COF(covalent organic frameworks)의 최신 연구동향 5

Types of synthesized COFs

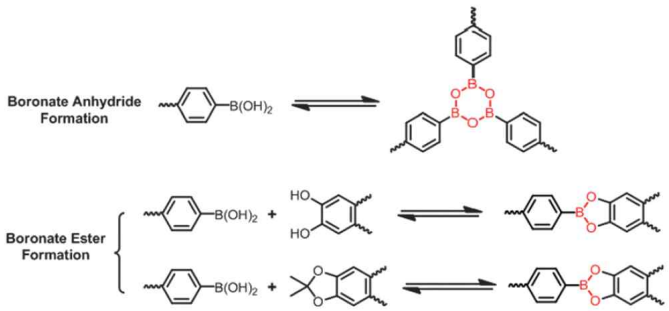
지금까지 언급했던 디자인 원칙들에 기초하여 최적 반응 조건하에서 다양한 building unit의 결합을 가지고 성공적으로 여러 가지 COF 물질들이 제조되었다. 지금까지 제조된 COF들의 구조적 물성을 다음 세 가지로 분류 할 수 있다. Boron-containing, triazine-based, imine-based COFs. 다음 표는 지금까지 보고된 COF들을 분류한 것이다[1].

Type	Material	Building unit(s)[a]	Synthetic reaction[b]	Space group	Pore size[c] (Å)	BET surface area ($m^2 g^{-1}$)	Ref.
Boron-containing	COF-1	1	A	$P6_3/mmc$	7	711	9
	COF-102	26	A	$I\bar{4}3d$	12	3472	41
	COF-103	27	A	$I\bar{4}3d$	12	4210	41
	PPy-COF	3	A	$P6/mmm$	17	923	89
	COF-102-C_{12}	25a + 26	A	$I\bar{4}3d$	—	>2000	91
	COF-102-allyl	25b + 26	A	$I\bar{4}3d$	—	—	91
	COF-5	1 + 21/22	B	$P6/mmm$	27	1590	9
	COF-105	26 + 21	B	$I\bar{4}3d$	21	—	41
	COF-108	27 + 21	B	$P\bar{4}3m$	19, 31	—	41
	COF-6	17 + 21	B	$P6/mmm$	9	750	92
	COF-8	19 + 21	B	$P6/mmm$	16	1350	92
	COF-10	4 + 21/22	B	$P6/mmm$	32	1760	92
	COF-11Å	17 + 14d	B	$P6/mmm$	11	105	49
	COF-14Å	17 + 14c	B	$P6/mmm$	14	805	49
	COF-16Å	17 + 14b	B	$P6/mmm$	16	753	49
	COF-18Å	17 + 14a	B	$P6/mmm$	18	1263	49
	TP-COF	3 + 21	B	$P6/mmm$	32	868	51
	Pc-PBBA COF	1 + 29a	B	$P4/mmm$	20	450	48
	NiPc-PBBA COF	1 + 28a/29b	B	$P4/mmm$	23	776	73 and 74
	2D-NiPc-BTDA COF	2 + 28a	B	$P4$	22	877	93
	NiPc COF	1 + 28a	B	$P4/mmm$	19	624	94
	BTP-COF	19 + 15b	B	$P6/mmm$	40	2000	95
	HHTP-DPB COF	11 + 21	B	$P6/mmm$	47	930	90
	x%N_3-COF-5 (x = 5, 25, 50, 75, 100)	5 + 21	B	$P6/m$	18–29[d]	1421–2160	65
	100%N_3-NiPc-COF	5 + 28a	B	$P4/mmm$	18[d]	675	65
	COF-66	30a + 15a	B	$P4/mmm$	23	360	96
	ZnPc-Py COF	3 + 28b	B	$P4/mmm$	27	420	50
	ZnPc-DPB COF	11 + 28b	B	$P4/mmm$	34	485	50
	ZnPc-NDI COF	13 + 28b	B	$P4/mmm$	40	490	50
	ZnPc-PPE COF	12 + 28b	B	$P4/mmm$	44	440	50
	CTC-COF	1 + 24	B	$P3m1$	23	1710	97
	H_2P-COF	30a + 14a	B	$P1$	25	1894	149
	ZnP-COF	30b + 14a	B	$P1$	25	1713	72 and 149
	CuP-COF	30c + 14a	B	$P1$	25	1724	149
	COF-202	16 + 26	C	$I\bar{4}3d$	11	2690	98
Triazine-based	CTF-1	7	D	$P6/mmm$	12	791	56
	CTF-2	8	D	$P6_3/mmc$	20	90	83
Imine-based	COF-300	23 + 6	E	$I4_1/a$	8	1360	57
	COF-LZU1	9 + 18	E	$P6/m$	18	410	66
	COF-366	31 + 6	E	$P4/m$	20	735	96
	COF-42	10 + 18	F	$P6/m$	28	710	58
	COF-43	10 + 20	F	$P6/m$	35	620	58

