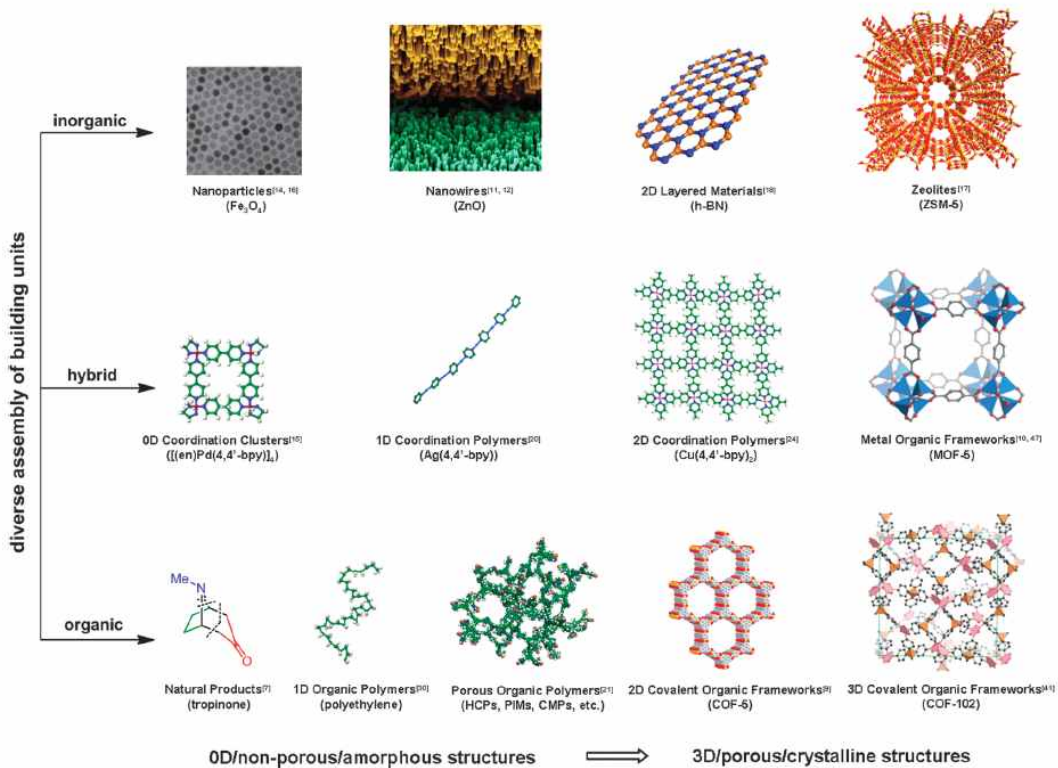


COF(covalent organic frameworks)의 최신 연구동향 2

1. Diverse assembly of building units

자연은 원자 레벨로부터 향상된 기능을 갖는 복잡한 시스템을 만들어 내고 있다. 이에 자극 받은 과학자들은 0차원부터 1, 2, 3차원 구조체를 갖는 매우 많은 화학적 구조체를 만들기 위하여 많은 노력을 하고 있다. 이러한 구조체들은 여러 가지 방식을 이용하여 다양한 building units을 조립함으로써 가능하다. 아래의 그림은 다양하게 합성된 구조체들을 보여주고 있다. 즉, 별개의 0차원부터 3차원으로 확장된 구조, 무기물, 유-무기 하이브리드, 순수 유기물, 무질서한 구조에서 규칙적 정렬 구조, 비기공성에서 다공성 구조체 등이 있다[1].

