



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년06월25일
(11) 등록번호 10-1278542
(24) 등록일자 2013년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/12 (2006.01) C08G 73/06 (2006.01)

C08G 75/00 (2006.01) G01N 21/64 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0012204

(22) 출원일자 2012년02월07일

심사청구일자 2012년02월07일

(56) 선행기술조사문헌

KR101057176 B1

CHERIC, 2011

KR1020110136367 A

(73) 특허권자

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 대학로 99 (공동, 충남대학교)

(72) 발명자

이택승

대전광역시 유성구 관평동 테크노밸리6단지 운암
아파트 611-2001

장근석

대전광역시 중구 문화2동 395-59

(74) 대리인

박창희, 김종관, 권오식

전체 청구항 수 : 총 6 항

심사관 : 김장강

(54) 발명의 명칭 수용성 공액화 고분자 화합물 및 이를 이용한 시스템의 검출 방법

(57) 요약

본 발명은 술폰산 또는 술폰산염 이온성기의 도입으로 물에 용해되는 특성을 갖게 되었을 뿐 아니라, 친수성이 증진된 스트립센서로 제조된 화학센서 및 바이오센서용 선형 공액화 고분자 화합물 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 시스템과 반응할 수 있는 많은 수의 알데하이드기를 가지고 있어, 공액화 구조에서 발현되는 형광변화를 통한 화학센서 및 바이오센서로 이용이 가능한 선형 공액화 고분자 화합물과 이의 제조방법에 관한 것이다.

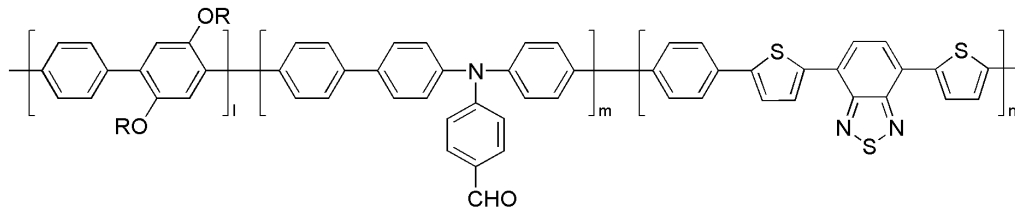
본 발명에 따른 선형 공액화 고분자 화합물은 측쇄에 수용성과 친수성을 부여하는 술폰산 또는 술폰산염을 도입 시키고, 시스템과의 선택적 반응을 할 수 있는 작용기로 알데하이드기가 도입된 바이오센서물질로서, 시스템을 분석하는 것이 가능하므로 의학연구, 임상실험, 화학분석 등이 널리 사용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 선형 공액화 고분자 화합물을 포함하여 고상으로 제작한 스트립센서를 통해 기존 감지 방식인 액상에서의 감지보다 빠르고 쉽게 감지를 수행하는 것을 확인할 수 있었다.

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 선형 공액화 고분자 화합물.

[화학식 1]



[상기 화학식 1에서, R은 각각 말단에 술폰산 또는 술폰산염이 치환된 직 또는 분지쇄의 C1 내지 C6의 알킬기이고, m, n 및 l은 물분율로, m은 0.01 내지 0.3의 실수이고, n은 0.01 내지 0.1의 실수이며, l은 1 - (m + n)이다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 R의 알킬기는 서로 독립적으로 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, i-부틸, n-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸 또는 n-헥실인 것을 특징으로 하는 선형 공액화 고분자 화합물.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 선형 공액화 고분자 화합물은 수평균 분자량이 3,000 내지 100,000인 것을 특징으로 하는 선형 공액화 고분자 화합물.

청구항 4

제 1항 내지 제 3항에서 선택되는 어느 한 항에 따른 선형 공액화 고분자 화합물을 포함하는 스트립센서.

