

공액구조 전도성 올리고머 자기조립단분자막의 제작 및 전기화학적 특성

민현식 · 이태연 · 오세용[†]

서강대학교 화공생명공학과
(2011년 8월 10일 접수, 2011년 8월 31일 심사, 2011년 9월 15일 채택)

Electrochemical Properties and Fabrication of Conjugated System Conducting Oligomer Self-assembled Monolayer

Hyun Sik Min, Lee Tae Yeon, and Se Young Oh[†]

Department of Chemistry & Biomolecular Engineering, Sogang University, Seoul 121-742, Korea
(Received August 10, 2011; Revised August 31, 2011; Accepted September 15, 2011)

바이오 분자의 고정 링커로 전기전도도가 높은 방향족 공액구조의 4-(2-(4-(acetylthio)phenyl)ethynyl)benzoic acid (APBA) 분자를 합성한 후, APBA 자기조립 단분자막을 제작하였다. 제작한 APBA 자기조립 단분자막의 구조를 분석하였고, 페로센으로 고정화시킨 APBA의 자기조립 단분자막의 전기화학적 특성을 조사하였다. 부탄티올 단분자막에 APBA를 삽입시켜 혼합 단분자막을 제조하여 XPS로 금 기판에 대한 혼합 단분자막의 수직 배향성을 조사하였다. 또한, APBA 혼합 시간에 따른 APBA와 부탄티올(BT) 혼합 단분자막에 페로센을 고정화하여 전기화학적 산화·환원 특성을 조사하였다. 혼합 단분자막의 전기화학적 활성은 혼합 시간의 증가에 따라 증가하였고, 부탄티올 단분자막 기판을 APBA 용액에 36 h 침지시켰을 때 가장 높은 페로센 분자의 산화·환원 전류값을 얻었다.

We have synthesized a high electrically conductive 4-(2-(4-(acetylthio)phenyl)ethynyl)benzoic acid (APBA) with a conjugated aromatic structure as a bio fix linker, and then fabricated APBA self-assembled monolayer (SAM) with a self-assembly technique. The structure of the prepared APBA SAM was studied and electrochemical properties of APBA SAM immobilized with a ferrocene molecule were investigated. Also, we have examined the molecular orientation and oxidation-reduction redox characteristics of the mixed SAM consisting of APBA and butanethiol (BT) with a X-ray photo electron spectroscopy (XPS) and cyclicvoltammetry, respectively. Electrochemical activity of the mixed SAM was increased with increasing the mixed time. Especially, the maximum redox current was obtained at a mixed time of 36 hrs.

Keywords: APBA SAM, electrochemical activity, molecular orientation, redox current, mixed SAM

1. 서 론

최근 유기물을 이용하여 고체 표면의 특성을 조절하고자 하는 연구가 다양한 분야에서 매우 활발하게 진행되고 있는데, 그 중심에 자리 잡고 있는 하나가 자기조립 단분자막(self-assembled monomer, SAM) 형성 기술이다[1]. 다양한 고체의 표면에 정렬된 형태의 유기단분자막을 안정하게 그리고 효과적으로 형성할 수 있는 이 방법은 단분자막을 이루는 분자의 특성이 고체 표면의 특성을 좌우하기 때문에 표면의 특성 조절에 있어서 매우 중요하다.

방향족 공액계 올리고머 유도체를 이용한 자기조립단분자막은 분자소자의 전도성 와이어 분자로의 응용가능성 때문에 많은 관심이 모아지고 있으며, 전도성 와이어분자는 분자소자의 연구 분야에서 기초적이며 중요한 성질로 전자전이의 특성에 있어서 많은 연구가 진행되어 왔다[2]. 예를 들면, Bumm group[3]은 티올 말단기를 가진 공액계

올리고머를 알칸티올 자기조립 단분자막에 삽입한 혼합 단분자막의 전기적 성질을 검토하였고, Kushmerikd group[4]은 두 개의 금과 자기조립 단분자막 사이의 교차된 분자 와이어내의 공액분자의 전기전도도를 측정하였다. Frisbie[5]는 알칸티올 자기조립 단분자막을 형성한 금, 알칸 또는 벤질티올[6]과 알칸 또는 올리고페닐렌 티올로 단분자막을 형성한 금의 전기적 특성[7]을 conducting atomic force microscopy (cAFM)를 이용하여 조사하였다.

일반적으로 말단부분에 알칸티올을 포함하는 카르복실산은 바이오센서에서 자기조립 단분자막의 고정용 링커로 이용되어 왔다[8-10]. 그러나 알칸티올을 이용한 바이오센서 또는 바이오 디바이스의 전기적 활성과 감도는 탄소사슬의 유연성과 낮은 전기전도도 때문에 뛰어나지 못하다. 반면에 방향족 공액계 티올 분자의 전기전도도는 벤젠 고리의 공액구조가 분자골격의 π 전자를 비편재화시켜 결과적으로 분자 내 또는 분자간으로의 캐리어 전달을 용이하게 하기 때문에 높게 나타난다. 이전의 연구에서 4'-mercapto-biphenyl-4-carboxylic acid (MBCA)와 같은 방향족 티올 유도체를 합성하였고 이것은 알칸티올

[†] 교신저자(e-mail: syoh@sogang.ac.kr)

에 비하여 좋은 전기적, 물리적 특성을 가진다는 것에 대해 보고한 바 있다[11].