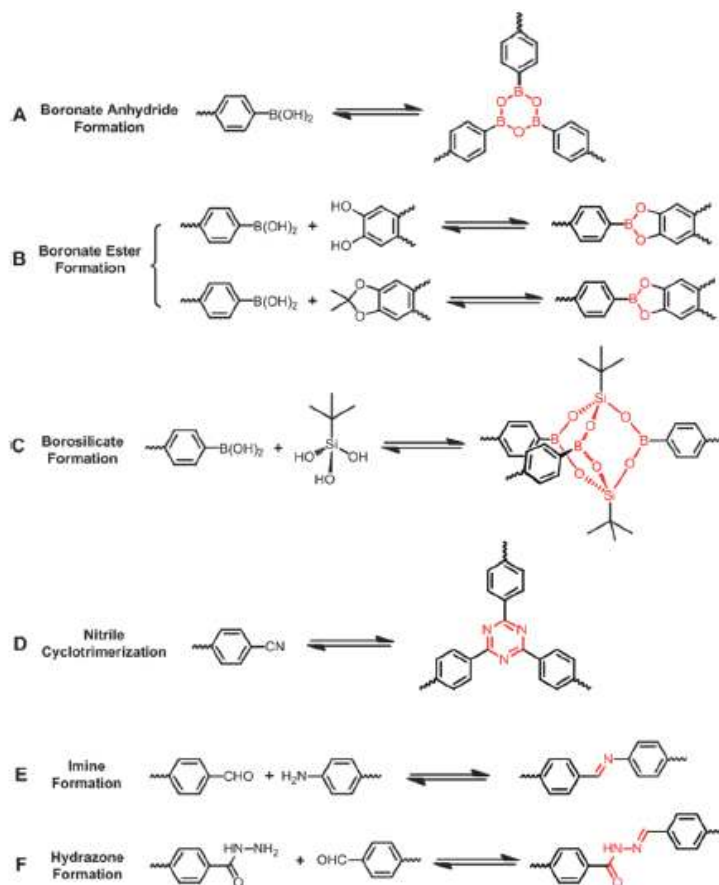


이러한 building units이 결합하기 위한 대표적인 힘은 $\pi - \pi$ 결합과 같은 약한 것부터 공유결합과 같은 상대적으로 강한 것에 이르기까지 다양하다. 무기물 구조체로는 나노파티클, 나노와이어, 2차원 층 물질, zeolite 등이 있고, 유-무기 복합체들은 1D & 2D coordination polymer, MOF(metal organic frameworks) 등이 보고되었다. 또한, 유기물 구조체는 자연에 존재하는 tropinone, polyethylene, nylon, polystyrene, 다공성 유기 고분자들(HCP(hypercrosslinked polymers), PIM(polymers of intrinsic microporosity), CMPs(conjugated microporous polymers, 2D & 3D COF(covalent organic frameworks))이 있다. 특히, COF 물질은 다른 다공성 결정물질과 다르게 작

은 밀도, 매우 큰 표면적, 조절 가능한 포어의 크기와 구조, 쉽게 조절할 수 있는 기능성, 다양한 covalent-combination of building units 등의 장점을 갖고 있다. 이러한 특성은 앞으로 가스 저장, 흡착, 광전기학, 촉매 등에 응용 가능할 것이다.

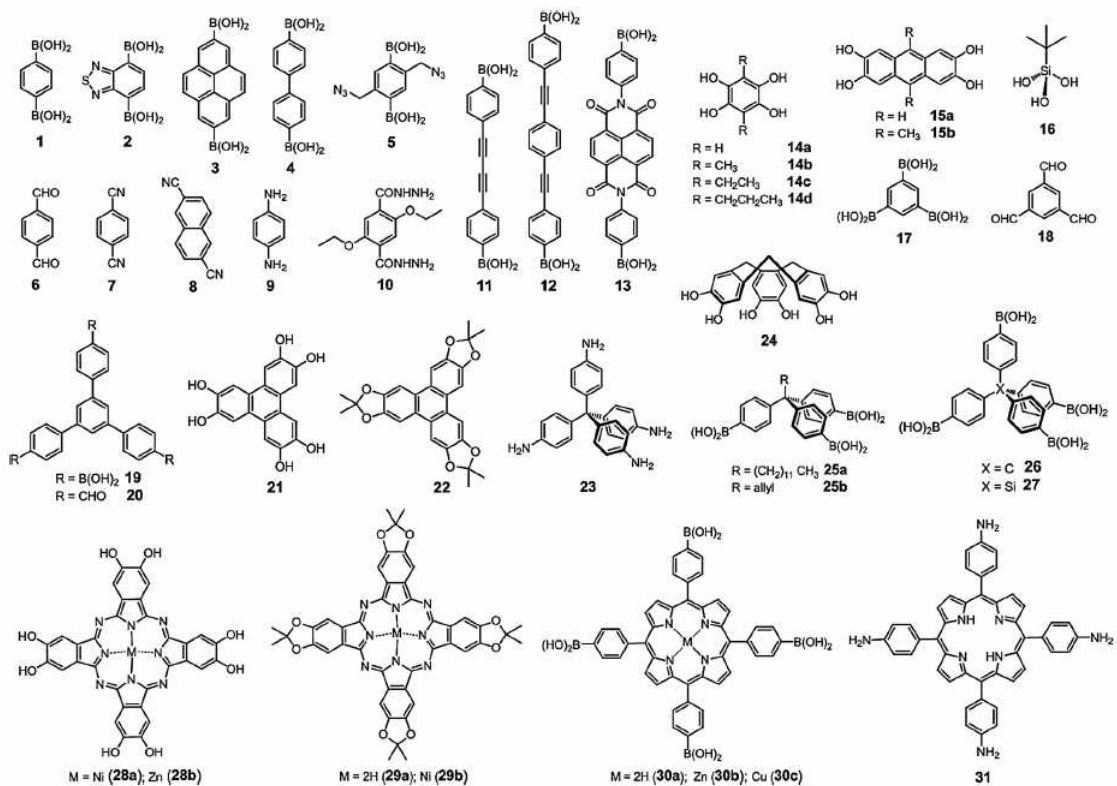
2. Basic concern: covalent bond formation of building units

