

COF(covalent organic frameworks)의 최신 연구동향 3

Design principles

MOF(metal organic frameworks)과 비슷하게 COF의 합성도 Yaghi가 개발한 reticular chemistry(복잡하게 얽혀 있는 화학)의 원리들을 통하여 디자인될 수 있다[1]. MOF와 COF 모두에서 디자인을 위한 기본적인 관심사항은 porosity(다공성)과 structural regularity(구조적 규칙성)에 있다. 한편 배위 결합을 이용하는 결정성 MOF를 형성하기 위한 building unit의 조립은 공유결합을 이용하여 결정성 COF를 만드는 것보다 상대적으로 용이하다. 무기물 zeolite를 합성하기 위한 디자인 원칙들 또한 COF 디자인을 위한 추가적인 영감을 제공한다. 즉, 지금까지 다양하게 합성된 zeolite와 MOF들은 새로운 COF를 합성하는데 유용한 길잡이라 할 수 있다.

1. Porosity(다공성)

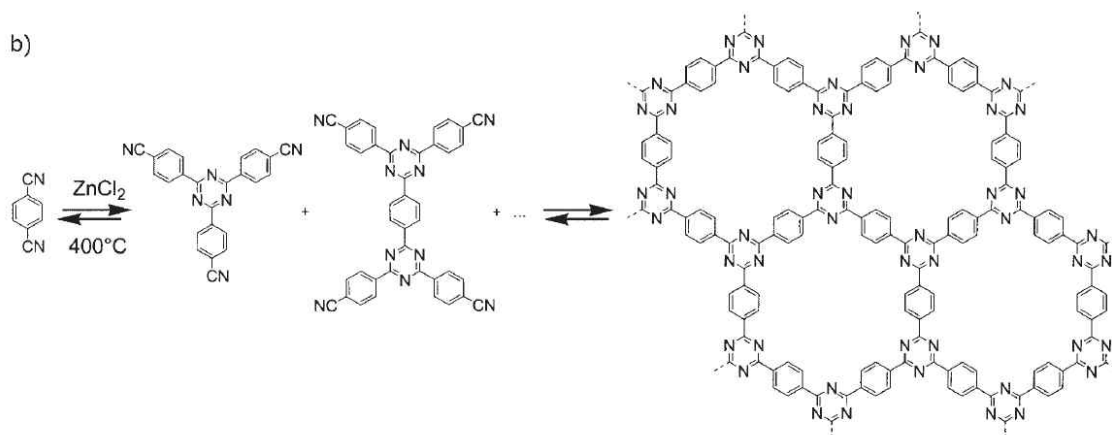
다른 다공성 유기 고분자처럼 COF를 만들기 위한 첫 번째 관심 사항은 다공성에 있다. 공유결합을 이용하여 다공성 고체를 형성하기 위한 디자인 전략은 크게 두 가지로 구분할 수 있다. 첫 번째 전략은 templating method로써 이는 다공성 zeolites와 메조다공성 organosilica를 합성하기 위한 방법이다. Building block을 형성하기 위하여 structural-directing agents를 이용하여 합성하는 것이다[2]. 합성 후에 template를 제거함으로써 최종적인 다공성 고분자를 만들 수 있다. 두 번째 전략은 다공성 구조를 만들기 위하여 단단한 building units을 이용하는 방법이다. 단단한 모노머로부터 coupling reaction[3]을 이용하여 여fj 가지 형태의 다공성 고분자 복합체들이 성공적으로 합성되었다. 지금까지 대부분의 다공성 COF 합성은 두 번째 전략을 이용한 것이다. 한편, 사용되는 building unit의 분자의 길이는 생성되는 COF의 포어 크기를 지배하고 building unit의 shape(형태)은 다공성 구조의 topology를 결정한다. 대부분의 결합 그룹들은 boroxines, triazines, imines, hydrazones 등과 같은 단단하고 평평한 구조들이다. 많은 경우 building unit으로 단단한 방향족 물질들이 선호되는데 이는 다공성 구조를 효율적으로 형성할 수 있기 때문이다.