본 연구에서는 π -공액구조의 평면성의 증가로 인한 전기전도도를 개선시키기 위해서 oligophenyleneethynylene thiol을 도입하여 공액구조를 가지는 APBA (4-(2-(4-(acetylthio)phenyl) ethynyl)benzoic acid)를 합성하였고, 금 기관에 APBA 자기조립 단분자막을 제조하였다. 제조된 자기조립 단분자막의 전기적 성질에 미치는 방향족계 티올의 공액구조의 영향을 순환전압전류법을 통해 전기화학적 특성을 검토하였다. 또한 부탄티올과 APBA 혼합자기조립 단분자막의 분자 배향을 통한 전기전도도의 개선에 대하여 검토하였다.

2. 실험

2.1. 시약 및 재료

본 실험에서 사용한 acetylchloride, ethyltrimethyl silane, triphenylphosphine, copper iodide, acetic acid, acetic anhydride, tetrabutylammonium fluoride (TBAF), 4-iodobenzoic acid, tert-butanol, trifluoroacetic acid (TFA), 1-(3-(dimethylamino)propyl)-3-ethylcarbodiimide hydrochloride (EDC), 11-mercaptoundecanoic acid (11-MUDA), 3-mercapto-propanoic acid (3-MPA)와 n-butanethiol (BT)은 Aldrich Chem. Co. (USA)의 특급시약을 구입하여 정제 과정 없이 사용하였다. 4-Bromobenzenethiol, bis(triphenylphosphine)palladium chloride, di-tert-butyl dicarbonate, dimethylaminopyridine (DMAP)은 TCI Co. (Japan)의 특급시약을 구입하여 정제 과정 없이 사용하였다. Pyridine, triethylamine (TEA), tetrahydrofuran (THF), acetonitrile과 ethanol은 시판되는 1급 시약을 증류하여 사용하였다. 기질로 사용된 금 전극은 Inostek Inc. (Korea)에서 구입하여 XRD를 통해 (111) 구조임을 확인하고 사용하였다. 4-Mercapto-biphenyl-4-carboxylic acid (MBCA)의 합성방법은 이전 연구에서 보고하였다[11].

2.2. 4-(2-(4-(Acetylthio)phenyl)ethynyl)benzoic Acid (APBA)의 합성

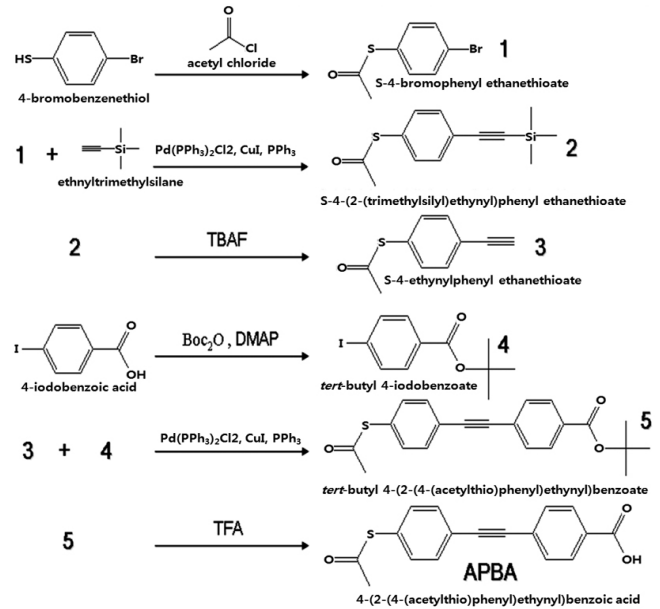
APBA의 합성과정은 Scheme 1에 나타냈으며, 각 단계의 과정은 다음과 같다.

2.2.1. S-4-Bromophenyl ethanethioate (1)

4-Bromo benzenethiol 7.0 g (37 mmol)을 pyridine 120 mL에 넣고 교반하면서 acetyl chloride 6 mL를 천천히 아르곤 분위기하에서 첨가한다. 반응혼합물에 crushed ice가 혼합된 탈이온수를 첨가하고 1 h 동안 반응시킨다. 생성된 노란색 침전물은 감압여과하여 탈이온수로 세척하여 얻었다. 이동상으로 methylene chloride와 hexane (1 : 2)을 사용하여 컬럼분리하여 순수한 화합물 1을 얻었다(수율 92%); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : 2.43 (s, 3H); 7.26, 7.28 (d, 2H); 7.35, 7.55 (d, 2H). 원소분석 결과는 다음과 같다. 이론치 : C, 41.58%; H, 3.05%; S, 13.87%. 실험치 : C, 41.79%; H, 3.38%; S, 13.91%.

2.2.2. S-4-(2-(Trimethylsilyl)ethynyl)phenyl ethanethioate (2)

화합물 1 7.0 g (30 mmol), copper iodide 0.57 g (3 mmol), triphenylphosphine 0.79 g (3 mmol), bis(triphenylphosphine)palladium(II) chloride 2.1 g (3 mmol)을 아르곤분위기하에서 TEA 140 mL에 용해시키고 ethyltrimethylsilane 5 mL (36 mmol)을 첨가하여 70 °C에서 24 h 동안 반응시킨다. 반응 종료 후 혼합물을 여과하고 건조시킨다.



Scheme 1. Synthetic routes of APBA.

