

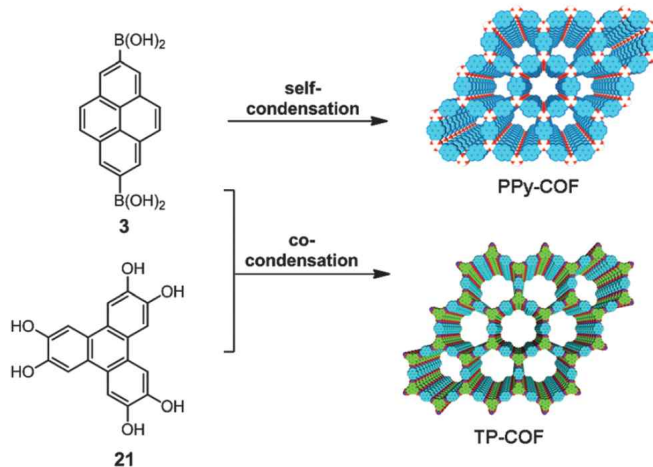
COF(covalent organic frameworks)의 최신 연구동향 7

Applications of COFs

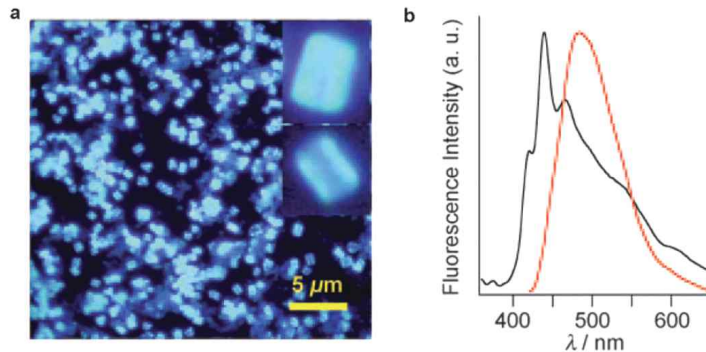
이번 연구 동향에서는 다양하게 합성된 COF 물질들이 광전자와 촉매로 응용된 사례들을 살펴보자.

1. Photoelectric applications

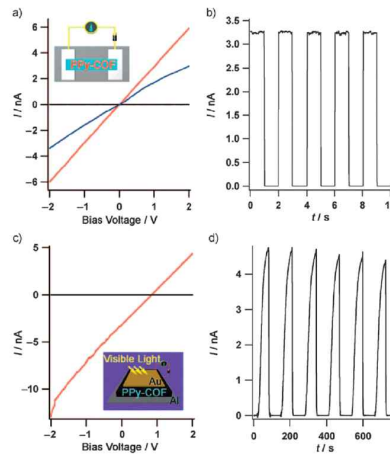
COF 구조에 광전자 특성을 갖는 그룹들(pyrene, phthalocyanine, porphyrin 등)이 도입되면 독특한 광학 및 전기적 성질을 갖게 된다. Jiang 그룹은 광전자 응용을 위해서 pyrene으로 기능화 된 COF를 합성하는데 성공하였다[1,2]. 아래 그림에서 알 수 있듯이 PPy-COF는 pyrene-2,7-diboronic acid(PDBA, 3)의 자기 축합 반응에 의해서 제조되었고 TP-COF는 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene(HHTP, 21)와 PDBA 3의 축합 반응에 의해 합성되었다.



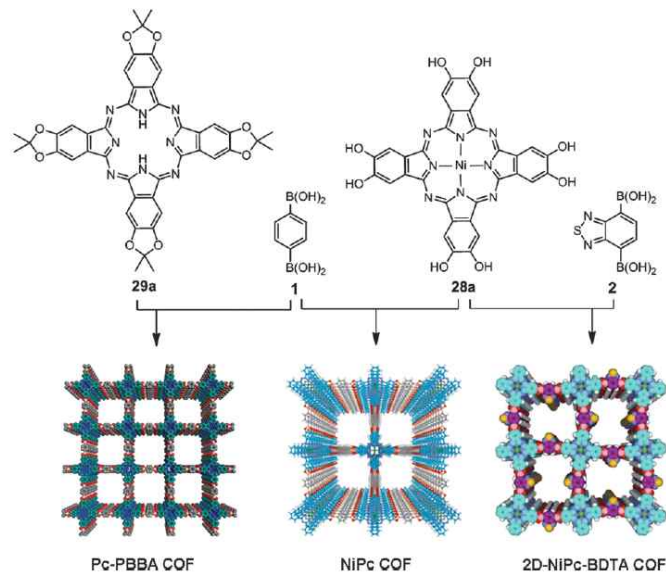
PPy-COF와 TP-COF는 2차원 eclipsed structure를 가지고 BET 표면적은 각각 868 m^2/g 과 932 m^2/g 였다. TP-COF는 triphenylene과 pyrene의 eclipsed 배열 때문에 p형 반도체 특성을 나타냈다. PPy-COF는 PDBA 고체와 비교했을 때 COF 안에 polypyrene 배열을 갖고 있기 때문에 상당한 형광 시프트가 일어났다(아래 그림).