2. Structural regularity(구조적 규칙성)

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 포어 구조를 갖는 COF를 합성하기 위해서는 단단한

building units와 합성 반응의 조심스러운 선택이 매우 중요하다.

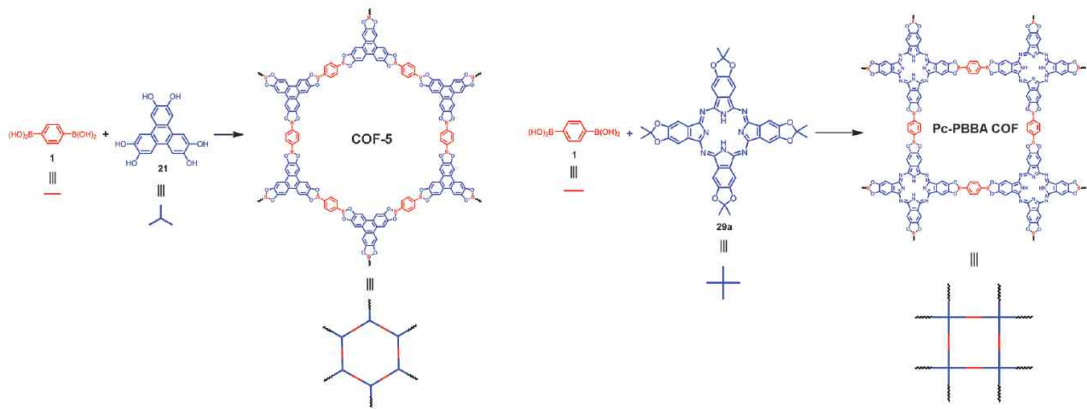
Zeolite 합성에서처럼 가역적 공유결합의 형성이 결정성 COF를 합성하는데 있어서 매우 중요하다. 그러나 이러한 전제조건(가역반응)을 만족한다 하더라도 항상 결정성 COF가 형성되는 것이 아니다. 예로서, Thomas와 그의 공동 연구자들이 nitrile building unit들이 reversible cyclotrimerisation 반응에 의하여 CTF(covalent triazine frameworks)을 합성하였는데 이 물질은 다공성의 비결정성 물질이었다[4]. 아래의 그림은 이 실험에 사용된 물질들과 생성되는 CTF 물질 사이의 가역반응을 보여주고 있다.



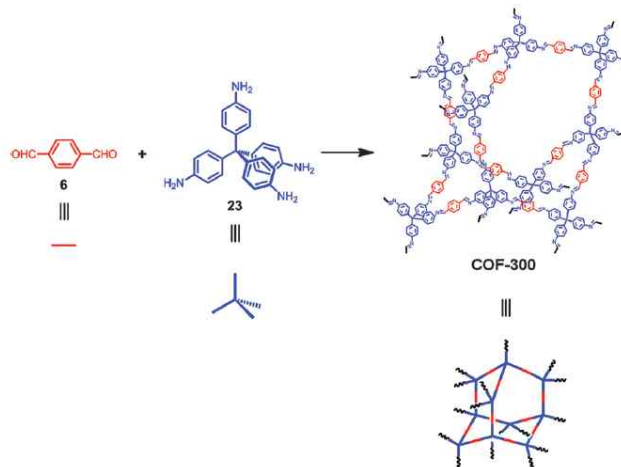
Building units의 형태와 각도의 매치가 형성되는 공유결합의 가역 반응을 설명할 수 있다. 가장 간단한 building unit은 직선 형태를 갖는 것이다. 이러한 직선 형태를 갖는 building units이 만나서 생성된 물질은 아래와 같이 직선 형태의 구조를 갖게 될 것이다. 사용된 building unit은 diboronic acid와 1,2,4,5-tetrahydroxybenzene (THB)로 69%의 수율로 oligo(dioxaborole)이 제조된다[5].



