어 주면 hexokinase가 글루코즈를 인식할 때 폴리디아세틸렌을 끌어당기게 되면서 폴리디아세틸렌의 주축에 많은 스트레스를 가하게 되고 따라서 센서의 색이 변하게 된다.

2.3.4 가역적 색변환 센서

지금까지 보고된 폴리디아세틸렌을 이용한 센서는 거의 대부분 비가역적인 색전이를 보여 주었다. 즉, 센서의 색이 청색에서 적색으로 변하면 색전이를 유도한 인자를 제거하여도 청색으로 돌아가지 못하는 비가역적인 색전이를 나타내었다. 그러나 이러한 비가역 색전이를 보여주는 센서는 일회용으로

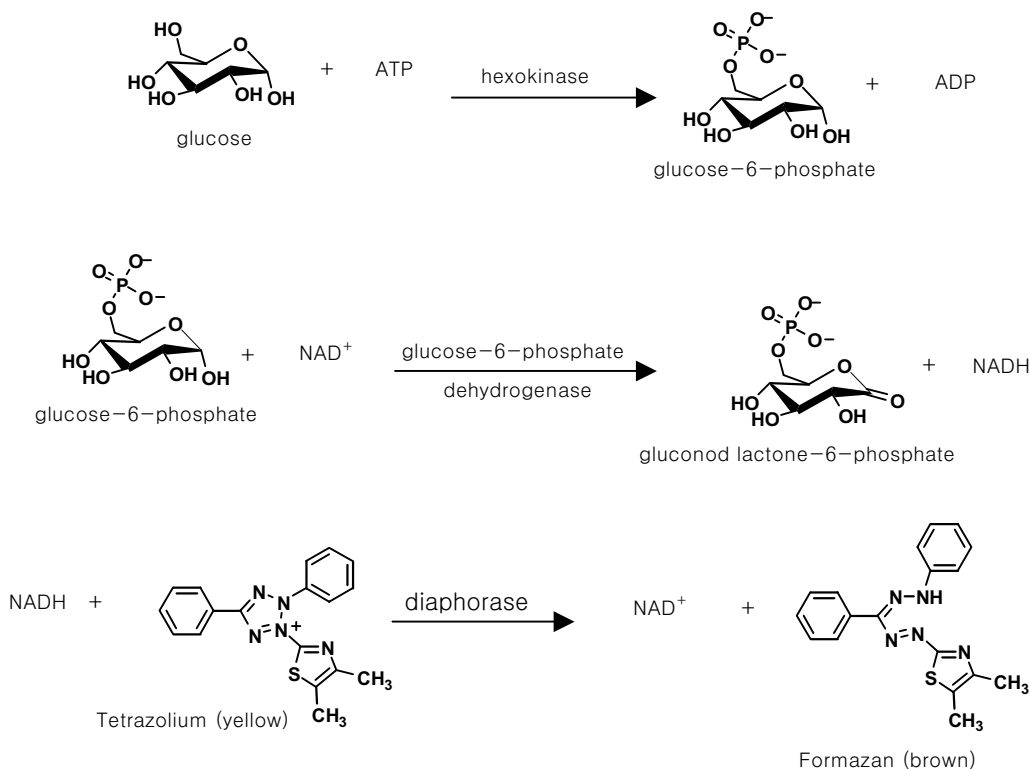


그림 11. Hexokinase를 이용한 글루코즈 센서의 원리.

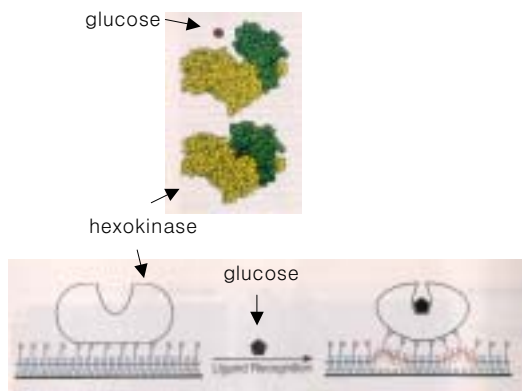


그림 12. Hexokinase-polydiacetylene을 이용한 글루코즈 센서.

사용할 수 밖에 없으며 가역적 색전이 센서에 비해서 한계를 지닌다. 이러한 단점을 극복하기 위해서 가역적 색전이 현상을 보여주는 폴리디아세틸렌 센서를 개발하려는 노력이 이루어지고 있으며 최초의 가역적 색전이는 1986년 Singh 그룹에 의해 보고되었다.¹⁵ Singh 그룹은 그림 13에 보이는 Bis-

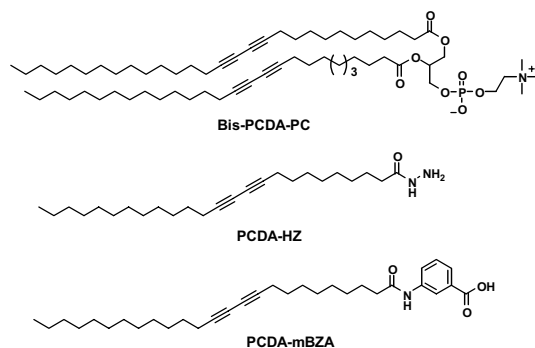


그림 13. 가역적 색변환 센서에 사용된 단량체의 구조.