아래 그림은 PPy-COF가 전도성을 띄며 빛 조사에 빠르게 응답하는 광전도성을 띄는 것을 보여준다. 그림 a에서 검은색은 PPy-COF가 없는 상태, 파란색은 PPy-COF가 연결된 상태, 빨간색은 I-doped PPy-COF의 결과이다. 그림 b는 bias 전압 2V on-off에서 전류 데이터이다. 그림 c는 Al/PPy-COF/Au 전극의 I-V 특성을 보여준다. 검은색은 빛을 조사하지 않은 때 빨간색은 가시광선을 조사했을 때의 결과다. 그림 d는 빛 조사 on-off에 따른 빠른 광전류 응답 특성을 보여준다.

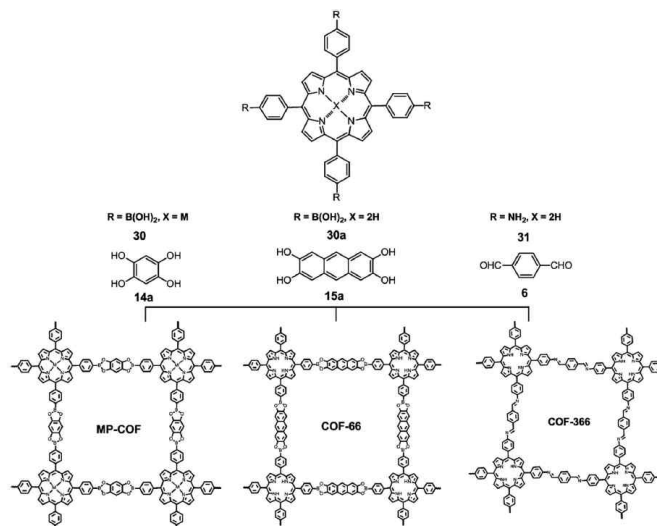


Phthalocyanine은 가시광선을 강하게 흡수할 수 있는 능력이 있는 물질이다. Spitler와 Dichtel은 Lewis 산 촉매 프로토콜을 이용하여 phthalocyanine tetra(acetonide) 29a와 diboronic acid 1로부터 metal-free phthalocyanine 그룹을 포함한 2D COF (Pc-PBBA-COF)를 합성하였다[3]. (2,3,9,10,16,17,23,24-octahydroxyphthalocyaninato) nickel(II) 28a와 diboronic acid 1 또는 benzothiadiazole diboronic acid (BTDADA, 2)를 이용하여 Jiang과 그 동료들은 boronate esterification 반응을 통해 nickel phthalocyanine-based COFs (NiPc COF와 2D-NiPc-BTDA COF)를 합성하였다[4,5].



Pc-PBBA-COF, NiPc COF와 2D-NiPc-BTDA COF는 모두 eclipsed structure를 가지며 BET 표면적은 각각 469, 624, 877 m²/g고 평균 기공 크기는 2.1, 1.9, 2.2 nm다. Pc-PBBA-COF는 phthalocyanine tetra(acetonide) powder와 비교하여 흡수 파장이 파란색 쪽으로 이동한다. 한편, NiPc COF는 phthalocyanine기가 eclipsed stacking 되어 있기 때문에 가시광선과 근적외선 영역에서 증가된 집광(light-harvesting) 능력을 보이고 높은 광전도도와 가시광선과 근적외선 광자에 매우 큰 선택도를 갖는다. NiPc COF는 p형 반도체 특성을 나타내고 2D-NiPc-BTDA COF는 전자가 부족한 benzothiadiazolen이 결합되어 있기 때문에 n형 반도체 특성을 나타내며 근적외선 광자에 높은 선택도를 보인다. NiPc COF와 2D-NiPc-BTDA COF에서 볼 수 있듯이 연결 분자들을 변화시킴으로써 metallophthalocyanine 기의 전자 분포를 극적으로 변화시켜 바꿀 수 있다(p형 반도체 → n형 반도체). 이런 특성은 phthalocyanine-base COF가 전자 소재로 응용될 수 있음을 보여준다.