직선의 building units이 120° 또는 90° 각을 갖고 있는 building unit들과 결합하게 되면 다음 그림과 같이 육각형, 사각형의 이차원 COF 구조가 만들어진다. 왼쪽 그림의 합성에 사용된 building unit은 diboronic acid와 hexahydroxy triphenylene으로 2.7 nm 포어를 갖는 COF-5가 생성된다[6]. 오른쪽 그림의 building unit은 phthalocyanine tetra(acetonide)와 4-phenylenebis(boronic acid) (PBBA)를 이용하여 사각형의 이차원 구조를 가지는 Pc-PBBA COF를 합성하였다[7].



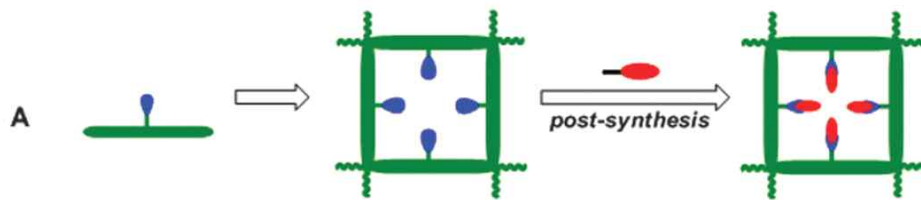
다음 그림은 직선의 building unit이 사면체 구조의 모노머와 반응했을 때는 삼차원 구조의 COF가 형성됨을 알 수 있다. Terephthalaldehyde와 사면체 구조의 tetra-(4-anilyl)methane을 이용하여 삼차원의 COF-300을 합성함으로써 이차원 구조의 COF보다 더 큰 표면적(1360 m²/g)을 얻을 수 있었다[8].



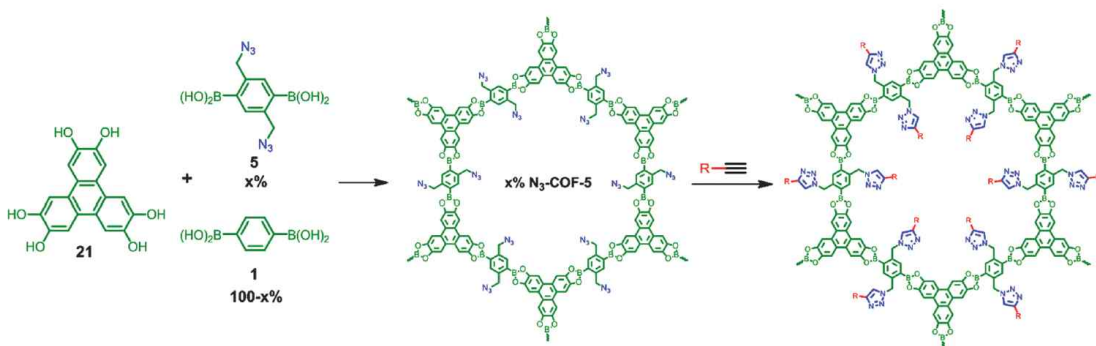
또한 상대적으로 약한 상호작용(수소결합 또는 금속배위 결합)들에 의한 결정구조의 형성할 수 있는 결정 공학(crystal engineering)에서의 디자인 원칙들도 결정성 COF 물질을 생성하는데 적용될 수 있다.

3. Functionality(기능화)

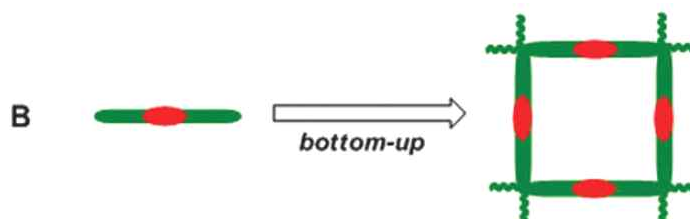
결정성의 다공성 COF 물질 합성을 위한 다공성과 구조적 주기성에 대한 기본 원리들이 앞에서 언급되었다. 여기에 첨가하여 특정 응용분야에 적용할 수 있는 COF를 만들기 위해서는 기능기의 도입이 필수적이다. 다음 그림은 COF 기능화를 위한 일반적인 전략을 보여주고 있다. 가장 많이 사용되는 것은 그림 A로 나타낸 합성 후 기능기 도입 전략이다. 즉, COF를 합성한 후에 연속적인 화학적 개질 등을 통하여 COF network에 기능기를 도입할 수 있다.