COF는 강한 공유결합에 의하여 순수한 유기물 그룹들이 연결되어 형성된 결정성 다공성 물질로 “organic zeolites” 라고도 불린다. 낮은 점도 뿐 아니라 COF는 무기 제올라이트 비교하여 많은 고유한 특성들을 가진다. Zeolite는 Si-O-Si, Si-O-Al 결합들이 몇 겹으로 결합하여 형성된 3차원 틀이다. 따라서 대부분의 구조가 사면체의 실리카와 알루미나에 한정된다. 하지만 COF 물질은 다양한 유기 building units으로부터 만들어 질 수 있다. COF를 합성할 때 구조적 규칙성(regularity)과 다공성을 가진 고분자 구조를 형성하기 위해서는 몇 가지 제한이 있다. MOF는 형성될 때 coordination bonds에 의하여 자기 조절에 의하여 building units들이 조립된다. 하지만, COF의 경우에는 강한 공유결합에 의하여 구조적 규칙성이 형성되므로 조절하기가 어렵다[1]. 지금까지 결정성 COF 구조는 가역반응의 경우에만 성공적으로 형성되는 것으로 알려져 있다. 아래 그림은 COF를 성공적으로 합성한 반응들을 6가지로 정리한 것이다.

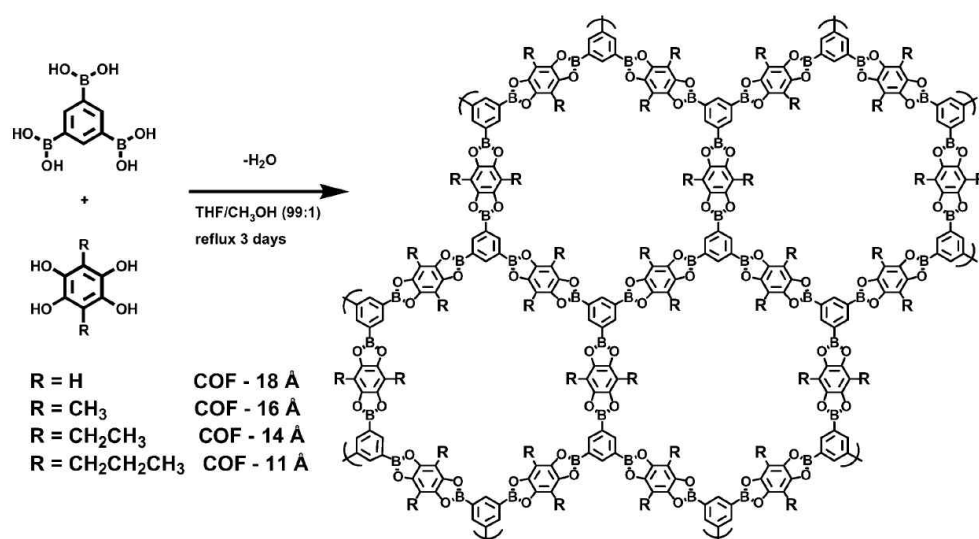


반응 A는 붕산의 탈수반응으로부터 무수 boronate로의 가역 반응에 기초하고 있다. 이 반응을 이용하여 Yaghi가 최초로 COF 구조를 합성하였다[2]. 반응 A와 유사한 반응 B는 붕산과 (acetonide-protected) catechol로부터 boronate esters[3]를 가역적으로 형성하는 것이다. C 반응은 붕소산과 실란올의 탈수 반응에 의하여 borosilicate가 가역적으로 생기는 것이다. A,B,C 반응은 붕소산을 기초로 COF를 합성하는 방법으로 지금까지 가장 많이 사용된 방법이다. 반응 D는 열과 화학적으로 붕소산보다 더 안정한 triazine을 기초로 해서 COF를 합성하는 방법이다. 이는 nitrile cyclotrimerization에 의한 가역반응에 의하여 CTF(covalent triazine-based frameworks)를 합성한다[4]. 반응 E와 F는 imine bonds(-C=N-)의 가역적 형성에 기초하여 COF를 합성하는 것이다. E 반응은 알데하이드와 아민의 탈수반응에 의하여 Schiff-base type linkage를 형성하는 것이고 F 반응은 알데이드와 hydrazide가 반응하여 hydrazone을 형성한다. 지금까지 COF를 합성하기 위한 반응들은 제한적임에도 불구하고 COF 분야에 활발한 연구가 진행되고 있기 때문에 앞으로 새롭고 다양한 전략들이 나타날 것이 확실하다.

위에 언급된 여섯 가지 방법들을 이용하여 성공적으로 COF 구조체를 합성에 이용된 다양한 building units들의 구조를 정리한 것이 아래 그림이다. 31가지 기본 구조가 있고 R, X, M의 구조에 따라서 훨씬 더 다양한 COF 들이 합성될 수 있다.



Zeolite의 구조적 topology는 building units이 실리카와 알루미나 사면체로 제한되기 때문에 templates와 hydrothermal 조건에 지배받는다. 하지만 COF의 경우에는 다공성 구조와 기능화를 building units을 변화시킴으로써 쉽게 조절 가능한 특징을 갖고 있다. 예를 들어 다른 길이를 갖는 R(14a to 14d)을 이용하면 다른 포어 사이즈(1.1 nm to 1.8 nm)가 다른 2D COF가 합성된다[5]. 아래 그림은 탈수 반응을 이용하여 COF 합성한 구조체들이 R에 따라서 포어가 변할 수 있음을 보여준다.