PCDA-PC를 단량체로 사용하여 폴리디아세틸렌 리포솜을 제조하였다. 이 리포솜은 온도에 의해 가역적 색전이를 보여주었다. 그러나 가역적 색전이를 보여주는 온도 범위가 상대적으로 낮고 완벽한 가역성을 보여주지는 못하였다. 반면에 최근에 보고된 센서는 산-염기 반응에 의한 거의 완전한 가역성을 나타내었다. Jonas 그룹은 그림 13에 보이는 말단에 hydrazide기를 지니는 PCDA-HZ를 단량체로

사용하여 유기용매에서 중합을 하여 폴리디아세틸렌을 합성하였다.⁹ 이렇게 제조된 폴리디아세틸렌 입자는 산-염기 반응에 의해 가역적 특성을 보여주었다. 본 연구팀은 말단에 수소결합을 할 수 있는 작용기를 두 개 지니는 단량체 PCDA-mBZA를 합성하여 리포솜 및 필름을 만든 결과 놀랍게도 온도와 pH에 거의 완벽한 가역성을 나타내었다.¹⁶ IR을 이용하여 분석한 결과 리포솜의 head group에 강한 수소결합이 존재함을 확인하였고 이로 인하여 스트레스가 제거되었을 때 본래의 구조로 되돌아 갈 수 있음을 증명하였다.

3. 결론

나노구조의 폴리디아세틸렌 초분자체를 이용한 센서는 여러 가지 면에서 다른 공액고분자 센서에 비해 장점을 지닌다. 우선 적절한 조건에서 수용액 상태에서 이중층을 지니는 리포솜의 형태로 쉽게 만들 수 있다. 또한 LB 필름 제조 장치를 이용하면 나노 구조의 폴리디아세틸렌 박막을 용이하게 제조할 수 있다. 이렇게 만들어진 폴리디아세틸렌 초분자는 최적화된 조건에서 약 640 nm에서 최대흡수과장을 지니며 청색을 나타낸다. 폴리디아세틸렌 센서가 지니는 가장 큰 장점은 바로 외부자극 또는 스트레스에 의한 센서의 색전이 현상을 보여주는 것이다. 즉, 청색의 폴리디아세틸렌 리포솜 또는 박막은 분자인식, 온도, pH, 용매 등과 같은 환경의 변화에 대하여 청색에서 적색으로의 색전이를 나타낸다. 이러한 특성은 쉽게 바이오센서에 적용할 수 있으며 지금까지 많은 연구 결과가 보고되고 있다. 폴리디아세틸렌 센서가 여러가지 면에서 장점을 지님에도 불구하고 아직 개선해야 할 부분은 많이 남아있다. 예를 들면 가해지는 스트레스와 색전이 사이의 명확한 메커니즘이 알려지지 않고 있으며 이로 인해 표적물질에 대한 센서 설계의 어려움을 보여준다. 또한 대부분의 폴리디아세틸렌 센서가 비가역적 색전이 특이성을 보여주는 것도 개선해야 할 부분이다. 이러한 부분들이 개선된다면 보다 더 실용적인 폴리디아세틸렌을 기초로 한 바이오센서가 개발될 것으로 사료된다. 폴리디아세틸렌과 더불어 다른 공액고분자들도 적절한 구조적 변형 (수용성고분자로 만들기 위해 곁가지에 이온성 기능기를 도입하는 것과 같은)을 이용하면 바이오센서로 응용이 가능하기 때문에 공액고분자를 사용하여 정보전자재료로

연구하는 많은 연구자들이 발상의 전환을 통하여 공액고분자로된 바이오센서 시스템에도 도전하면 훌륭한 결과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글 : 재정적인 지원을 해준 한국과학재단 (ERC-초미세화학공정시스템연구센터) 및 정보통신부(IMT-2000 프로그램)에 감사드립니다.

참고문헌

1. D. T. McQuade, A. E. Pullen, and T. M. Swager, *Chem. Rev.*, **100**, 2537 (2000).
2. L. Chen, D. W. McBranch, H. -L. Wang, R. Helgeson, F. Wudl, and D. G. Whitten, *PNSA*, **96**, 12287 (1999).
3. J.-M. Kim, E.-K. Ji, S. M. Woo, H. Lee, and D. J. Ahn, *Adv. Mater.*, in press.
4. J. T. Cho, S.-M. Woo, D. J. Ahn, K.-D. Ahn, H. Lee, and J.-M. Kim, *Chem. Lett.*, **32**, 282 (2003).
5. S. Okada, S. Peng, W. Spevak, and D. H. Charych, *Acc. Chem. Res.*, **31**, 229 (1998).
6. D. H. Charych, J. O. Nagy, W. Spevak, and M. D. Bednarski, *Science*, **261**, 585 (1993).
7. D. H. Charych, Q. Cheng, A. Reichert, G. Kuziemko, M. Stroh, J. O. Nagy, W. Spevak, and R. C. Stevens, *Chem. Biol.*, **3**, 113 (1996).
8. Q. Cheng and R. C. Stevens, *Adv. Mater.*, **9**, 481 (1997).
9. U. Jonas, K. Shah, S. Norvez, and D. H. Charych, *J. Am. Chem. Soc.*, **121**, 4580 (1999).
10. S. Kolusheva, R. Kafri, M. Katz, and R. Jelinek, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 417 (2001).
11. B. Wang and M. R. Wasielewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 12 (1997).
12. H.-A. Ho, M. Boissinot, M. G. Bergeron, G. Corbeil, K. Dore, D. Boudreau, and M. Leclerc, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **41**, 1548 (2002).
13. H. Korri-Youssoufi and A. Yassar, *Biomacromolecules*, **2**, 58 (2001).
14. J. Huang, S. Virji, B. H. Weiller, and R. B. Kaner, *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 314 (2003).
15. A. Singh, R. B. Thompson, and J. M. Schnur, *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2785 (1986).
16. J.-M. Kim, E.-H. Chae, G. S. Lee, H.-Y. Shim, T.E. Chang, K.-D. Ahn, and D. J. Ahn, *J. Am. Chem. Soc.*, in press.