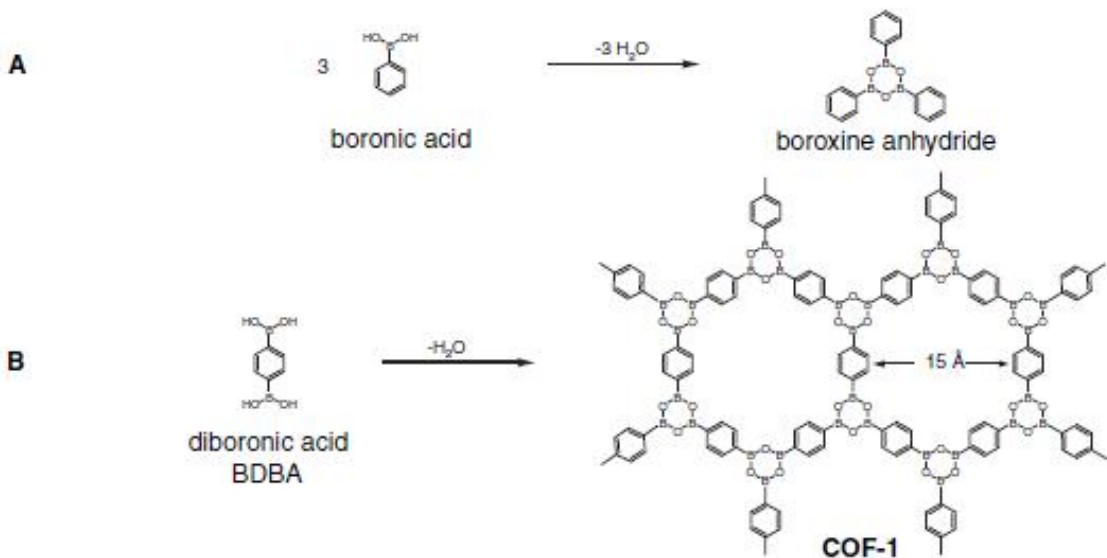


COF(covalent organic frameworks)의 최신 연구동향 1

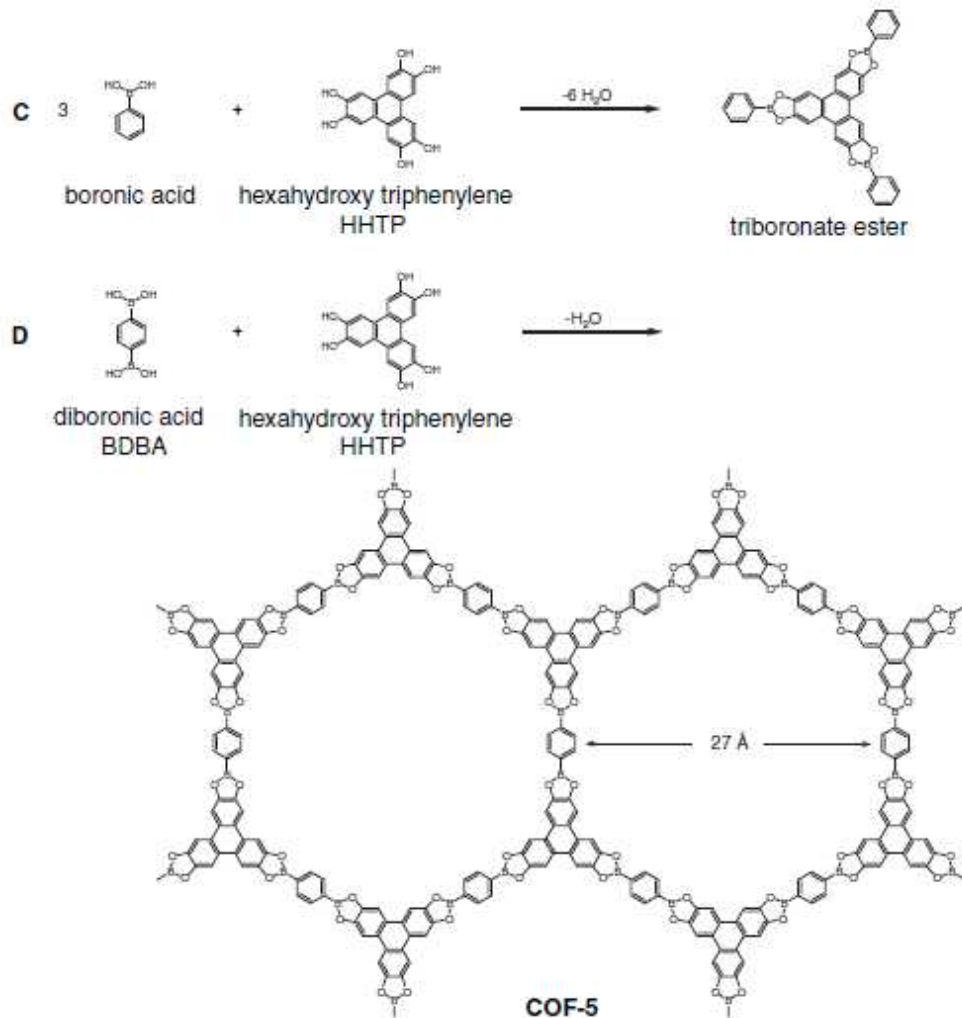
1. COF(covalent organic frameworks)