청구항 5

제 4항에 있어서,

상기 스트립센서는 형광광도계를 이용한 아미노산의 선택적 검출용인 것을 특징으로 하는 센서.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 아미노산은 시스테인인 것을 특징으로 하는 스트립센서.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 술폰산 또는 술폰산염 이온성기의 도입으로 물에 용해되는 특성을 갖는 선형 수용성 공액화 고분자 화합물을 이용하여 화학센서 및 바이오센서로의 응용에 관한 것으로, 보다 상세하게는 많은 수의 알데하이드 작용기를 고분자 주쇄에 도입하여 알데하이드기와 특정 아미노산의 결합을 바탕으로 화학센서 및 바이오센서로 이용이 가능한 수용성 공액화 고분자 화합물에 관한 것이다. 특히, 아미노산 중에서 시스테인의 선택적인 검출방법에 관한 것이다.

[0002] 스트립센서는 제작 방법에 따라 그 크기 및 물질이 다양하며 고상에서 쉽게 모니터링을 할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이러한 특징을 바탕으로 본 발명에서는 여과지를 이용한 스트립센서를 제작하여 시스테인을 보다 쉽고 빠르게 검출하는 방법을 이용하였다.

배경 기술

[0003] 우리의 일상생활에 밀접한 관련을 맺고 있는 고분자는 기존에 인식되어 온 플라스틱, 고무와 같은 범용적인 고분자를 벗어나 유기박막트랜지스터(organic thin film transistor), 유기발광소자(organic light emitting diode), 화학·바이오센서(chemical·biosensor) 등 전자 재료 및 분석화학 등과 같은 특정분야의 응용 재료로 각광 받고 있다(J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, Nature 347, 539-541, 1990; C. D. Dimitrakopolous, P. Malenfant, Adv. Mater. 14, 99, 2002; F. Garnier, Acc. Chem. Res. 32, 209-215, 1999; P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, J. Appl. Phys. 93, 3693-3723, 2003).

[0004] 현대 사회를 살아가면서 현대인들은 많은 질병에 노출되어 있다. 그로 인하여 다양한 질병에 대해 신속 정확하게 분석할 필요가 있다. 이러한 분석에는 특정 질병에 선택성이 있는 물질을 이용한 다양한 바이오센서 물질들이 사용되며, 센서의 일반적인 감지 신호는 전기, 저항, 전위차 등의 전기적 성질이나 색채, 형광 등의 광학적 성질을 이용한다. 이 중에서 색의 변화 및 형광의 변화는 육안으로 쉽게 판별이 가능하므로 특별한 장비가 없어도 측정이 용이한 방법 중의 하나이다. 특히 색채 및 형광의 변화를 나타내는 센서로는 일반적으로 공액화 고분자의 사용이 두드러지고 있다.

[0005] 분석 화학에 있어 공액화 고분자의 사용은 정성적, 정량적 측면에서 발전을 가져왔다. 그 이유는 공액화 고분자의 기본적 특성이 환경의 변화에 따라 민감한 변화를 가져오기 때문이다. 특히 분자나 이온인식기능을 가진 공액화 고분자가 표적을 인식하여 산화-환원의 전위차, 흡수나 발광 스펙트럼의 변화를 가져오면 센서로서의 응용이 가능하다. 센서로의 다양한 응용 중에서도 색변이 유도체 화합물들을 센서 및 패터닝 구현 등에 사용하는 연구가 진행되고 있다. 최근 화학 및 바이오 분야의 응용을 위한 색변이 및 전기화학적, 또는 광 응답을 통한 이온을 인식할 수 있는 분자들에 대하여 많은 관심이 이루어지고 있는 가운데, 기존의 형광 응답 신호의 변화를 이용한 센서재료는 감지물질 응답특성에 있어서는 뛰어난 응답을 보이지만, 외부로의 형광 응답 신호를 인식하기 위하여 추가로 인식기기가 필요하므로, 최근에는 사용 목적에 맞게 인간의 눈으로 식별이 가능한 색변이 유도체 화합물들이 많이 연구되고 있다(A. P. De silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, Chem. Rev. 97, 1515-1566, 1997; D. Esteban-Gomez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, J. Org. Chem. 70, 5717-5720, 2005).