이동상으로 ethylacetate와 hexane (1 : 5), methylene chloride와 hexane (1 : 5)을 사용하여 컬럼분리하여 순수한 화합물 2를 얻었다(수율 56%); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : 0.25 (s, 9H); 2.42 (s, 3H); 7.33, 7.35 (d, 2H); 7.47, 7.49 (d, 2H). 원소분석 결과는 다음과 같다. 이론치 : C, 62.85%; H, 6.49%; S, 12.91%. 실험치 : C, 62.44%; H, 6.90%; S, 12.86%.

2.2.3. S-4-Ethynylphenyl ethanethioate (3)

아세트산 0.5 mL, 아세트산무수물 0.5 mL를 화합물 2의 THF 용액 70 mL (3.5 g, 14 mmol)에 첨가하여 0 °C로 냉각시키고 TBAF (1 M, THF 70 mL)를 5 min간 적하하고 1 h 동안 반응시킨다. 반응물을 이동상으로 methylene chloride와 hexane (1 : 2)을 사용하여 컬럼분리하여 순수한 화합물 3을 얻었다(수율 60%); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3) : 2.42 (s, 3H); 3.15 (s, 1H); 7.36, 7.38 (d, 2H); 7.50, 7.53 (d, 2H).

2.2.4. tert-Butyl-4-iodobenzoate (4)

4-iodobenzoic acid 3 g (12 mmol), DMAP 0.44 g (3.6 mmol)과 di-tert-butyl dicarbonate 4.1 mL (18 mmol)을 아르곤 분위기하에서 tert-butanol에 용해시키고 48 h 동안 교반하면서 반응시킨다. 반응 혼합물의 용매를 증발 건조시키고 methylene chloride와 hexane (1 : 2)을 이동상으로 하여 컬럼분리하여 순수한 화합물 4를 얻었다(수율 71%); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz CDCl_3) : 1.57 (s, 9H); 7.66, 7.69 (d, 2H); 7.74, 7.77 (d, 2H).

2.2.5. tert-Butyl-4-(2-(4-(acetylthio)phenyl)ethynyl)benzoate (5)

화합물 5는 화합물 2의 합성방법에 따라서 합성한다. 화합물 3 1.2 g (6.8 mmol), 화합물 4 2.5 g (8.2 mmol)과 copper iodide 0.15 g (0.68 mmol), triphenylphosphine 0.11 g (0.68 mmol), bis(triphenyl phosphine) palladium(II)chloride 0.41 mg (0.68 mmol)을 TEA 50 mL의 플라스크에 넣고 반응시킨다. 반응혼합물 용매를 증발 건조시키고 methylene chloride와 hexane (1 : 3, 1 : 1)을 이동상으로 하여 컬럼분리하여 순수

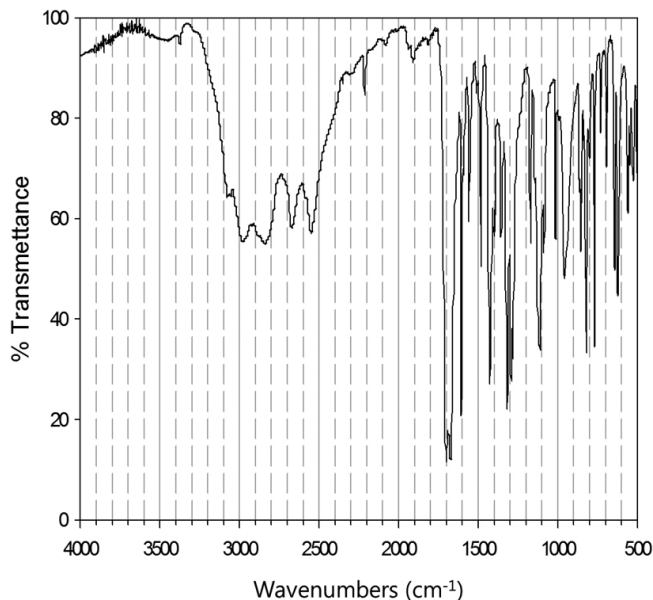


Figure 1. FT-IR spectrum of APBA compound.

한 화합물 5를 얻었다(수율 64%); ¹H-NMR (300 MHz CDCl₃): 1.60 (s, 9H); 2.44 (s, 3H); 7.40, 7.43 (d, 2H); 7.55, 7.59 (d, 2H); 7.96, 7.99 (d, 2H). 원소분석 결과는 다음과 같다. 이론치 : C, 71.56%; H, 5.72%; S, 9.10%. 실험치 : C, 71.71%; H, 5.81%; S, 9.08%.

2.2.6. 4-(2-(4-(Acetylthio)phenyl)ethynyl)benzoic acid(APBA)

화합물 5 1.5 g (4.2 mmol)에 TFA 17 mL, 탈이온수 4 mL, acetonitrile 40 mL를 첨가하고 상온 아르곤분위기하에서 24 h 동안 강하게 교반시킨다. 반응혼합물을 탈이온수에 침전시키고 세척한 후 진공건조하여 목적물 APBA를 얻었다(수율 88%); ¹H-NMR (300 MHz CDCl₃): 2.45 (s, 3H); 7.41, 7.44 (d, 2H); 7.56, 7.59 (d, 2H); 7.61, 7.64 (d, 2H); 8.07, 8.10 (d, 2H).