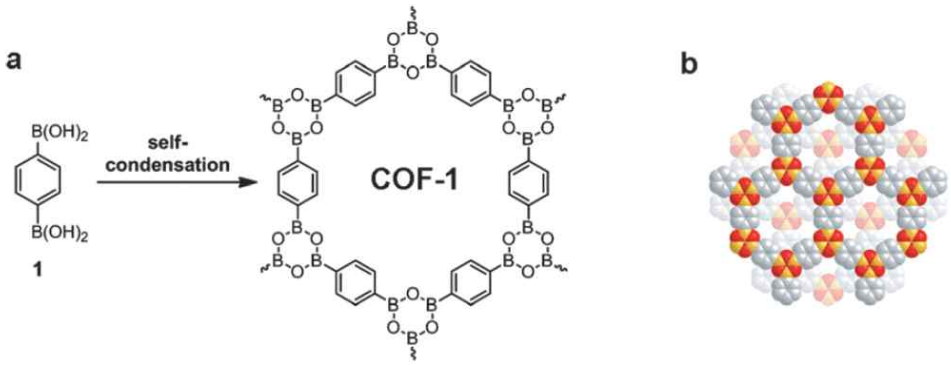
[a] See Fig. 3. [b] See Fig. 2. [c] Calculated values based on the ideal periodic structures, unless otherwise noted. [d] Experimental values.

1. Boron-containing, triazine-based, imine-based COFs

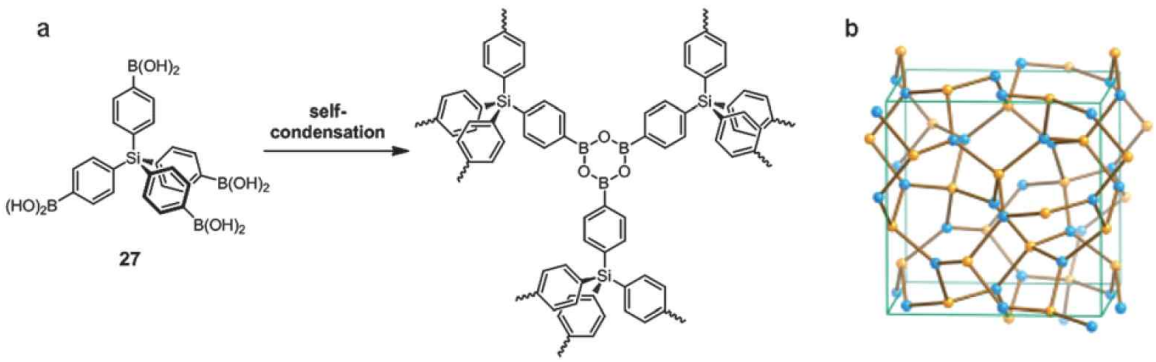
Yaghi와 그 동료들이 최초로 COF를 합성한 이후[2]에 지금까지 제조된 대부분의 COF 구조들은 boronate ester 또는 boronate anhydride 형성(다음 그림들 참조)을 통한 붕소가 포함된 것이다. 이와 같은 붕소 포함 COF들은 합성 전략에 따라 두 가지의 카테고리로 분류할 수 있다.



첫 번째는 하나의 building unit들의 자기 축합 반응을 통하여 COF를 형성하는 것이다. 아래 그림 a는 1,4-benzenediboronic acid의 자기 축합 반응에 의해 COF-1이 형성된 것을 보여주며 boronic acid의 축합은 평면의 B_3O_3 링을 가진 boronate anhydride를 생산한다. COF의 구조는 그림 b에서 보여 지듯이 2차원의 staggered structure을 형성하며 표면적 711 m^2/g에 기공의 크기는 0.7 nm이다[2].