이 방법을 이용하여 기능을 도입한 예가 아래 그림이다. 사용된 building unit은 21번 물질인 hexahydroxytriphenylene(HHTP)과 5번 물질인 azide appended benzenediboronic acid(N_3 -BDBA)와 1번의 1,4-benzenediboronic acid(BDBA) 비율을 조절해서 $x\%$ N_3 -COF-5를 합성하였다[9]. 여기에 후처리 방법으로 다양한 알킨들 ($R-C\equiv C$)과 COF-5의 Cu(I)-catalysed click reaction에 의해서 triazole-functionalized N_3 -COF가 얻어진다. 이러한 전략은 기능기의 분포가 불균일할 수밖에 없다는 단점에도 불구하고 COF 물질의 더 많은 적용을 위해 다양한 기능을 도입할 수 있다는 장점이 있다.



전략 B는 다음 그림처럼 building unit에 기능을 포함시키게 합성한 후에 이를 기초로 bottom-up approach를 이용하여 COF를 만드는 방법이다.



이것은 기능이 COF 내부에 매우 균일하게 분포한다는 장점을 가지며 화학적 안정성이 뛰어나다. 이러한 목적을 가진 COF를 합성하기 위해서는 주기성과 다공성을 위한 디자인 원칙들이 기능화를 위한 요구를 동시에 만족해야만 한다. 하지만 기능화 building unit의 합성과 기능화 COF의 구조적 주기성의 유지를 동시에 만족하는 것은 쉬운 일은 아니다. 그럼에도 불구하고 bottom-up 전략은 암모니아 가스 저

장[10]과 광전자 응용[11]을 위한 기능성 COF 합성에 성공하였다. 앞으로 기능화 COF 합성을 위한 다양한 bottom-up 전략의 발전이 더 요구된다. 이를 위해서는 building unit의 rigidity, shape, functionality가 결정성 COF 제조에 필요한 합성 방법들과 최적 조건들과 함께 고려되어야만 한다.

References

- [1] S.-Y. Ding and W. Wang, "Covalent Organic Frameworks (COFs): from Design to Applications," *Chem. Soc. Rev.*, 42, 548, 2013.
- [2] D. Me, "Ordered porous materials for emerging applications," *Nature*, 417, 813, 2002.
- [3] A. I. Cooper, "Conjugated Microporous Polymers," *Adv. Mater.*, 21, 1291, 2009.
- [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] B. M. Rambo and J. J. Lavigne, "Defining Self-Assembling Linear Oligo(dioxaborole)s," *Chem. Mater.*, 19, 3732, 2007.
- [6] A. P. Cote, A. I. Benin, N. W. Ockwig, M. O' Keffe, A. J. Matzger, and O. M. Yaghi, "Porous, Crystalline, Covalent Organic Frameworks," *Science*, 310, 1166, 2005.
- [7] E. L. Spitler and W. R. Dichtel, "Lewis acid-catalysed formation of two-dimensional phthalocyanine covalent organic frameworks," *Nat. Chem.*, 2, 672, 2010.
- [8] F. J. Uribe-Romo, J. R. Hunt, H. Furukawa, C. Klock, M. O' Keffe, and O. M. Yaghi, "A Crystalline Imine-Linked 3-D Porous Covalent Organic Framework," *J. Am. Chem. Soc.*, 131, 4570, 2009.
- [9] A. Nagai, Z. Guo, X. Feng, S. Jin, X. Chen, X. Ding, and D. Jiang, "Pore surface engineering in covalent organic frameworks," *Nat. Commun.*, 2, 536, 2011.
- [10] C. J. Doonan, D. J. Tranchemontagne, T. G. Glover, J. R. Hunt, and O. M. Yaghi, "Exceptional ammonia uptake by a covalent organic framework," *Nat. Chem.*, 2, 235, 2010.
- [11] 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.