2.3. 자기조립 단분자막의 제조와 전기적 특성

APBA 자기조립 단분자막의 제조는 다음과 같은 과정으로 진행하였다. 먼저 금 기판을 피라나 용액(황산/과산화수소 = 3/1)에 5 min간 침지시키고 에탄올로 세척하였다. 세척된 금 기판(1 × 1 cm²)을 3 mg의 APBA THF (10 mL) 용액에 넣고 진한황산 0.15 mL를 첨가한 용액에 24 h 동안 상온에서 침지시킨다. 자기조립 과정 후에는 THF, 에탄올과 탈이온수로 세척한 후 질소기체로 건조하였다. 또한 부탄티올 1 mM 에탄올 용액에 침지시켜 제조된 부탄티올 자기조립 단분자막을 APBA 1 mM THF 용액 10 mL에 재침지시켜 APBA와 부탄티올(BT)의 혼합 자기조립 단분자막을 제작하였다[12,13]. 즉 삽입 과정에 의해 APBA와 부탄티올로 혼합된 자기조립 단분자막을 형성하였다. 모든 자기조립 단분자막 제조과정은 질소가 치환된 글러브 박스 안에서 행하였으며 용매로 사용된 에탄올과 THF는 충분히 가스제거를 함으로써 기포발생을 최소화하였다.

부탄티올 단분자막에 APBA를 삽입시켜 제작된 부탄티올과 APBA 혼합 자기조립 단분자막의 삽입 특성을 조사하기 위하여 X-ray photoelectron spectra (XPS)를 측정하였다. 방향족 자기조립 단분자막과 부탄티올과 APBA 혼합 단분자막의 향상된 전기전도도 특성을 조사하기 위하여 ferrocene amide를 자기조립 단분자막에 EDC를 사용하여

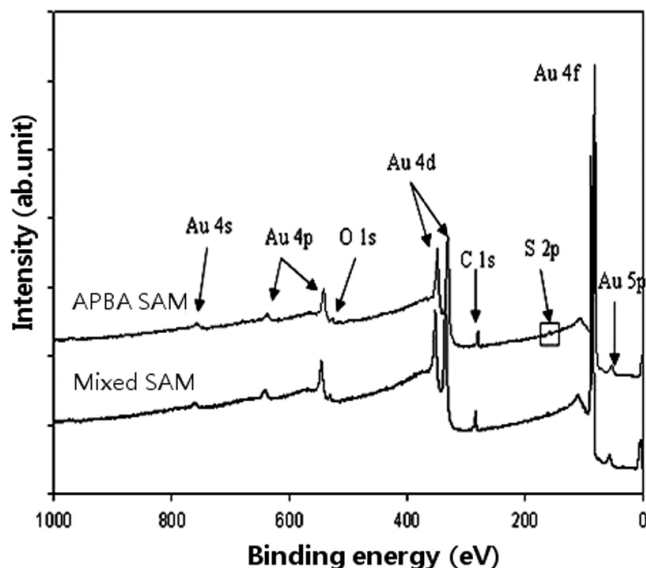


Figure 2. XPS spectra of APBA SAM and APBA/BT mixed SAM (24 h).

고정화시켰다. 페로센 분자가 고정화된 금전극의 전기적 특성을 순환 전압전류법(potentiostat measurement analyzer (IM6 system, Zahner Elektrik Co., Germany))으로 조사하였다. 전해질은 potassium ferricyanide 용액(0.01 M phosphate buffered saline, 0.138 M NaCl, 0.0027 M KCl과 0.1 mM K₃Fe(CN)₆)을 사용하였고, 기준전극은 Ag/AgCl (3.0 M HCl), 작업전극은 금, 1 cm² 백금 보조전극을 사용하고, 주사 속도는 0.2 V/s로 하여 페로센 분자의 산화-환원 전류값을 측정하였다. APBA 삽입시간에 따른 APBA와 부탄티올 혼합 단분자막에 페로센을 고정화시켜 산화·환원 전기적 활성을 조사하여 APBA와 부탄티올 혼합 단분자막의 전기전도도의 향상을 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

합성한 공액구조의 방향족 티올레이트 APBA는 원소분석, ¹H-NMR과 FT-IR 측정으로 정량·정성 분석을 행하였고 고순도의 화합물이 합성된 것을 확인하였다. APBA 화합물의 FT-IR 스펙트럼은 Figure 1에 나타내었다. 스펙트럼에서 알 수 있듯이 O-H 신축 진동에 해당하는 피크는 2800~3100 cm⁻¹, C=O 피크는 1700 cm⁻¹이고, C≡C 피크는 2210 cm⁻¹에 나타나 APBA가 합성된 것을 확인할 수 있었다.

Figure 2에 금 기판에 형성된 APBA 자기조립 단분자막과 부탄티올 단분자막에 APBA를 24 h 동안 삽입시켜 형성된 혼합 단분자막의 X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) 스펙트럼을 나타내었다. 스펙트럼의 피크는 탄소, 산소 그리고 황원자의 결합에너지를 나타내고 있으며 이 결과로부터 금 기판에 APBA 분자의 자기조립 단분자막의 형성이 잘 진행된 것을 확인할 수 있었다. Figure 3에 APBA와 MBCA 화합물의 UV-Vis. 스펙트럼을 나타내었다. APBA 화합물은 MBCA 화합물에 비해 공액길이가 길고 특히 분자 내 삼중결합을 포함하고 있어 공액구조의 평면성이 클 것으로 기대된다. MBCA 화합물은 315 nm에서 흡수 스펙트럼이 시작되고 APBA는 350 nm에서 시작되는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 APBA의 에너지 밴드 갭의 크기가 MBCA에 비해 작은 것을 알 수 있었고, 앞에서 언급한 바와 같이 공액구조의 평면성도 큰 것을 알 수 있었다. 따라서 APBA 화합물의 전