COF(covalent organic frameworks)는 큰 표면적을 갖는 다공성 고분자로서 공유 결합을 이용하여 pore의 크기를 정밀하게 조작함으로써 2D 및 3D의 구조체를 형성할 수 있는 새로운 물질이다[1,2]. 2005년 Yaghi 교수가 science에 최초로 보고한 이후에 최근 10여 년간 매우 활발한 연구가 진행되고 있다[3]. COF는 다양한 building block들을 이용하여 여러 가지 가스들(CO_2 , CH_4 , H_2 , NH_3)의 저장, 반도체 및 광전도 분야, 촉매반응 등에 응용될 수 있다[1,4]. 최신 연구 동향을 살펴보기 전에 위에서 언급한 Yaghi 교수가 최초로 합성한 COF 물질들에 대해서 살펴보도록 하자.

COF-1 [$(\text{C}_3\text{H}_2\text{BO})_6 \cdot (\text{C}_9\text{H}_{12})_1$]와 COF-5 ($\text{C}_9\text{H}_4\text{BO}_2$)라 불리는 두 종류의 COF 물질이 간단한 “one-pot” 방법을 이용하여 매우 높은 수율로 합성되었다. COF-1의 합성은 세분자의 붕산이 물 분자가 제거되면서 평면의 6개 원자로 구성된 보록신(B_3O_3)으로 변화될 때의 탈수 반응에 기초하고 있다(아래 그림 A). 이 지식을 그림 B와 같이 1,4-benzenediboronic acid (BDDBA)에 확장하면 탈수 반응에 의하여 한 겹의 육각형의 골격(framework)을 형성할 것으로 기대된다. 실제 COF-1은 mesitylene-dioxane 용액에서 120°C 에서 72시간 동안 가열하여 합성되었다. 이러한 조건하에서 BDDBA는 천천히 탈수작용이 진행된다. 아세톤으로 세척 후 얻어진 하얀 분말의 COF-1가 71%의 수율로 얻어졌다.