[0006] 한편, 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0096042호(2010.09.01.), 제10-2010-0098480호(2010.09.07.), 제10-2010-0096041호(2010.09.01.) 및 제10-2010-0044528호(2010.04.30.)에는 벤조싸이아다리아졸 또는 비스싸이에닐벤조싸이아다리아졸을 함유하는 수용성 공액화 고분자 화합물을 이용하여 단백질 중 하나인 라이소자임을 검출하는 바이오센서에 대하여 기재되어 있고, 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0094034호(2010.08.26.)에는 정전기적 자기조립을 이용하여 단백질, 특히 스트렙타비딘을 검출하는 바이오센서에 대하여 기재되어 있다.

[0007] 시스테인(cysteine)은 많은 단백질들에 소량으로 존재하는 황 함유 아미노산이다. 시스테인은 20개의 기본 아미노산 중에서 유일하게 싸이올기를 포함하고 있다. 싸이올기는 시스테인이 산화되어 시스틴(cystine)을 형성할 때 산화 환원 반응을 겪는다. 산화 환원에 관여할 수 있는 이 능력 때문에, 시스테인은 항산화 능력을 갖고 있으며, 인간의 대사작용에 있어서 황의 주요한 근원이 된다. 그래서 시스테인은 비필수 아미노산의 분류에 속해 있지만, 어린이, 노인, 그리고 특정한 대사장애나, 황의 흡수장애에 걸린 사람들에게는 필수적이다. 그리고 다음과 같은 많은 장점이 있다. 시스테인은 손톱, 피부, 머리카락의 주요 구성성분인 α-케라틴에 존재하고, 콜라겐의 구성성분이며, 피부의 탄력을 유지시켜 준다. 류마티스 관절염 치료에 효과적이며, 킬레이트 능력이 있어 체내에 금속 이온을 제거, 지방 분해와 근육 생성에 관여한다. 반대로 시스테인보다 하나의 알킬기를 더 갖고

있는 호모시스테인(homocysteine)은 농도가 높아지면 혈액 응고를 일으키고 나쁜-콜레스테롤의 산화를 일으켜 동맥에 침전되게 한다. 또한 치매, 신경관 결함, 임신 중 합병증, 염증성 장 질환, 그리고 골다공증을 유발한다. 이러한 특징을 갖는 호모시스테인 또는 시스테인을 검출하기 위하여 쿠마린을 이용한 형광 검출이 보고되었다(R. P. M. Steegerstheunissen, G. H. J. Boers, Trijbels, F. J. M. Trijbels, T. K. A. B. N. Eskes, N. Engl. J. Med. 324, 199-200, 1991; P. M. Ueland, S. E. Vollset, Clin. Chem. 50, 1293-1295, 2004; K. -S. Lee, T. -K. Kim, J. H. Lee, H. -J. Kim, J. I. Hong, Chem. Commun. 6173-6175, 2008; X. Zhang, X. Ren, Q. H. Xu, K. P. Loh, and Z. K. Chen, Org. Lett. 11, 1257-1260, 2009).

[0008] 이처럼 아미노산의 결합 특성을 바탕으로 색변화에 의한 센서로 아미노산을 감지하려는 실험은 저분자와 고분자 물질을 이용하여 많이 시도되었다. 이들은 용액 상태에서 금속이온과 반응할 수 있는 수용기(receptor)를 갖는 색소 화합물이 금속이온과 반응하여 색이나 형광색이 변하고, 다시 아미노산이 첨가됨에 따라 처음에 결합된 금속이온과 아미노산의 반응을 통하여 2차적으로 색소 화합물의 색이나 형광색의 변화를 유도하는 것으로 알려져 있다. 이러한 아미노산의 감지는 대부분 물에서 행해진 것이 아니고, 유기용매 상에서 진행된 것이기 때문에, 응용성이 제한적이게 된다. 또한 물에서 행해지는 경우는 물의 화학적 구조에서 수소에 의한 수소결합이 반응하려 하는 물질에 방해하는 경우가 있어 바이오센서로의 활용의 또 다른 어려움으로 작용하고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0009] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0096042호 (충남대학교 산학협력단) 2010.09.01.
 (특허문헌 0002) 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0098480호 (충남대학교 산학협력단) 2010.09.07.
 (특허문헌 0003) 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0096041호 (충남대학교 산학협력단) 2010.09.01.
 (특허문헌 0004) 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0094034호 (충남대학교 산학협력단) 2010.08.26.
 (특허문헌 0005) 대한민국 공개특허공보 제10-2010-0044528호 (충남대학교 산학협력단) 2010.04.30.