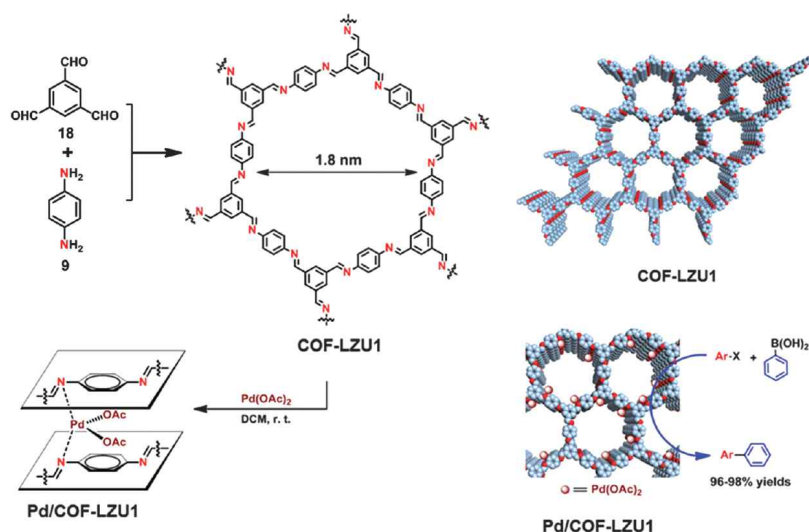
Porphyrin은 18개 전자 π 시스템을 가진 평면의 대환식(macrocyclic) 복합체로 MOF나 공중합 나노다공성 고분자와 같은 다공성 물질의 합성에 적용되어 왔다. Jiang과 그 동료들은 zinc(II)5,10,15,20-tetrakis(4-(dihydroxyboryl)phenyl) porphyrin 30b와 1,2,4,5-tetra-hydroxybenzene 14a의 boronate esterification 반응을 이용하여 최초로 porphyrin-based COF (ZnP-COF)를 제조하였다[6]. ZnP-COF는 정방정계(tetragonal) 2D eclipsed 구조를 가지며 BET 표면적은 1742 m²/g이고 평균 기공 크기는 2.5 nm다. ZnP-COF와 다른 두 개의 porphyrinbased COFs (H₂-COF와 CuP-COF)의 광전기 특성이 보고되었다[7]. H₂-COF는 metalfree porphyrin macrocycles이기 때문에 홀 이동을 나타낸다. ZnP-COF와 CuP-COF는 다른 전자밀도를 갖고 있는 metal-porphyrin macrocycles에서 metal-on-metal 채널들을 형성하기 때문에 각각 2극성의 고율(high-rate ambipolar)과 전자 전도를 나타낸다. 높은 대전 운반체 이동도를 갖는 2개의 2D 비금속 COF (COF-366 and COF-66)이 Yaghi 그룹에 의해 합성되었다[8].



COF-366은 tetra(p-amino-phenyl)porphyrin 31과 terephthalaldehyde 6 사이의 imine 결합 형성에 의해 합성되었다. COF-66은 tetra(p-boronic acid-phenyl)porphyrin 30a과 2,3,4,5-tetrahydroxy anthracene 15a의 boronic esterification 반응에 의해 제조되었다. COF-366와 COF-66은 높은 이동도를 갖는 홀 전도성을 보여준다. 이런 광전자 COF들의 독특한 물성들은 광전자·광전소자로서 응용에 중요한 전진이라 할 수 있다.

2. Catalysis

수십 년 동안 불균일 촉매로서 표면적인 매우 큰 다공성 물질들이 사용되어 왔다. 예를 들어 무기 zeolite는 석유화학 산업과 정제에서 튼튼한 촉매로 폭넓게 적용되어 왔다. 최근 하이브리드 결정성 MOF를 촉매로 이용하려는 결과들도 보고되었다. 한편, 다공성이면서 강한 공유 결합으로 형성된 COF 물질들은 효율적이고 강한 (robust) 촉매로서 이용될 수 있을 것으로 생각되어 왔는데 이를 위해서는 강한 촉매 활성점(active sites)을 가져야 하며 대부분의 유기 용매를 포함하여 물과 열처리에도 매우 높은 안정성을 가져야만 한다. 최근에 Wang과 그 동료들은 COF 물질이 실제 반응에서 촉매로 사용될 수 있음을 보고하였다[9]. 1,3,5-Triformylbenzene 18와 1,4-diaminobenzene 9을 이용하여 기공 크기가 1.8 nm인 imine-linked COF 물질 (COF-LZU1)이 아래 그림처럼 제조되었다.



COF-LZU1은 2D eclipsed layered-sheet 구조를 갖고 있으며 sheet 사이에 존재하는 질소 원자들 간의 거리가 약 3.7 Å이다. 이 거리는 질소들과 다양한 금속 이온들이 강한 배위결합을 형성하기에 적당하다. COF-LZU1를 상온에서 Pd(OAc)₂와 간단하게 반응시켜 Pd(II)-coordinated COF-LZU1 (Pd/COF-LZU1)를 제조하였다. Pd이 배위결합해도 구조가 유지됨을 PXRD, solid-state NMR, XPS 분석 등을 이용하여 확인하였

다. Pd/COF-LZU1을 이용하여 Suzuki-Miyaura coupling reaction에서 촉매 활성을 측정 한 결과가 다음의 표에 정리되어 있다.