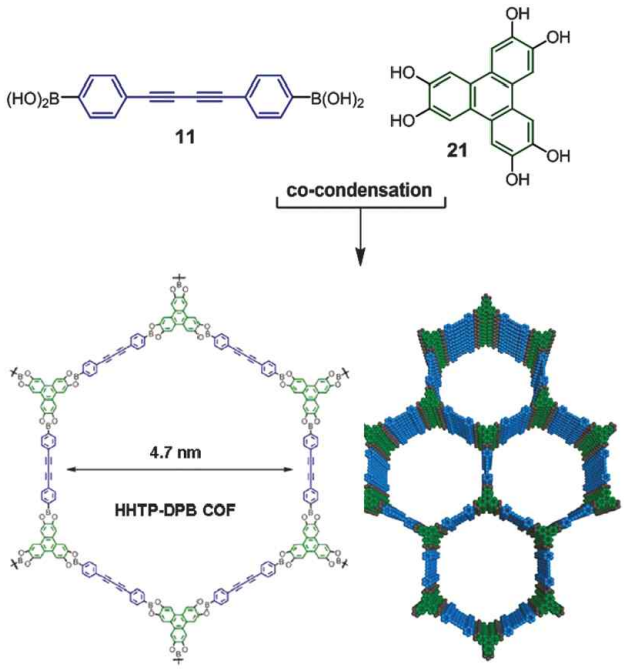


또한, 3차원 붕소 포함 COF가 사면체 구조의 building unit를 이용하여 합성되었고 매우 큰 표면적을 가졌다. 아래 그림은 사면체 tetra(4-dihydroxyborylphenyl)silane으로부터 자기 축합을 통하여 표면적이 4210 m^2/g으로 2차원 COF-1 (711 m^2/g)보다 매우 큰 3차원의 COF-103이 형성되는 과정을 보여준다[3].



또 다른 붕소를 포함한 COF들을 합성하는 방법은 두 개 또는 그 이상의 building unit들의 co-condensation을 이용하는 것이다 이 전략의 장점은 붕소산과 다이올들 사이의 매우 다양한 조합을 만들 수 있어 여러 가지 물성과 기능화(functionality)를 가진 COF의 합성이 가능하다는 것이다.

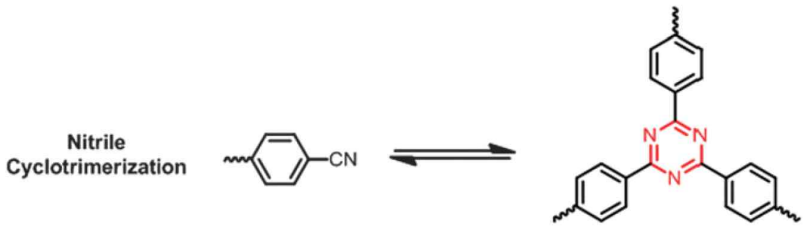
아래 그림은 mesitylene:dioxane = 1:1 용매에서 4,4'-diphenylbutadiynebis(boronic acid; DPB)와 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene; HHTP)의 축합 반응을 통하여 합성된 HHTP-DPB COF의 합성 과정의 개략도이다[4]. 합성된 COF는 기공 크기가 4.7 nm이고 2차원의 staggered structure 구조였다.



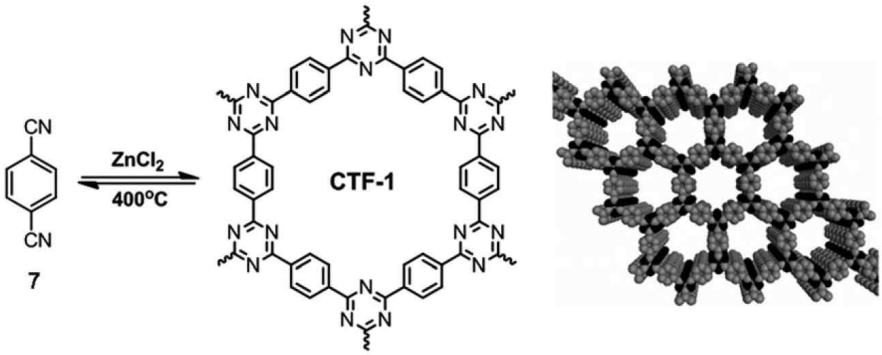
일반적으로 붕소를 포함한 COF들은 낮은 밀도와 매우 높은 BET 표면적이라는 장점을 갖고 있다. 특히, 3차원 붕소 포함 COF들은 보고된 다공성 물질들 중에서도 가장 낮은 밀도를 갖는다. 또한, 매우 뛰어난 열적 안정성(450~600℃)을 갖는 물질들도 있다. 이러한 특성들과 다양한 종류의 building unit들을 이용한 합성들은 붕소 포함 COF의 더 실제적인 응용 가능성을 보여준다. 하지만, 붕소 포함 COF들 대부분이 습기와 물에 안정하지 못한 경우가 많다. 이런 특성은 응용 가능성을 어느 정도 제한할 것으로 사료된다.