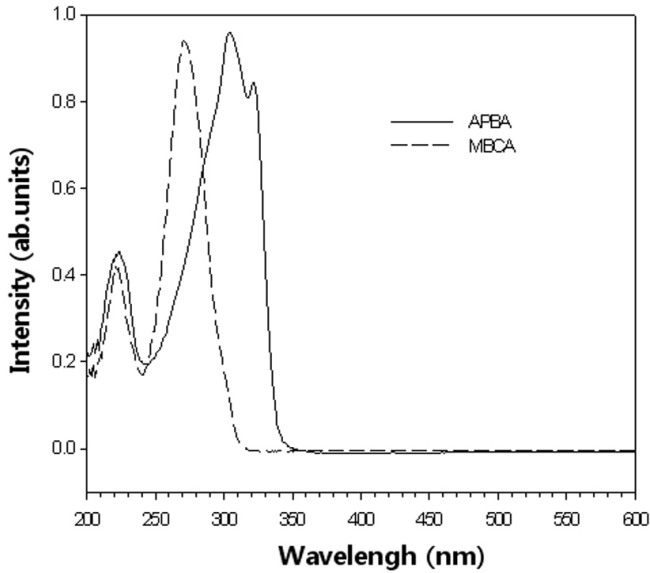
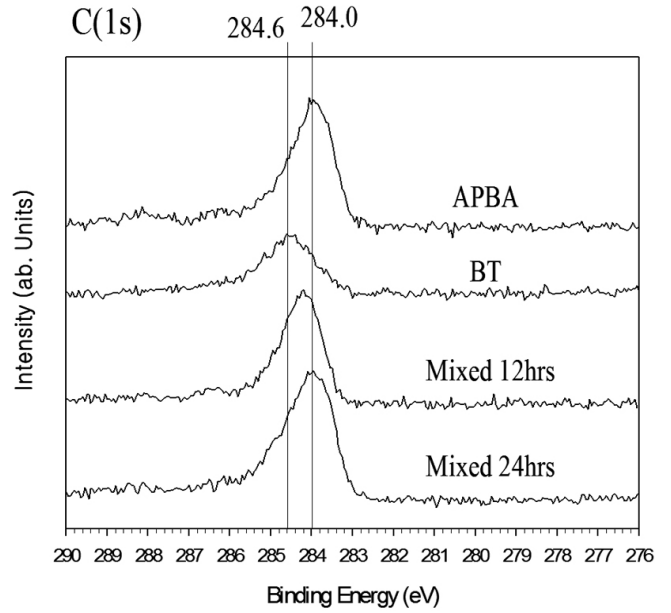


Figure 3. UV-Vis. spectra of APBA and MBCA.

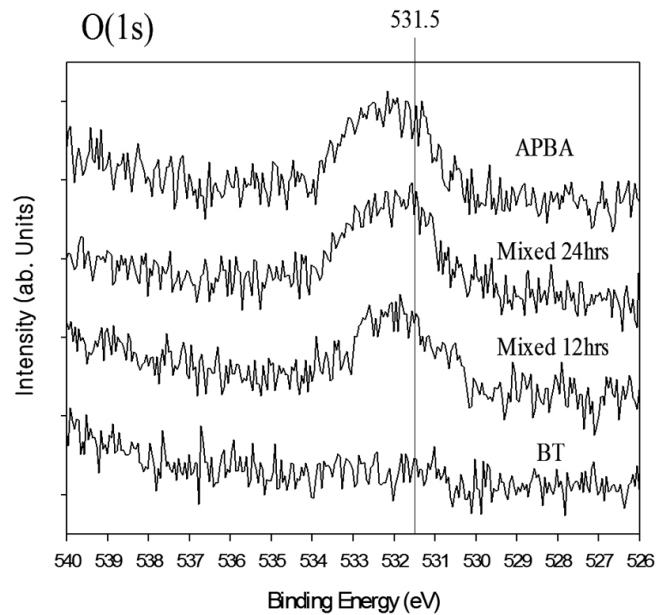
기전도도는 분자 내 캐리어 이동 특성이 뛰어나 MBCA 화합물에 비해 클 것으로 사료된다. 본 연구에서 합성한 공액구조의 방향족 올리고머 티올 유도체를 이용한 자기조립 단분자막은 전기전도도가 우수하므로 분자소자 또는 바이오센서의 전기적 신호를 이용할 수 있는 전도성 와이어 및 바이오 고정용 링커로 응용 가능성이 높을 것으로 생각된다.

한편 자기조립 계면활성제로 머리부분인 티올이 몸통부분의 벤젠 고리와 직접적으로 연결된 방향족계 티올의 경우 금 기판위로 단분자막을 형성할 때 벤젠고리 분자간의 입체적 장애가 커서 각 계면활성 분자의 수직과 수평 방향이 무작위로 형성된다. 일반적으로 자기조립된 방향족계 티올의 수직 배향성이 증가하면 수직방향으로의 전기적 특성이 향상된다고 보고된 바 있다[13]. 이러한 방향족계 티올의 낮은 수직 배향성을 개선하기 위해 알칸티올 단분자막에 방향족 티올 분자를 삽입시켜 혼합 단분자막을 형성시키는 방법이 사용되고 있다. 이와 같이 혼합 단분자막의 경우 일부 알칸티올 분자에 의해 방향족계 분자간의 입체적 장애를 감소시켜 수직 배향성이 향상되는 것으로 알려져 있다.