Pd/COF-LZU1는 넓은 범위의 반응물과 생성물의 우수한 수율(96–98%)로 뛰어난 촉매 활성을 보여주었고 실제 촉매 응용에서 중요한 높은 안정성과 촉매의 쉬운 재순환성(recyclability)을 나타내었다. Pd(II)-containing MOF와 비교했을 때, Pd/COF-LZU1는 사용되는 촉매 양이 적으면서도 짧은 반응시간과 더 높은 수율을 나타냈다. 이러한 촉매로서의 우수함은 2D eclipsed layered-sheet 구조가 촉매 사이트 결합을 위한 강한 scaffold 역할을 하면서 1.8 nm 기공을 갖는 규칙적인 채널이 존재함으로써 활성 사이트에 쉽게 접근가능하면서도 생산물이 빠르게 확산할 수 있기 때문으로 사료된다. COF 물질을 이용한 촉매로서의 응용에 대한 연구가 아직까지 부족함에도 불구하고 여러 가지 building block들을 이용한 다양한 디자인 전략을 수립하여 많은 반응들에 대한 촉매 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이 촉매 분야에서의 계속된 진보는 실제 산업 현장에서 적용되는 날이 곧 올 것이라 확신한다.

Table 3 Catalytic activity of Pd/COF-LZU1 in the Suzuki-Miyaura coupling reaction⁶⁶

Entry ^a	R	X	Time (h)	Yield ^b (%)
1		I	3	96
2		I	2	97
3		Br	3	97
4		Br	3	97
5		Br	3	97
6		Br	2.5	98
7		Br	2.5	97
8		Br	4	96

^a Reaction conditions: aryl halide (1.0 mmol), phenylboronic acid (1.5 mmol), K₂CO₃ (2.0 mmol), and Pd/COF-LZU1 (0.5 mol%), 4 mL of *p*-xylene, 150 °C. ^b Isolated yield.

References

- [1] S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, and D. Jiang, "A Belt-Shaped, Blue Luminescent, and Semiconducting Covalent Organic Framework," *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, 8826, 2008.
- [2] S. Wan, J. Guo, J. Kim, H. Ihee, and D. Jiang, "A Photoconductive Covalent Organic Framework: Self-Condensed Arene Cubes Composed of Eclipsed 2D Polypyrene Sheets for Photocurrent Generation," *Angew. Chem., Int. Ed.*, 48, 5439, 2009.
- [3] E. L. Spitler and W. R. Dichtel, "Lewis acid-catalysed formation of two-dimensional phthalocyanine covalent organic frameworks," *Nat. Chem.*, 2, 672, 2010.
- [4] X. Ding, J. Guo, X. Feng, Y. Honsho, J. Guo, S. Seki, P. Maitarad, A. Saeki, S. Nagase, and D. Jiang, "Synthesis of Metallophthalocyanine Covalent Organic Frameworks That Exhibit High Carrier Mobility and Photoconductivity," *Angew. Chem., Int. Ed.*, 50, 1289, 2011.
- [5] X. Ding, L. Chen, Y. Honsho, X. Feng, O. Saenpawang, J. Guo, A. Saeki, S. Seki, S. Irle, S. Nagase, V. Parasuk, and D. Jiang, "An n-Channel Two-Dimensional Covalent Organic Framework," *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 14510, 2011.
- [6] X. Feng, L. Chen, Y. Dong, and D. Jiang, "Porphyrin-based two-dimensional covalent organic frameworks: synchronized synthetic control of macroscopic structures and pore parameters," *Chem. Commun.*, 47, 1979, 2011.
- [7] X. Feng, L. Liu, Y. Honsho, A. Saeki, S. Seki, S. Irle, Y. Dong, A. Nagai, and D. Jiang, "High-Rate Charge-Carrier Transport in Porphyrin Covalent Organic Frameworks: Switching from Hole to Electron to Ambipolar Conduction," *Angew. Chem., Int. Ed.*, 51, 2618, 2012.
- [8] S. Wan, F. Gandara, A. Asano, H. Furukawa, A. Saeki, S. K. Dey, L. Liao, M. W. Ambrogio, Y. Y. Botros, X. Duan, S. Seki, J. F. Stoddart, and O. M. Yaghi, "Covalent Organic Frameworks with High Charge Carrier Mobility," *Chem. Mater.*, 23, 4094, 2011.
- [9] S.-Y. Ding, J. Gao, Q. Wang, Y. Zhang, W.-G. Song, C.-Y. Su, and W. Wang, "Construction of Covalent Organic Framework for Catalysis: Pd/COF-LZU1 in Suzuki-Miyaura Coupling Reaction," *J. Am. Chem. Soc.*, 133, 19816, 2011.