2. Triazine-based COFs (CTFs)

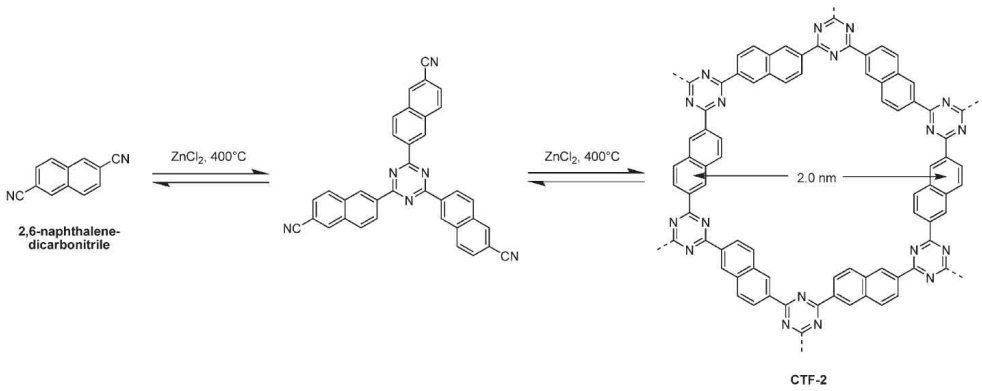
Thomas와 동료들은 화학적·열적으로 안정성이 뛰어나며 큰 결정성 구조를 갖는 covalent triazine-based framework(CTF)를 400℃, molten $ZnCl_2$ 용매 하에서 다음 그림과 같이 nitrile building unit의 cyclotrimerisation을 이용하여 합성하였다[5].



최초로 합성된 CTF-1은 아래 그림처럼 1,4-dicynobenzene monomer을 이용하여 제조한 것으로 BET 표면적이 791 m^2/g이고 기공 크기가 1.2 nm였다. PXRD 패턴으로부터 육각형의 2차원 구조임을 확인할 수 있었다. 흥미로운 것은 $ZnCl_2$:monomer의 비율이 10:1처럼 높은 경우에는 비결정성 고분자가 형성되지만 표면적은 1123 m^2/g으로 더 증가하였다.



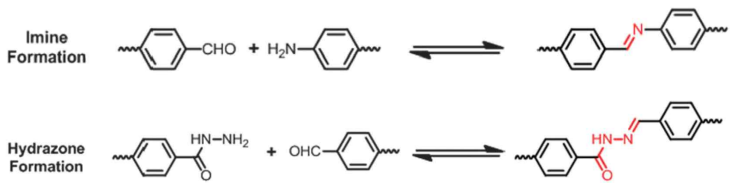
같은 연구 그룹에서 2,6-naphthalene-dicarbonitrile을 이용하여 비슷한 조건에서 CTF-2를 합성하는 과정을 묘사한 것이 아래 그림이다[6]. 기공 크기 2.0 nm이며 높은 결정성을 나타내기는 하지만 표면적이 90 m^2/g 밖에 되지 않았다. 또한, $ZnCl_2$의 비율이 증가할수록 표면적이 증가하는 현상은 위의 결과와 동일하게 나타났다.



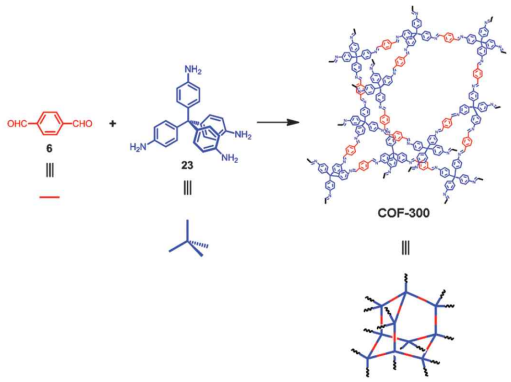
붕소가 포함된 COF와 비교하면 CTF는 우수한 열적·화학적 안정성에도 불구하고 종종 낮은 결정성을 가진다. 하지만 매우 많은 양의 질소 원자를 포함하고 있기 때문에 촉매 담체로써의 잠재적 응용성을 가진다 할 수 있다.