비특허문헌

- [0010] (비특허문헌 0001) Light-emitting-diodes based on conjugated polymers, J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, Nature 347, 539-541, 1990
 (비특허문헌 0002) Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics, C. D. Dimitrakopolous, P. R. L. Malenfant, Adv. Mater. 14, 99-117, 2002; Organic-Based Electronics la Carte, F. Garnier, Acc. Chem. Res. 32, 209-215, 1999,
 (비특허문헌 0003) Small molecular weight organic thin-film photodetectors and solar cells, P. Peumans, A. Yakimov, S. R. Forrest, J. Appl. Phys. 93, 3693-3723, 2003,
 (비특허문헌 0004) Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches, A. P. De silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, T. E. Rice, Chem. Rev. 97, 1515-1566, 1997,
 (비특허문헌 0005) Why, on Interaction of Urea-Based Receptors with Fluoride, Beautiful Colors Develop, D. Esteban-Gomez, L. Fabbrizzi, M. Licchelli, J. Org. Chem. 70, 5717-5720, 2005
 (비특허문헌 0006) Neural-Tube Defects and Derangement of Homocysteine Metabolism, R. P. M. Steegerstheunissen, G. H. J. Boers, F. J. M. Trijbels, T. K. A. B. N. Eskes, N. Engl. J. Med. 324, 199-200, 1991,
 (비특허문헌 0007) Homocysteine and Folate in Pregnancy, P. M. Ueland, S. E. Vollset, Clin. Chem. 50, 1293-1295, 2004
 (비특허문헌 0008) Fluorescence turn-on probe for homocysteine and cysteine in water, K. -S. Lee, T.

-K. Kim, J. H. Lee, H. -J. Kim, J. I. Hong, Chem. Commun. 6173-6175, 2008

(비특허문헌 0009) One- and Two-Photon Turn-on Fluorescent Probe for Cysteine and Homocysteine with Large Emission Shift, X. Zhang, X. Ren, Q. H. Xu, K. P. Loh, and Z. K. Chen, Org. Lett. 11, 1257-1260, 2009

발명의 내용

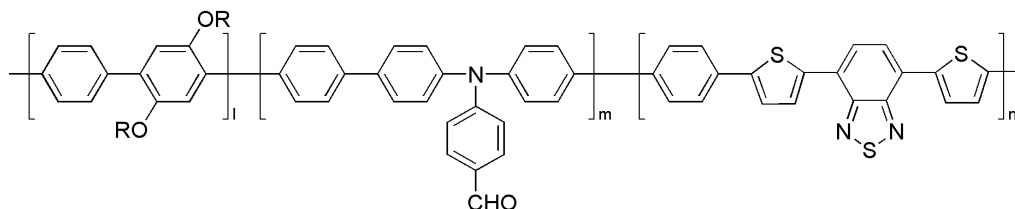
해결하려는 과제

- [0011] 본 발명자들은 수용액상에서 아미노산 검출이 수소결합 등에 의하여 방해받지 않게 하기 위하여, 종이 등의 기질에 도입된 스트립센서의 역할을 수행하는 선형 공액화 고분자 화합물을 합성하고, 종이의 특성을 이용하여 용액의 흡수를 통해 감지물질과 센서와의 접촉을 더욱 용이하게 하여 빠르고 정확한 검출을 유도하고자 하였다. 따라서, 본 발명의 목적은 상기의 시스템을 이용하여 고분자와 시스테인과의 반응으로 인한 고분자의 형광 변화를 통하여 시스테인을 검출하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [0012] 또한 본 발명은 아미노산 중에서 시스테인만을 선택적으로 인지하여 색과 형광강도의 변화로써 감지 신호를 나타내는 화학센서 및 바이오센서로의 응용이 가능한 선형 공액화 고분자 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명은 술폰산 또는 술폰산염의 이온성기의 도입으로 친수성이 증진된 스트립센서로서 고상에서의 화학센서 및 바이오센서용 선형 공액화 고분자 화합물에 관한 것으로, 보다 상세하게는 측쇄에 친수성을 부여하기 위한 많은 수의 음이온성기를 가지고 있어 고상에서도 보다 나은 아미노산과의 접촉을 통한 화학센서 및 바이오센서로 이용이 가능한 선형 공액화 고분자 화합물에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 선형 공액화 고분자를 이용한 시스테인의 선택적인 검출방법에 관한 것이다.
- [0014] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0015] 본 발명의 선형 공액화 고분자 화합물은 술폰산 또는 술폰산염을 공액화 고분자 측쇄에 도입하여 친수성을 증가시켜 종이 등의 기질에 도입된 스트립센서로 작용할 수 있도록 종이 등 기질에 함유된 후에도 친수성이 유지되도록 하였으며, 시스테인과의 반응성을 부여하기 위하여 알데하이드 작용기를 도입한 것을 특징으로 한다. 또한 이전에 연구되어진 고분자와는 다른 형광 변화를 유도하기 위하여 고분자의 주쇄에 벤조싸이아다리아졸 단위를 첨가되었으며, 하기 화학식 1로 표시된다.