따라서 혼합 단분자막의 적정 혼합비율을 통한 자기조립 단분자막의 수직 배향 특성을 조사하기 위하여 본 연구에서는 부탄티올 단분자막에 APBA를 삽입시켜 혼합 단분자막을 제조하였다. 삽입 방법의 혼합 단분자막은 삽입 시간 또는 농도의 변화에 의해 두 분자의 혼합 비율을 쉽게 조절할 수 있었다. APBA와 부탄티올의 혼합 단분자막의 삽입 특성을 조사하기 위하여 X-ray photoelectron spectra (XPS)를 이용하였다. Figure 4(a)는 APBA와 부탄티올 단분자막의 C(1s) XPS 스펙트럼을 나타낸다. APBA 단분자막의 경우 C(1s) 피이크는 284.0 eV이고 부탄티올의 경우 C(1s) 피이크는 284.6 eV로 나타났다. 24시간 침지시킨 부탄티올과 APBA 혼합 단분자막의 C(1s) 피이크는 284.0 eV로 나타났다. 침지시간이 증가할수록 부탄티올의 C(1s) 피이크가 APBA C(1s) 피이크 쪽으로 이동되는 것을 알 수 있었다. 특히 24 h 이후의 혼합 단분자막에서는 C(1s) 피이크의 위치가 변화되지 않았고 결과적으로 24 h 침지시간 동안 대부분의 APBA 분자가 치환된 것으로 간주할 수 있었다. Figure 4(b)는 단분자막의 O(1s) XPS 스펙트럼을 나타낸다. 부탄티올 단분자막의 O(1s) 피이크는 나타



(a)



(b)

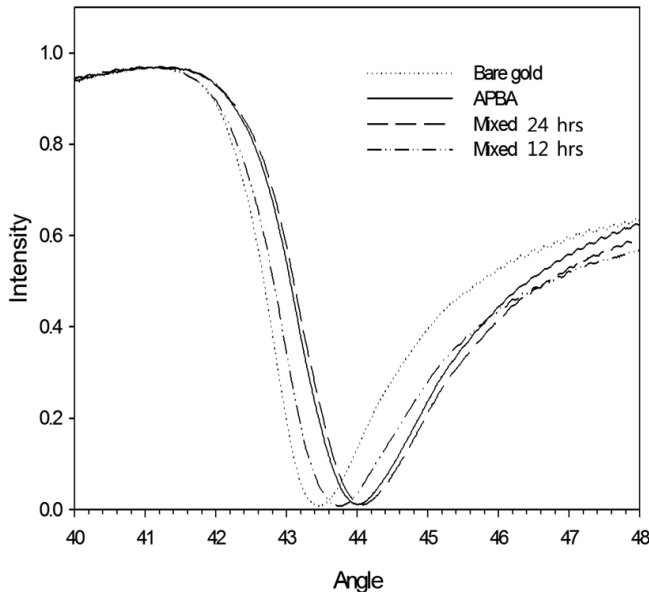
Figure 4. (a) C(1s) XPS spectra of APBA, APBA/BT (24 h), APBA/BT (12 h) and BT SAMs; (b) O(1s) XPS spectra of APBA, APBA/BT (24 h), APBA/BT (12 h) and BT SAMs.

나지 않았으며, APBA와 부탄티올 혼합 단분자막의 경우 O(1s) 피이크가 531.5 eV에 나타난 것을 알 수 있었다. 또한 침지 시간이 24 h에서 O(1s) 피이크의 감도가 APBA 단분자막의 피이크의 감도에 상응하는 결과를 얻을 수 있었다. 이러한 결과는 부탄티올 분자 대부분이 APBA 분자로 치환된 것을 나타내는 것으로 사료된다.

Table 1에 APBA와 APBA/부탄티올(24 h)혼합 단분자막의 C(1s)/Au(4f), S(2p)/Au(4f)와 O(1s)/Au(4f) 비율을 나타내었다. Table 1에서 보는바와 같이 혼합 단분자막의 C(1s)/Au(4f)와 O(1s)/Au(4f)의 비율이 APBA 단분자막 보다 크다. 그리고 S(2p)/Au(4f)의 경우 혼합 단분자막이 APBA 단분자막보다 비율이 작은 것을 알 수 있다. 이와 같은

Table 1. C(1s)/Au(4f), O(1s)/Au(4f) and S(2p)/Au(4f) Ratios of APBA SAM and APBA/BT Mixed SAM on Au Substrate

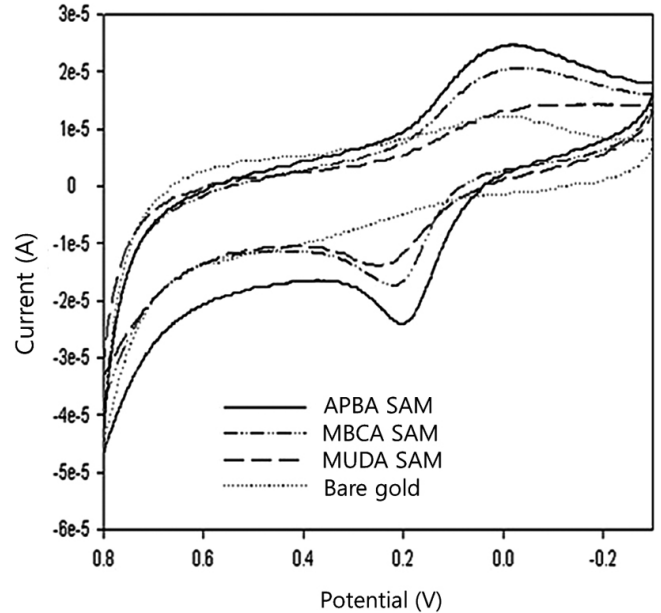
	APBA	APBA/BT (24 h)
C(1s)/Au(4f)	2.03	2.18
S(2p)/Au(4f)	0.10	0.08
O(1s)/Au(4f)	0.32	0.37

