

## 형광 케모센서 (fluorescent chemosensor) 고분자 재료에 대하여

‘센서’라는 용어는 화학물질, 생물질, 열과 빛과 같은 에너지를 감지하는 마이크로 또는 마크로 소자를 일컫는다. 이에 반해, 케모센서는 에너지나 물질과 상호작용하여 측정가능한 신호를 발하는 분자를 의미하여, 재료화학에서의 접근이 용이하다. 케모센서의 물리적 성질의 변화 중에 색, 흡수 스펙트럼, 발광 스펙트럼, 전도도 같은 것이 일반적으로 측정되는 감지신호이다. 이 중에서 형광 케모센서는 형광 방출을 감지신호로 사용하는데,  $\pi$ -공액계 저분자 화합물에서부터 공액화 고분자까지 다양한 유기 형광물질이 응용될 수 있다.

그러면 감지 시스템에서 형광은 어떻게 작용하며, 왜 형광을 이용할까? 형광은 주변자극에 대하여 가장 민감하게 변화하는 성질 중 하나이기 때문에 형광 케모센서는 검출에 대하여 기본적으로 높은 감도를 보인다. 이러한 감도에 대한 장점뿐 아니라, 형광 케모센서를 광섬유에 적용하면 원격 감지를 수행할 수 있다는 장점도 갖고 있다.

센서물질이 피측정물을 인식하게 되면 세가지 다른 형태의 형광 신호 변화가 나타난다. ① 신호변화의 첫 번째는 ‘턴-오프 (turn-off)’ 방식이다. 이 종류의 형광 케모센서는 처음에 높은 형광 강도를 갖고 있지만, 피측정물을 인식하게 되면 형광을 잃게 된다. 이러한 형광의 켜칭은 ‘광에 의한 전자 전달 (photoinduced electron transfer, PET)’에 의하여 발생한다. 즉 케모센서의 LUMO에 있는 들뜬 전자가 피측정물의 HOMO 상태로 발광이 없는 (non-radiative) 이동을 하게 되는 것이다. ② 두 번째 형태는 ‘턴-온 (turn-on)’ 방식으로, 피측정물과 결합에 의하여 형광 강도가 커지는 경우이다. 일반적으로 턴-온 케모센서는 형광단 (fluorophore)와 수용체 (receptor)로 구성되어, 초기에는 수용체로부터 PET에 의하여 형광 강도가 낮지만 피측정물과의 결합에 의하여 PET가 차단되어 케모센서의 형광단이 더 큰 형광을 발하는 것이다. ③ 세 번째 형태는 ‘발광 이동 (emission shift)’이다. 일반적으로 흡광과 발광 파장은 공액 형광물질의 공액화 길이와 관련이 있다. 그러므로 피측정물과의 결합이 공액 유효길이를 증가시키거나 감소시키면 흡광과 발광 파장은 각각 red-shift 또는 blue-shift 하게 된다. 이러한 공액 길이의 직접적인 변화뿐 아니라 전자주계와 받게 분자의 쌍극자-쌍극자 상호작용을 통하여 발생하는 Förster 에너지 전달을 이용하여 발광 이동 케모센서를 설계할 수 있다.

효율 좋은 센서는 높은 선택성과 감도를 가져야 한다. 높은 선택성은 특정 피측정물에 알맞은 수용체를 설계하여 도입하면 얻을 수 있다. 형광 케모센서에 사용되는 고분자는 폴리티오펜, 폴리옥사디아졸, 폴리(페닐렌 비닐렌), 폴리벤조이미다졸, 폴리벤조사졸 등 형광을 나타내는 주쇄 공액화 고분자의 대부분이 사용될 수 있다. 선택적인 인식을 위하여 수용체는 공액화 측쇄 또는 주쇄의 일부분으로 도입되며, 예를 들어 크라운 에테르, 갈릭스[4]아렌, 피리딜기 등이 다양한 이온의 선택적인 검출을 위하여 수용체로 사용된다. 수용체 부분에 효소 또는 항체를 사용하면 형광 바이오센서로 사용범위를 확대할 수 있으며, 이에 대해서는 2003년 고분자과학과 기술 14권 1호 이란에 김종만 교수님이 자세히 언급하였으므로 여기서는 생략하였다. 형광 케모센서는 형광신호 그 자체가 높은 감도를 갖고 있어, 피측정물의 농도가 매우 낮아도 민감하게 측정할 수 있는 이상적인 변환 시스템이다. 더구나 MIT의 Swager 그룹은 molecular-wire approach 라는 이론을 제시하여, 수용체가 공유결합으로 도입된 공액화 고분자 내에서 어느 한 곳에서 발생한 변화는 전체 공액화 시스템을 따라 신호의 증폭을 가져온다고 보고하였다. 따라서 분자단위의 저분자 형광 케모센서에 비하여 더 향상된 민감도를 가질 수 있다고 알려져 있다.

결국 케모센서로 사용할 수 있는 고분자 재료는 외부의 자극에 대하여 고유의 광학적 성질이 변화하는 성질을 갖고 있는 물질이다. 따라서 형광 케모센서의 성질을 갖는 고분자는 센서로 뿐만 아니라 선택성 및 스위칭 효과를 이용한 기본적인 논리회로 (logic gate)인 AND, NOT, OR 연산자로의 사용 또는 더 복잡한

EOR, INH, NOR, XNOR, XOR 연산자로의 사용이 분자 단위에서 검토되고 있어, 정보전달의 또 다른 디지털 프로세스화 기반을 이루기를 기대하고 있다. 하지만 아직 고분자로 논리회로를 구현한 예는 없으며, 저분자 화합물의 경우 Univ. of Miami의 Raymo 교수가 *Adv. Mater.*, **14**, 401 (2002)에 정리한 저분자 케모센서가 연산자로서의 역할을 분자 단위에서 구현하였다.

<충남대학교 섬유공학과 이택승, e-mail:tslee@cnu.ac.kr>