[0016] [화학식 1]



- [0017]
- [0018] [상기 화학식 1에서, R은 각각 말단에 술폰산 또는 술폰산염이 치환된 직 또는 분지쇄의 C1 내지 C6의 알킬기이고, m, n 및 l은 몰분율로, m은 0.01 내지 0.3의 실수이고, n은 0.01 내지 0.1의 실수이며, l은 1 - (m + n)이다.]
- [0019] 상기 R의 알킬기의 말단은 술폰산 또는 술폰산염으로 치환되어 있으며, R은 각각 메틸, 에틸, i-프로필, n-프로필, i-부틸, n-부틸, t-부틸, n-펜틸, i-펜틸 또는 n-헥실이다.
- [0020] 본 발명에 따른 선형 공액화 고분자 화합물의 분자량은 원칙적으로 제한이 없으나, 수평균 분자량(Mn)으로 3,000 내지 100,000이 바람직하고, 그 용도에 요구되는 특성에 따라 그 범위를 적절히 조절하여 사용할 수

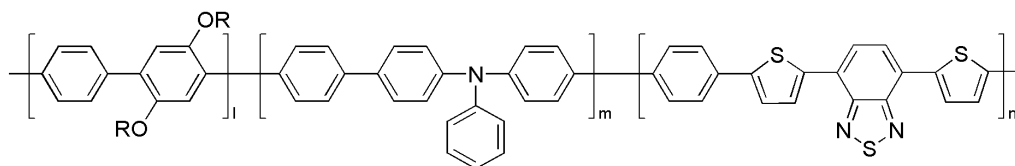
있다.

[0021] 본 발명에서는 시스테인을 보다 쉽고 빠르게 검출하기 위하여 제작 방법에 따라 그 크기 및 물질이 다양하며 고상에서 쉽게 모니터링을 할 수 있는 장점을 가지고 있는 스트립센서를 이용하였다. 본 발명에서는 여과지를 이용한 스트립센서를 제작하여 시스테인을 보다 쉽고 빠르게 검출하였다.

[0022] 본 발명에 따른 화학식 1의 선형 공액화 고분자 화합물 또는 이를 구성 성분으로 하는 화학센서 또는 바이오센서는 고분자 측쇄에 도입된 술폰산 또는 술폰산염으로 인하여 수용성이 부여되거나, 고상에서의 친수성이 증진되었으며, 또한, 알데하이드 작용기의 도입으로 인하여 아미노산, 특히 시스테인과의 반응성이 부여됨으로서, 시스테인을 검출하는데 유용하다. 시스테인의 싸이올기와 본 발명에 따른 화학식 1의 선형 공액화 고분자 화합물 내 알데하이드기의 반응 특성을 이용하여 구조적 변화, 즉 시스테인의 싸이올과 본 발명의 화학식 1의 선형 공액화 고분자 화합물의 알데하이드가 반응하여 싸이아졸리딘의 형성에 의하여, 기존에 유지되던 전자 주개-받개의 구조가 변하게 되면서 그에 따른 고분자의 색 및 형광 변화로 시스테인을 감지할 수 있다.