**Figure 5. SPR results of bare gold and ferrocene amide immobilized onto APBA, APBA/BT (24 h) and APBA/BT (12 h) SAMs.**

결과로부터 황과 금의 결합을 설명할 수 있는데 APBA 단분자막의 경우 APBA 분자가 금 기관 표면에 놓게 되어 황원자로부터 방출되는 광전자가 가려지지 않고, APBA와 부탄티올 혼합 단분자막의 경우 APBA 분자들이 금 기관에 서 있게 되어 분자들의 밀도가 증가함으로써 황원자로부터 방출되는 광전자가 가려지게 되어 혼합 단분자막의 S(2p)/Au(4f) 비율이 APBA 단분자막의 S(2p)/Au(4f) 보다 작다는 것을 알 수 있었다. 따라서 삽입에 의해 형성된 APBA와 부탄티올 혼합 단분자막은 금 기관 위에 APBA 분자들의 수직 배향성을 증가시키는 것으로 간접적으로 확인할 수 있었다.

Figure 5에 금 기관과 APBA와 침지시간에 따른 APBA/부탄티올 혼합 단분자막에 고정화된 ferrocene amide의 surface plasmon resonance (SPR) 결과를 나타내었다. 각각의 ferrocene amide 자기조립 단분자막의 각도는 금 기관 자체의 각도보다 증가하였고 APBA와 부탄티올 혼합 단분자막의 각도는 APBA 자기조립 단분자막의 각도보다 약간 증가하였다. 이와 같은 결과는 APBA 자기조립 단분자막보다 삽입 방법에 의해 형성된 APBA와 부탄티올 혼합 단분자막에서 패킹된 분자 밀도의 증가에 기인한 것이라 생각할 수 있다.

일반적으로 전기적 산화-환원 활성이 큰 페로센 분자로 자기조립 단분자막에 고정화된 바이오센서 또는 바이오칩의 감도는 산화-환원 전류의 크기에 영향을 받는 것으로 알려져 있다. 페로센 분자가 고정화된 각각의 자기조립 단분자막의 전기적 활성의 차이를 검토하기 위해 순환전압전류 특성을 조사하였고 그 결과를 Figure 6에 나타내었다. APBA 단분자막에 고정화된 페로센의 전기적 활성은 다른 단분자막 경우에 비하여 높은 것을 알 수 있다. 즉 이와 같은 결과는 앞에서

**Figure 6. Cyclic voltammograms of bare gold and ferrocene immobilized onto APBA, MBCA and MUDA SAMs.**

UV-Vis 결과에서도 설명한 바와 마찬가지로 설명할 수 있다. APBA 분자는 다른 분자에 비해 공액길이가 길고 공액구조의 평면성도 우수하다. 따라서 분자 내의 전기전도도도 다른 분자에 비해 큰 것으로 사료된다. 다양한 종류의 자기조립 단분자막에 고정화된 페로센 분자의 산화/환원 전류 특성은 고정화된 바이오 링커인 자기조립 단분자막의 전기적 특성에 크게 좌우된다고 생각한다. 즉 APBA 자기조립 단분자막에 고정화된 페로센 분자의 산화/환원 전류 특성은 APBA 분자의 전기적 저항이 다른 분자막에 비해 작아 금 기관으로 전기적 특성이 잘 전달되어 높은 산화/환원 전류값을 나타내는 것으로 생각된다. 결과적으로 바이오 링커로 사용한 자기조립 단분자막의 전기전도도는 공액 구조를 갖는 자기조립 계면활성분자의 골격구조에 따라 큰 차이를 나타내는 것을 알 수 있었다. 또한, 골격구조가 oligophenyleneethynylene으로 이루어진 자기조립 계면활성분자는 oligophenylene 구조의 분자보다 전도성 와이어로 응용하는 데 더 적합하다는 것을 알 수 있었다.

적정 비율의 APBA와 부탄티올 혼합 단분자막의 분자 배향성 증가에 따른 전기전도도의 특성 변화를 검토하기 위해 APBA 삽입시간에 따른 페로센 분자가 고정화된 APBA와 부탄티올 혼합단분자막의 산화·환원 특성을 조사하였다. Figure 7에서 알 수 있듯이 전기화학적 활성은 삽입 시간의 증가에 따라 증가하였고, 부탄티올 단분자막 기관을 APBA 용액에 36 h 침지시켰을 때 가장 높은 페로센 분자의 산화·환원 전류값을 나타내었다. 이러한 결과는 치환 반응에 의한 APBA 분자의 교체에 기인한 것이라 볼 수 있으며, 특히 36 h 동안의 삽입 진행 후의 혼합 단분자막은 단일 성분의 APBA 단분자막보다도 전기적활성이 높은 것을 알 수 있었다. 즉 APBA와 부탄티올 혼합 자기조립 단분자막의 전기적 산화/환원 활성 증가는 부탄티올 자기조립 단분자막이 APBA 분자의 삽입으로 혼합 단분자막을 형성할 때 APBA 분자 자체의 배향성이 증가하여 수직 배향이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 결과적으로 방향족 공액계 티올 유도체 자기조립 단분자막은 기관 위에 수직배열의 분자축과 평행한 분자배향을 갖는 것을 알 수 있었다.