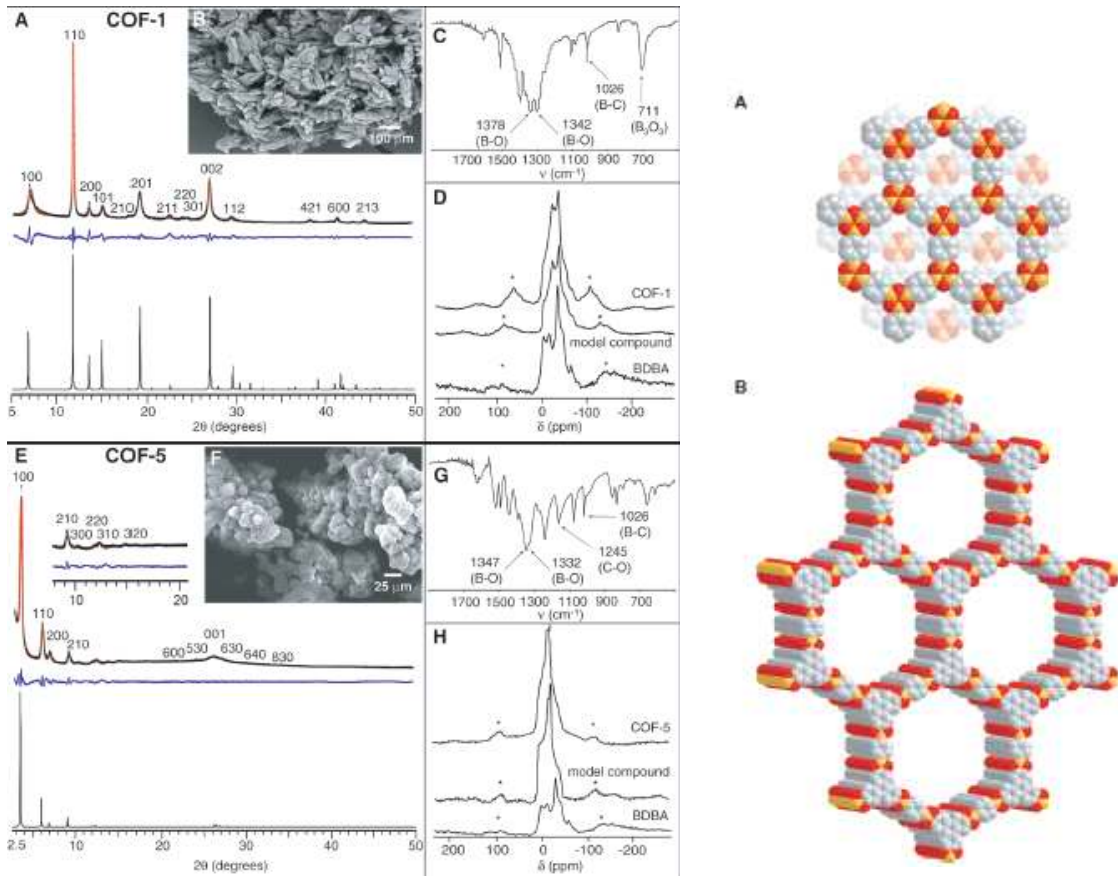


COF-5 합성의 기초는 phenylboronic acid와 2,3,6,7,10,11-hexahydroxytriphenylene (HHTP) 사이의 축합반응에 의한 5개의 원자로 구성된 BO_2C_2 고리를 갖는 triboronate ester의 합성이다(그림 C). 이 지식을 기반으로 COF-1와 비슷한 합성 조건에서 BDBA와 HHTP를 3:2(양론비)로 반응하면 73%의 수율로 COF-5를 합성할 수 있다(그림 D). 아세톤으로 세척 후에 회자주색(gray-purple) 고체를 얻을 수 있는데 이 색깔은 산화된 적은 양의 HHTP 때문이다.



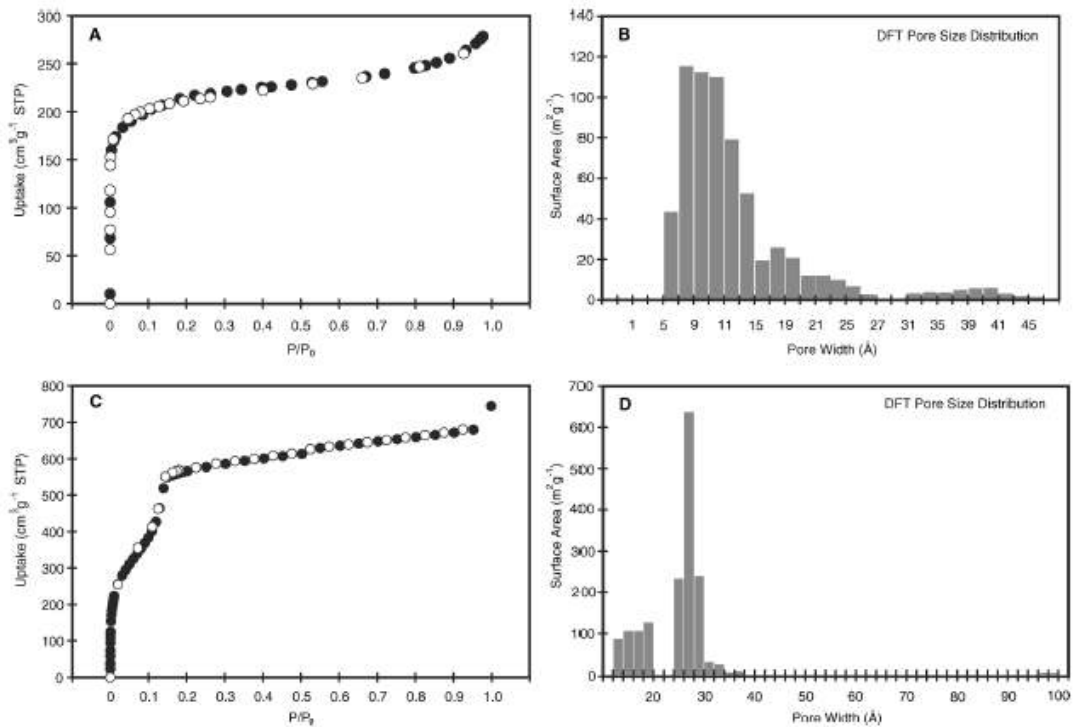
다음 왼쪽 그림은 합성이 잘 되었는지 COF-1과 COF-5를 여러 가지 기기들 [powder x-ray diffraction (PXRD), scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared (FTIR), ^{11}B solid-state nuclear magnetic resonance (NMR)]을 이용하여 분석한 결과이다. 그림 B와 F의 SEM 이미지는 생성된 COF-1과 COF-5가 단 한 가지의 결정모양을 가지고 있음을 보여준다. 또한 그림 C와 G의 FTIR 데이터는 시작 시료들(BDBA, HHTP)에 있던 OH 작용기가 거의 사라지고 boroxine과

