

COF(covalent organic frameworks)의 최신 연구동향 8

Conclusions and perspectives

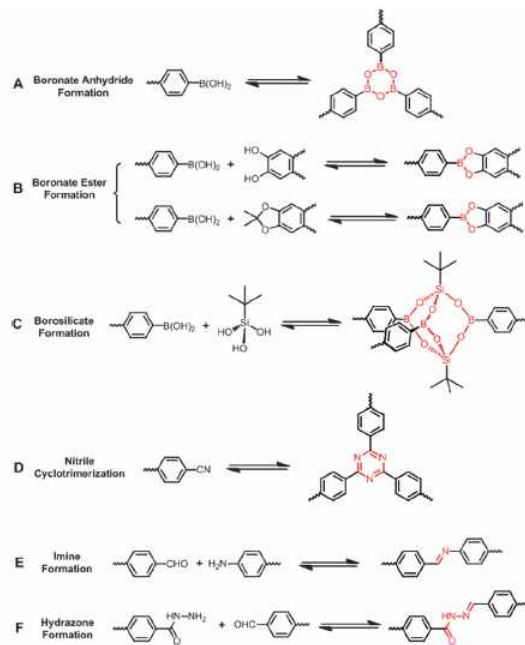
Yaghi와 그의 동료들이 2005년에 최초로 covalent organic framework(COF)를 보고한 이후에 다양한 COF 물질들이 합성되었고 COF는 zeolite, MOF(metal organic frameworks)와 함께 결정 다공성 물질의 새로운 형태를 대표하게 되었다. 본 연구 동향에서는 COF의 특성을 정리해 보고 앞으로 COF 앞으로 전망에 대하여 살펴보자. COF를 다른 다공성 고체들 (무기 zeolite, hybrid MOF)과 비교했을 때의 장점은 다음과 같다. 낮은 밀도, 큰 표면적, 조절 가능한 물성들과 용이한 기능화이다. 이는 가벼운 원소들(C, Si, O, B, N)로 구성된 유기 building units의 다양한 공유결합에 의해서 COF가 형성되기 때문이다. 규칙적인 기공 구조들과 함께 이러한 장점들은 여러 가지 가스들(CO₂, CH₄, H₂, NH₃)의 저장, 반도체 및 광전도 분야, 촉매반응 등과 같은 실제 적용에서 우수한 잠재력을 가지게 만든다[1-4].

현재까지 COF 합성에서 가장 큰 도전은 높은 주기성이 높으면서 강한 프레임워크 가진 기능성의 COF 물질의 제조이다. 합성된 COF 물질들은 부분적인 결정성 때문에 타당한 PXRD 패턴 구조를 보여준다 할 수 있다. 하지만 전체 구조의 규칙성은 대부분의 경우에 아직까지 미진한 편이다. 사실 실험에서 측정한 기공 분포와 표면적은 종종 이론적으로 예측한 값과 다른 경우가 있다. 이것의 주요 원인은 가역반응의 열역학·동역학 물성을 조절하여 전체적으로 높은 주기성을 갖는 공유결합으로 형성된 COF의 완벽한 형성은 어렵기 때문이다. 게다가 지금까지 합성된 대부분의 COF 구조는 2차원 결정성 물질들이다. 이러한 2차원 구조 층 사이의 비공유 π - π 결합 같은 상대적으로 약한 결합들을 이용하여 높은 주기성과 다공성 구조를 형성할 수 있다. 즉, 3차원 구조의 형성을 위한 노력들이 더 필요한 것이다.

여기서 지금까지 살펴본 COF 내용들을 정리해 보자.

Basic concern: covalent bond formation of building units

COF는 강한 공유결합에 의하여 순수한 유기물 그룹들이 연결되어 형성된 결정성 다공성 물질로 “organic zeolites” 라고도 불린다. 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 의한 자기 조절에 의하여 building units들이 조립된다. 하지만, COF의 경우에는 강한 공유결합에 의하여 구조적 규칙성이 형성되므로 조절하기가 어렵다. 지금까지 결정성 COF 구조는 가역반응의 경우에만 성공적으로 형성되는 것으로 알려져 있다. 아래 그림은 COF를 성공적으로 합성한 반응들을 6가지로 정리한 것이다.