[0023] 또한 분자 구조 특성상 다수의 알데하이드 작용기를 함유하는 화학식 1의 선형 공액화 고분자 화합물과 감지 성능을 비교하기 위한 비교 화합물은 하기 화학식 2로 표시한다.

[0024] [화학식 2]



[0025]

[0026] [상기 화학식 2에서, R은 각각 말단에 술폰산 또는 술폰산염이 치환된 직 또는 분지쇄의 C1 내지 C6의 알킬기이고, m, n 및 l은 몰분율로, m은 0.01 내지 0.3의 실수이고, n은 0.01 내지 0.1의 실수이며, l은 1 - (m + n)이다.]

[0027] 상기 화학식 2의 알데하이드기를 포함하지 않는 공액화 고분자 화합물 또는 이를 구성 성분으로 하는 화학센서 및 바이오센서 역시 측쇄에 술폰산 또는 술폰산염을 도입하여 정전기적 작용을 이용하였으나, 알데하이드기가 없기 때문에 시스테인과의 반응할 수 없으며, 그에 따른 형광변화를 감지 할 수 없었다.

발명의 효과

[0028] 이상과 같이 본 발명에 따른 선형 공액화 고분자 화합물 즉, 시스테인과 쉽게 결합할 수 있는 알데하이드기가 다수 도입된 선형 공액화 고분자 화합물은 고상에서 특정 바이오물질에 대한 인지 물질로 사용할 수 있으며, 시스테인에 대한 선택성이 높아서 화학센서 및 바이오센서로 다양하게 사용할 수 있고, 진단, 의학연구, 임상실험, 화학분석 등에 널리 사용될 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0029] 이하 실시예를 통하여 본 발명을 상세하게 설명한다. 그러나 이들 실시예는 예시적인 목적일 뿐 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0030] [실시예 1] 알데하이드기를 포함한 선형 공액화 고분자 화합물의 제조

[0031] 1,4-다이브로모벤젠-2,5-비스-4-부톡시술폰산염 0.200 g (0.348 mmol)과 1,4-벤젠다이보론산 비스(피나콜) 에스터 0.165 g (0.500 mmol)과 (4-비스(4-브로모페닐)아미노)벤잘데하이드 0.038 g (0.087 mmol)과 4,7-비스(5-브로모싸이오페닐)벤조-2,1,3-싸이아다리아졸 0.016g (0.035mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉

매 0.047 g (0.04 mmol)을 습기가 제거된 15 mL의 톨루엔과 8 mL의 2M K_2CO_3 의 혼합용액에 용해시키고 90 °C에서 40시간동안 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 3차 증류수에 녹인 후 삼투막을 이용한 여과로 수평균 분자량이 10,000이상인 수용성 공액화 고분자 화합물을 얻었다. 이를 원소분석 한 결과 l은 0.78 m은 0.19 그리고 n은 0.03의 물분율을 차지하는 것을 알 수 있었다.

[0032] ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ =7.7~6.6(16H, 방향족), 4.2~3.7(8H, 알킬기), 3.2~ 2.8(8H, 알킬기), 2.1~1.6(14H, 알킬기) 9.0~9.5(1H 알데하이드기)ppm

[0033] [비교예 1] 알데하이드기를 포함하지 않는 수용성 공액화 고분자 화합물의 제조

[0034] 1,4-다이브로모벤젠-2,5-비스-4-부톡시술폰산염 0.200 g (0.348 mmol)과 1,4-벤젠다이보론산 비스(피나콜) 에스터 0.165 g (0.500 mmol)과 N,N-비스(4-브로모페닐)벤젠아민 0.035g (0.087 mmol)과 4,7-비스(5-브로모싸이오페닐)벤조-2,1,3-싸이아다리아졸 0.016g (0.035mmol), 그리고 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 촉매 0.047 g (0.04 mmol)을 습기가 제거된 30 mL의 톨루엔과 18 mL의 2M K_2CO_3 의 혼합용액에 용해시키고 90 °C에서 48시간동안 환류하였다. 반응 후 상온으로 냉각하고 메탄올에 부어 결정을 석출시킨 다음 석출물을 여과하였다. 여과하여 얻어진 고체를 3차 증류수에 녹인 후 삼투막을 이용한 여과로 수평균 분자량이 10,000이상인 수용성 공액화 고분자 화합물을 얻었다.