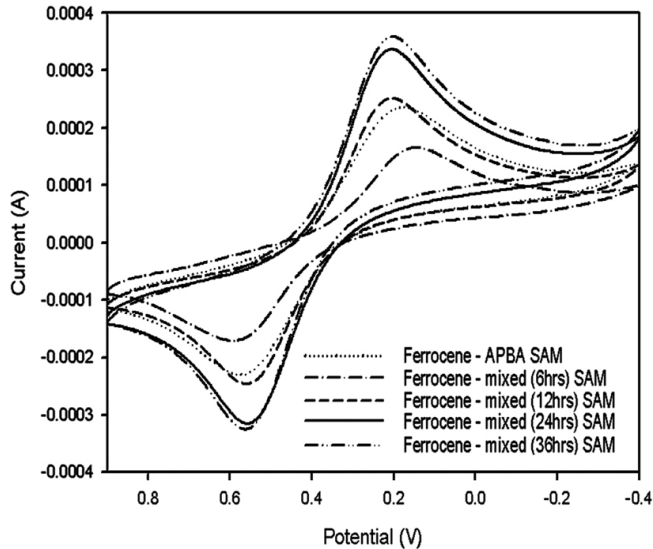


Figure 7. Cyclic voltammograms of ferrocene immobilized onto APBA SAM and mixed SAM.

4. 결 론

바이오 분자의 고정용 링커로 전기전도도가 높은 방향족 공액구조의 APBA 분자를 합성하여 APBA 자기조립 단분자막과 삽입 방법에 의한 부탄티올과의 혼합 단분자막을 제작한 후 페로센으로 고정화시킨 후 전기화학적 특성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 합성한 방향족 티올레이트 APBA는 원소분석, $^1\text{H-NMR}$ 과 FT-IR 등으로 정량·정성 분석을 하였고 고순도의 화합물이 합성된 것을 확인하였다.

2) 페로센으로 고정화시킨 APBA 자기조립 단분자막은 공액 길이와 분자 내 평면성이 우수하여 높은 산화·환원 전류값을 나타내었다.

3) 부탄티올 단분자막에 APBA를 삽입시켜 혼합 단분자막을 제조하여 XPS로 측정된 결과, 혼합 단분자막이 형성 될 때 알칸티올 자리에 방향족 티올 분자가 치환되어 금기판에 대한 수직 배향성이 향상되는 것을 알 수 있었다.

4) APBA 삽입시간에 따른 APBA와 부탄티올 혼합 단분자막에 페로센을 고정화하여 산화·환원 특성을 조사한 결과 전기화학적 활성은 삽입시간의 증가에 따라 증가하였고, 부탄티올 단분자막 기판을

APBA 용액에 36 h 침지시켰을 때 가장 높은 페로센 분자의 산화환원 전류값을 얻을 수 있었다.

감 사

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원과 한국연구재단의 중견연구자지원 핵심공동과제(No. NRF-2010-0026294), 2011년 서강미래연구과제의 지원을 받아 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, *Chem. Rev.*, **105**, 103 (2005).
2. F.-R. F. Fan, J. Yang, L. Cai, D. W. Price Jr., S. M. Dirk, D. V. Kosynkin, Y. Yao, A. M. Rawlett, J. M. Tour, and A. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **124**, 5550 (2002).
3. L. A. Bumm, J. J. Arnold, M. T. Cygan, T. D. Dunbar, T. P. Burgin, L. Jone II, D. L. Allera, J. M. Tour, and P. S. Weiss, *Science*, **271**, 1705 (1996).
4. J. G. Kushmerick, J. Naciri, J. C. Yang, and R. Shashidhar, *Nano Lett.*, **3**, 897 (2003).
5. D. J. Wold and C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **122**, 2970 (2000).
6. D. J. Wold and C. D. Frisbie, *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 5549 (2001).
7. D. J. Wold, R. Haag, M. A. Rampi, and C. D. Frisbie, *J. Phys. Chem. B.*, **106**, 2813 (2002).
8. S. Y. Oh, H. S. Jie, H. S. Choi, and J. W. Choi, *Int. J. Nanosci.*, **1**, 611 (2002).
9. S. Y. Oh, H. S. Choi, H. S. Jie, and J. K. Park, *Mat. Sci. Eng., C* **24**, 91 (2004).
10. S. Y. Lee and S. J. Lee, *J. Jung. Ind. Eng. Chem.*, **9**, 9 (2003).
11. S. Y. Oh, H. S. Choi, H. J. Kim, and J. K. Park, *Polymer (Korea)*, **29**, 331 (2005).
12. N. Nishida, M. Hara, H. Sasabe, and W. Knoll, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **36**, 2379 (1997).
13. T. Ishida, W. Mizutani, H. Tokumoto, N. Choi, U. Akiba, and M. Fujihira, *J. Vac. Sci. Technol. A.*, **18**, 1437 (2000).