Design principles

MOF와 비슷하게 COF의 합성도 Yaghi가 개발한 reticular chemistry(복잡하게 얽혀 있는 화학)의 원리들을 통하여 디자인될 수 있다. MOF와 COF 모두에서 디자인을 위한 기본적인 관심사항은 porosity(다공성)과 structural regularity(구조적 규칙성) 및 functionality(기능화)에 있다. 다른 다공성 유기 고분자처럼 COF를 만들기 위한 첫 번째 관심 사항은 다공성이다. 공유결합을 이용하여 2D, 3D 구조체를 형성하기 때문에 대부분의 COF는 다공성을 갖게 된다. 둘째로 structural regularity(구조적 규칙성)에 대한 것으로 다공성을 가진다는 것이 COF 합성에서 결정성을 보증하는 것은 아니다. 즉, 다공성의 비결정성 COF 물질이 합성되는 경우도 흔하다. 실제로 대부분의 다공성 유기 고분자들은 강한 공유결합 형성에 의해 규칙적이지 않은 물질들을 생산한다. 따라서 COF 합성을 위한 디자인에서 structural regularity(구조적 규칙성)의 조절은 매우 중요한 이슈이다. 규칙적인 기공 구조를 갖는 COF를 합성하기 위해서는 단단한 building units와 합성 반응의 조심스러운 선택이 매우 중요하다. 마지막으로 functionality(기능화)란 특정 응용분야에 적용할 수 있는 COF를 만들기 위해 기능을 도입하는 것이다. 가장 많이 사용되는 것은 합성 후 기능기 도입 전략으로 COF를 합성한 후에 연속적인 화학적 개질 등을 통하여 COF network에 기능기를 도입할 수 있다.

Synthetic methods of COFs

2005년에 Yaghi와 동료 연구자들은 solvothermal method를 이용하여 최초로 COF 합성에 성공하였다. 그 이후에 많은 연구자들이 다른 방법을 이용하여 COF를 합성

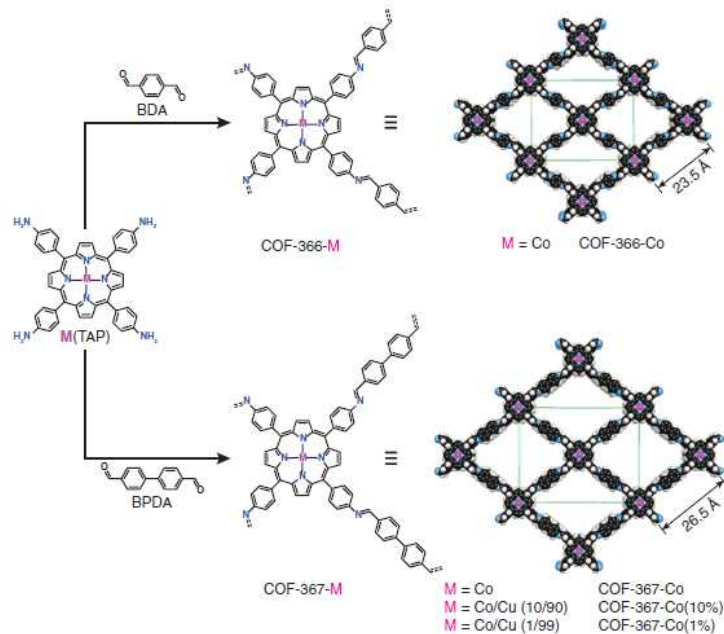
하기 위하여 노력하였고, 이를 몇 가지로 정리하면 solvothermal, ionothermal, microwave 방법이다. 또한, 금속 표면에 building unit를 승화시켜 금속표면에 COF를 성장시킨 방법도 보고되었다.

디자인된 합성법에 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. Yaghi와 그 동료들이 최초로 COF를 합성한 이후에 지금까지 제조된 대부분의 COF 구조들은 boronate ester 또는 boronate anhydride 형성을 통한 붕소가 포함된 것이다. Thomas와 동료들은 화학적·열적으로 안정성이 뛰어나며 큰 결정성 구조를 갖는 covalent triazine-based framework(CTF)를 400°C, molten ZnCl₂ 용매 하에서 nitrile building unit의 cyclotrimerisation을 이용하여 합성하였다. 세 번째 그룹은 imine-based COF로 지금까지 합성된 COF들을 -C=N- 공유결합 형성하는 방법에 따라 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.