[0035] ^1H NMR (300 MHz, DMSO) δ =7.7~6.8(16H, 방향족), 4.2~3.7(8H, 알킬기), 3.2~ 2.8(8H, 알킬기), 2.1~1.6(14H, 알킬기) ppm.

[0036] [실험예] 선형 공액화 고분자 화합물의 시스테인 센서로의 성능 평가

[0037] 실시예 1과 비교예 1에 의하여 제조된 공액화 고분자 화합물들의 시스테인에 대한 생화학적 검출 능력을 비교 확인하기 위해, 상기 고분자 화합물을 증류수에 녹여 1×10^{-3} M로 만든 용액에 여과지를 침지하여 스트립센서를 만들었다. 실험에 사용된 아미노산은 시스테인을 포함하여 총 19가지가 실험에 사용되었으며, 시스테인을 제외한 나머지 18가지 아미노산의 경우에는 싸이올기를 포함하고 있지 않았다. 아미노산을 1×10^{-3} , 1×10^{-4} , 1×10^{-5} , 1×10^{-6} , 1×10^{-7} , 1×10^{-8} 및 1×10^{-9} 몰농도로 총 7가지 농도가 다른 용액을 만들어, 상기 제조된 스트립센서를 각각 침지시켜 스트립센서의 색 및 형광색 변화를 UV-vis 분광기와 형광광도계를 이용하여 관찰하였다.

[0038] 상기 실시예 1의 선형 공액화 고분자 화합물을 포함하는 스트립센서와 비교예 1의 고분자 화합물을 포함하는 스트립센서를 각각 상기 아미노산 용액에 침지시킨 후 건조하여 광학적 특성을 확인한 결과, 각각 다른 형광변화를 나타냄을 관측할 수 있었다.

[0039] 형광광도계에 의한 형광을 측정한 결과, 실시예 1의 선형 공액화 고분자 화합물을 포함하는 스트립센서의 경우, 시스테인에 1분간 노출함에 따라 시스테인 첨가 전 고분자의 형광에 비하여 450 nm와 620 nm에서 형광이 증가하는 것을 확인 할 수 있었으며, 아미노산의 농도가 1×10^{-9} M부터 형광이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 아미노산의 농도가 진해질수록 형광 광도는 점차 증가했으며, 아미노산의 농도가 1×10^{-3} M일 때, 최대 형광 광도 증가비율이 450nm에서 3배, 620nm에서 5배까지 증가하는 현상을 보였다.. 시스테인을 제외한 나머지 18가지 아미노산(라이신, 알라닌, 티로신, 글리신, 루신, 트립토판, 아스파라긴, 발린, 아스파르트산, 아르지닌, 세린, 아이소루신, 트레오닌, 메싸이오닌, 클루타민, 페닐알라닌, 글루탐산 및 히스티딘)의 경우에는 동일 조건에서 측정하였을 때 특별한 형광변화를 관찰할 수 없었다. 이를 바탕으로 본 발명의 선형 공액화 고분자 화합물과 시스테인이 반응하였다는 것을 확인하였다.

[0040] 반면, 비교예 1의 공액화 고분자 화합물이 함유된 스트립센서의 경우, 19가지 아미노산 용액에 각각 노출시킨 후 건조하여 광학적 특성을 확인하였지만 시스테인을 포함한 19가지 아미노산에 대하여 형광변화와 같은 광학적 특성은 나타나지 않았다.

[0041] 상기 실험예의 결과로 보아, 본 발명의 실시예 1의 선형 공액화 고분자 화합물이 함유된 스트립센서가 비교예 1의 공액화 고분자 화합물이 함유된 스트립센서와는 다르게, 19가지 아미노산 중 시스테인과만 반응하여 형광이

변하였으며, 이는 시스테인의 싸이올과 본 발명의 실시예 1의 선형 공액화 고분자의 알데하이드가 반응하여 싸이아졸리딘이라는 환을 형성하여 기존에 유지되고 있던 전자 주개-받개의 구조가 변하게 되어 형광이 증가하기 때문임을 알 수 있었다.