Scheme 1. Synthesis of alkyl functionalized covalent organic frameworks (COFs) through condensation of benzene-1,3,5-triboronic acid and 2,6-disubstituted-1,2,4,5-tetrahydroxybenzene in THF and methanol.

포어 사이즈가 다르기 때문에 가스에 대한 흡착 능력도 달라진다. 다음 표는 각 COF의 표면적, 포어 부피와 몇 가지 기체에 대한 저장 능력을 보여준다. 간단히 R의 길이를 조절함으로써 용도가 다른 COF를 합성할 수 있음을 알 수 있다.

COF	Surface area [m ² ·g ⁻¹] [a]	Pore volume [cm ³ ·g ⁻¹] [b]	N ₂ uptake [wt%] [c]	N ₂ uptake [mol N ₂ /mol COF]	H ₂ uptake [wt%] [d]	H ₂ uptake [mol H ₂ /mol COF]
COF-18 Å	1263	0.69	53.7	12.1	1.55	4.84
COF-16 Å	753	0.39	31.3	7.98	1.40	4.95
COF-14 Å	805	0.41	33.3	9.49	1.23	4.86
COF-11 Å	105	0.052	4.21	1.33	1.22	5.33

많은 building units와 몇 가지 합성 방법들이 개발되었음에도 불구하고 다공성과 결정성 모두를 가진 COF를 합성하는 것은 여전히 쉽지 않은 문제이다. 결정성은 주로 합성될 때 공유결합의 가역적 형성을 필요로 한다. 하지만 다공성은 단단한 building units를 필요로 하기 때문이다. 따라서 이에 대한 연구들이 더 필요하다.

References

- [1] S.-Y. Ding and W. Wang, "Covalent Organic Frameworks (COFs): from Design to Applications" , *Chem. Soc. Rev.*, 42, 548, 2013.
- [2] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O' Keeffe, A. J. Matzger, and O. M. Yaghi, "Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks", *Science*, 310, 1166, 2005.
- [3] E. L. Spitler and W. R. Dichtel, "Lewis acid-catalysed formation of two-dimensional phthalocyanine covalent organic framework," *Nat. Chem.*, 2, 672, 2010.
- [4] P. Kuhn, M. Antonietti, and A. Thomas, "Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis," *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 3450, 2008.
- [5] R. W. Tilford, S. J. Mugavero III, P. J. Pellechia, and J. J. Lavigne, "Tailoring Microporosity in Covalent Organic Frameworks," *Adv. Mater.*, 20, 2741, 2008.