3. Imine-based COFs

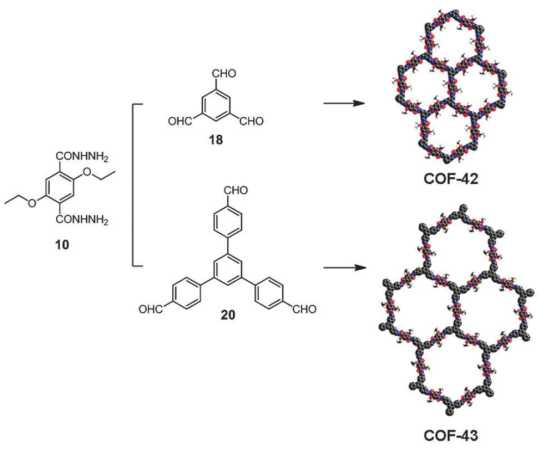
세 번째 그룹은 imine-based COF로 지금까지 합성된 COF들을 -C=N- 공유결합 형성하는 방법에 따라 아래 그림과 같이 두 가지 카테고리로 구분할 수 있다. 첫째는 알데하이드와 아민 사이의 축합반응을 통해 형성된 "Schiff base" type이고 두 번째는 알데하이드와 hydrazide 사이에 형성된 hydrazone-linked type이다.



첫 번째 반응을 이용하여 최초로 imine-based COF를 합성한 결과가 아래그림이다[7]. Terephthaldehyde와 tetra-(4-anilyl)methane의 탈수 반응을 이용하여 성공적으로 3차원의 COF-300을 합성하였다. BET 표면적이 1360 m^2/g 으로 매우 크고 평균 기공크기는 7.8 Å 이었으며 구조는 3차원의 다이아몬드 구조와 비슷했다.



두 번째 반응을 이용하여 2,5-diethoxyterephthalohydrazide와 1,3,5-triformylbenzene 또는 1,3,5-tris(4-formylphenyl)benzene 사이의 탈수 반응에 의해서 COF-42와 COF-43이 성공적으로 합성되었다[8]. 두 COF 구조는 2차원 eclisped layered 구조였고 BET 표면적은 각각 710, 620 m^2/g 이었으며 기공크기는 2.8, 3.5 nm였다.



Hydrazone 안에 풍부한 수소결합의 존재는 eclisped structure 형성에 유리하며 우수한 화학적·열적 안정성을 보인다.

Imine-based COF의 장점은 붕소 포함한 COF에 필적할 수 있는 결정성을 가지고 있으며 구조적 규칙성은 CTF 보다 우수하다는 것이다. 또한, 대부분의 유기 용매에서 안정하며 물에도 강하다. 게다가 골격에 존재하는 질소 원자들이 금속이온들과 배위결합을 할 수 있어 이를 이용하면 촉매를 비롯하여 다양한 응용 가능성을 제공해 주는 구조라 할 수 있다.

다음에는 COF들이 실제로 응용되고 있는 분야에 대하여 알아보도록 하자.

References

[1] S.-Y. Ding and W. Wang, "Covalent Organic Frameworks (COFs): from Desigh 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] H. M. El-Kaderi, J. R. Hunt, J. L. Mendoza-Cortes, A. P. Cote, R. E. Taylor, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "Designed Synthesis of 3D Covalent Organic Frameworks," *Science*, 316, 268, 2007.

[4] E. L. Spitler, B. T. Koo, J. L. Novotney, J. W. Colson, F. J. Uribe-Romo, G. D. Gutierrez, P. Clancy, and W. R. Dichtel, "A 2D Covalent Organic Framework with 4.7-nm Pores and Insight into Its Interlayer Stacking," *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 19416, 2011.

[5] P. Kuhn, M. Antonietti, and A. Thomas, "Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis," *Angew. Chem., Int. Ed.,* 47, 3450, 2008.

[6] M. J. Bojdys, J. Jeromenok, A. Thomas, and M. Antonietti, "Rational Extension of the Family of Layered, Covalent, Triazine-Based Frameworks with Regular Porosity," *Adv. Mater.*, 22, 2202, 2010.

[7] F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klock, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, "A Crystalline Imine-Linked 3-D Porous Covalent Organic Framework," *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 4570, 2009.

[8] F. J. Uribe-Romo, C. J. Doonan, H. Furukawa, K. Oisaki, and O. M. Yaghi, "Crystalline Covalent Organic Frameworks with Hydrazone Linkages," *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 11478, 2011.