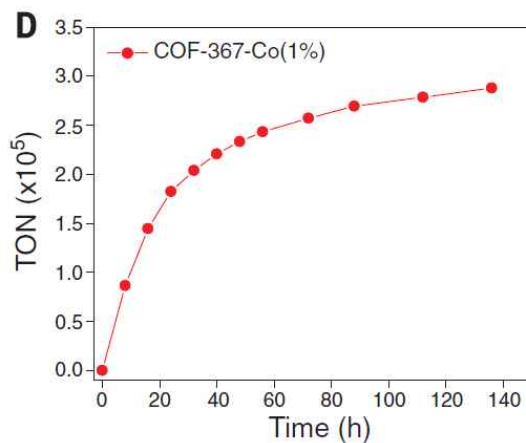
Applications of COFs

앞에서 언급했던 디자인 원칙들에 기초하여 다양한 기능을 가진 여러 가지 COF 물질들이 제조되었다. 화학적·물리적 물성을 조절할 수 있는 COF 물질들은 더 많은 응용성(가스 저장, 광전기, 촉매 등)을 가진 새로운 후보 물질이라 할 수 있다 COF는 다양한 building block들을 이용하여 여러 가지 가스들(CO₂, CH₄, H₂, NH₃)의 저장, 반도체 및 광전도 분야, 촉매반응 등에 응용될 수 있음을 이전 연구동향에서 살펴보았다. 마무리하기 전에 최근에 보고된 고부가가치 제품에 이용할 수 있는 COF 대하여 살펴보자.

이산화탄소(carbon dioxide)를 일산화탄소(carbon monoxide)와 다른 고부가가치의 탄소 제품으로 전환하는 것에 사용할 수 있는 COF 구조체가 합성되었다[5]. 금속이 결합된(코발트 또는 코발트/구리) 고리 형태의 유기 분자인 porphyrin 구조체에 이민 결합(imine bond)을 이용하여 COF를 제조하였다. Porphyrin은 이산화탄소에 전자를 이동시키는데 특히 능숙한 전기 전도체이다. 다음 그림과 같이 COF-366-Co이 5,10,15,20-tetrakis(4-aminophenyl)porphinato]cobalt [Co(TAP)]과 1,4-benzene-dicarboxaldehyde(BDA)과 사이의 imine 축합 반응에 의하여 제조되었다. 이것의 BET 표면적은 1360 m²/g이었다.



COF-367-Co은 Co(TAP)과 biphenyl-4,4' -dicarboxaldehyde (BPDA)를 이용하여 제조하였으며 Co뿐만 아니라 Cu도 함께 도입하여 촉매 활성을 측정하였다. 이와 같은 porphyrin COF는 물에서 안정적이기 때문에, 물 환원 반응에 대하여 높은 선택성을 가지고 수용성 전해질에서 운영될 수 있다. Porphyrin COF는 매우 높은 촉매 활성을 나타냈다. 90%의 높은 패러데이 효율을 나타내었고 COF-367-Co(1%)가 과전위 -0.55 V 및 pH 7에서 초기 회전 주파수 9400 h^{-1} 을 가지고 한 개의 porphyrin COF가 290,000의 회전수(turnover number, TON)를 보여주었다(아래 그림 참조). 이는 초당 290,000개의 이산화탄소를 일산화탄소로 환원할 수 있는 것을 의미한다.



이러한 결과는 분자성 코발트 porphyrin 촉매의 촉매 활성보다 26배 증가한 것으로 porphyrin COF가 매우 효율적인 촉매로 사용될 수 있음을 보여준다.

이 연구는 COF의 견고한 결정 특성에 촉매(다양한 금속 종)를 선택하여 제조함으로써 분자 제어를 할 수 있음을 보여준다. 이전까지는 대부분의 다공성 재료는 탄소 포획 및 격리에만 주로 사용되어 왔지만, 이산화탄소 촉매 작용에 사용될 수 있다는 것을 보여 줌으로써 COF의 응용 범위가 확장되었음을 보여주었다.

지금까지 살펴본 것과 같이 COF에 대한 다양한 디자인, 제조법, 특성 분석, 응용에 대한 연구들이 활발하게 진행되고 있으며 궁극적으로는 실제 산업에 사용 가능한 “유기 제올라이트(organic zeolite)” 가 될 수 있을 것으로 생각한다.

References

- [1] S.-Y. Ding and W. Wang, “Covalent Organic Frameworks (COFs): from Design to Applications,” *Chem. Soc. Rev.*, 42, 548, 2013.
- [2] X. Feng, X. Ding, and D. Jiang, “Covalent Organic Frameworks,” *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6010, 2012.
- [3] P. J. Waller, F. Candara, and O. M. Yaghi, “Chemistry of Covalent Organic Frameworks,” *Acc. Chem. Res.*, 48, 3053, 2015.
- [4] M. Dogru and T. Bein, “On the road towards electroactive covalent organic frameworks,” *Chem. Commun.*, 50, 5531, 2014.
- [5] S. Lin, C. S. Diercks, Y.-B. Zhang, N. Kornienko, E. M. Nichols, Y. Zhao, A. R. Paris, D. Kim, P. Yang, O. M. Yaghi, and C. J. Chang, “Covalent organic frameworks comprising cobalt porphyrins for catalytic CO₂ reduction in water,” *Science*, 349, 1208, 2015.