boronate ester 고리가 잘 형성되었음을 B-O, B-C, B₃O₃, C-O 작용기의 피크들로부터 알 수 있다. 그림 D와 H의 NMR 데이터는 boroxine과 boronate ester model compound와 합성된 COF-1과 COF-5가 잘 일치함을 알 수 있다. 또한 그림 A와 E는 PXRD 결과로써 COF-1은 staggered layers를 갖는 결정성 고체임(오른쪽 그림 A)을 COF-5는 eclipsed layers의 다공성 고체임을 보여준다(오른쪽 그림 B). 탄소=회색, 붕소=오렌지, 산소=빨강.



COF-1과 COF-5의 구조적 안정성과 porosity를 질소 가스 흡착을 측정하여 결정하였다. 합성된 COF-1 시료를 150°C에서 12시간 동안 동적압력 10⁻⁵ torr에 두어 COF-1 안에 존재하는 모든 guests를 제거하였다. 77K 온도에서 0~1 bar 조건에서 isotherm을 측정하였다. COF-1은 압력 10⁻⁵~10⁻¹ 사이에서 급격한 증가를 볼 수 있는데 이는 마이크로포어를 갖는 물질의 전형적인 특성을 보여준다(아래 그림 A). Brunauer-Emmett-Teller (BET) 모델을 적용하였더니 표면적(S_{BET})이 711 m²/g이었고 포어 부피 (V_p)는 0.32 cm³/g (P/P₀ = 0.9)였다. 이러한 표면적은 흑연(10 m²/g), 점토(10~100 m²/g)보다 크며 가장 큰 다공성 물질인 제올라이트 및 다공성 탄소의 표면적에 필적한다. 높은 압력에서 증가가 감소하는 이유는 결정들 사이의 외부에 약간의 메조포어들이 존재하기 때문이다. de Boer 통계 두께 분석에 의하면 마이크

로 포어 587 m²/g (83%)와 메조 포어 711 m²/g (17%)의 공헌으로 표면적이 711 m²/g으로 계산되었다. 그림 B는 density functional theory (DFT) 모델로 계산한 포어 분석 그림이다. COF-5의 isotherm은 전형적인 메조포어 특성을 나타내며 두 가지 특성을 가진다(그림 C). 첫째는 0.11~0.15 bar에서 급격한 증가를 보이는데 이는 좁은 메조포어 분포 때문이다. DFT 계산에 의하면 포어 폭이 27Å가 많은 분포를 갖는다(그림 D). 둘째는 탈착 시에 히스테리시스 없이 있다는 것인데 이는 40Å 이하 폭을 갖는 육각형의 잘 정렬된 1D 메조포어들이 갖는 특성이다. COF-5의 표면적은 1590 m²/g으로 이는 Mobile Crystalline Material 41 (MCM-41) (680 m²/g)의 두 배가 넘고 마이크로포어 실리카 (1300 m²/g)을 초과하는 것이다.



최초로 합성된 COF-1과 COF-5의 특성을 요약한 것이 다음과 표이다. 포어의 크기와 열적 안정성 및 표면적을 정리하였다.

Properties	COF-1	COF-5
Pore size	7 Å	27 Å
Thermal stability	500°C	600°C
Surface area	711 m ² /g	1590 m ² /g

이와 같은 정확한 크기의 포어와 매우 큰 표면적을 갖는 COF 물질들의 다양한 합성 방법과 응용성은 다음 연구 동향에서 살펴보려고 한다.

References

- [1] X. Feng, X. Ding, and D. Jiang, "Covalent Organic Frameworks", *Chem. Soc. Rev.*, 41, 6010, 2012.
- [2] P. J. Waller, F. Candara, and O. M. Yaghi, "Chemistry of Covalent Organic Frameworks", *Acc. Chem. Res.*, 48, 3053, 2015.
- [3] 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.
- [4] S.-Y. Ding and W. Wang, "Covalent Organic Frameworks (COFs): from Design to Applications", *Chem. Soc. Rev.*, 42, 548, 2013.