(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월20일
(11) 등록번호 10-1780604
(24) 등록일자 2017년09월14일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) *C08L 65/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C08G 61/123 (2013.01)
C08L 65/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0182681
(22) 출원일자 2016년12월29일
심사청구일자 2016년12월29일
(56) 선행기술조사문헌
Z. Wang et al.. Macromolecules. 2012, Vol. 45, pp. 7413-7419
N. U Day et al.. Polym International. 2015, Vol. 64, pp. 833-857
KR1020160092694 A

(73) 특허권자
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)
(72) 발명자
이창연
인천광역시 연수구 컨벤시아대로274번길 55 더샵 마스터뷰 2102동 1704호
박경철
서울특별시 강서구 양천로14가길 36, 2층(방화동)
(74) 대리인
차준용

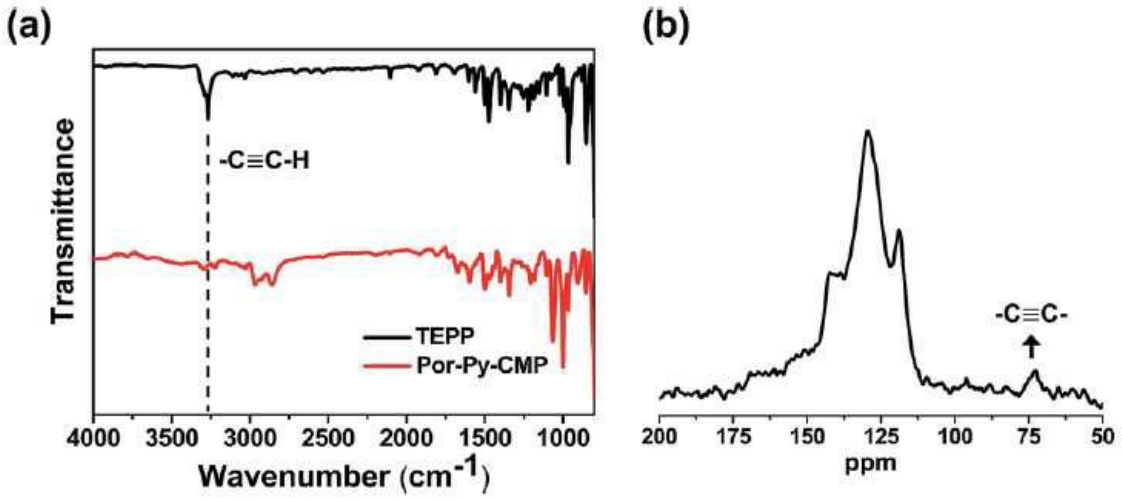
전체 청구항 수 : 총 13 항 심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 **포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자**

(57) 요 약

본 발명은 공액 미세기공 고분자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 높은 BET 비표면적 및 세공 용적과 더불어, 이산화탄소 및 아이오딘에 대해 우수한 포집 능력을 발휘하고, 광감응제 내지 광촉매(특히, 단일항 산소 제조를 위한 광촉매)로서 매우 유용하게 사용될 수 있는, 신규한 포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자("Por-Py-CMP")와, Sonogashira-Hagihara 크로스 커플링 반응을 통해 이를 효율적으로 합성하는 방법에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



공지예외적용 : 있음

명 세 서

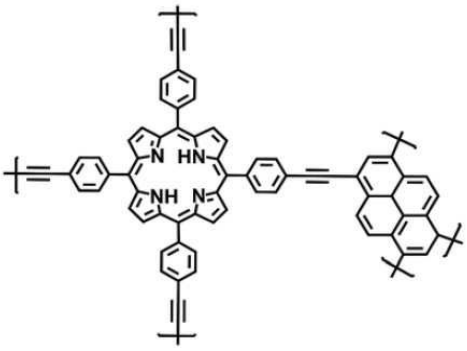
청구범위

청구항 1

하기 구조식 1로 표시되는 반복단위를 포함하는,

포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자(Conjugated microporous polymer; CMP):

[구조식 1]



.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 공액 미세기공 고분자의 BET 비표면적은 1014 $m^2 g^{-1}$인 것을 특징으로 하는,

포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 공액 미세기공 고분자의 세공 용적은 0.81 $cm^3 g^{-1}$인 것을 특징으로 하는,

포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 공액 미세기공 고분자는 이산화탄소(CO_2) 포집체로 사용되는 것을 특징으로 하는,

포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 공액 미세기공 고분자의 이산화탄소(CO_2) 포집능은, 273 K 및 1 bar의 조건에서, 13.2 wt%(132 mg g^{-1})인

것을 특징으로 하는,

포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 공액 미세기공 고분자는 아이오딘(I_2) 포집체로 사용되는 것을 특징으로 하는,

포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 공액 미세기공 고분자의 아이오딘(I_2) 포집능은, 350 K 및 상압의 조건에서, 130 wt%인 것을 특징으로 하는,

포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 공액 미세기공 고분자는 방사성 폐기물인 아이오딘(I_2)의 포집체로 사용되는 것을 특징으로 하는,

포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 공액 미세기공 고분자는 광감응제(Photosensitizer)로 사용되는 것을 특징으로 하는,

포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자.

청구항 10

제1항에 있어서,

상기 공액 미세기공 고분자는 광촉매(Photocatalyst)로 사용되는 것을 특징으로 하는,

포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 공액 미세기공 고분자는 단일항 산소(Singlet oxygen) 제조를 위한 광촉매로 사용되는 것을 특징으로 하는,

포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자.

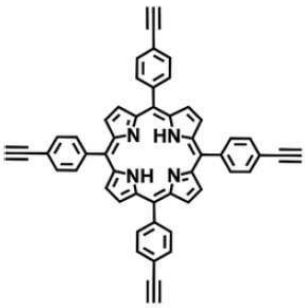
청구항 12

하기 구조식 A 및 B로 표시되는 화합물을 Sonogashira-Hagihara 크로스 커플링을 통해 반응시켜,

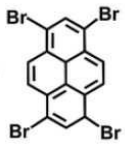
제1항에 따른 포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자(Conjugated microporous polymer)를 합성하는 것을 특징으로 하는,

공액 미세기공 고분자의 합성방법:

[구조식 A]



[구조식 B]



청구항 13

제12항에 있어서,

상기 Sonogashira-Hagihara 크로스 커플링 반응은 디메틸포름아미드(DMF) 용매 하에서, $Pd(PPh_3)_4$ 및 CuI를 촉매로 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는,

공액 미세기공 고분자의 합성방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 공액 미세기공 고분자에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 높은 BET 비표면적 및 세공 용적과 더불어, 이산화탄소 및 아이오딘에 대해 우수한 포집 능력을 발휘하고, 광감응제 내지 광촉매(특히, 단일항 산소 제조를 위한 광촉매)로서 매우 유용하게 사용될 수 있는, 신규한 포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자("Por-Py-CMP")와, Sonogashira-Hagihara 크로스 커플링 반응을 통해 이를 효율적으로 합성하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 공유결합적으로 연결된 다공성 유기 고분자(POPs)는 우수한 물리화학적 안정성, 대등한 수준의 표면적, 구조적 다양성 및 조절가능한 기능성을 지녀, 금속-유기 골격체(MOF) 물질에 대한 유력한 대안으로 떠오르고 있다.

[0004] POPs는 결정성 공유결합 유기 골격체(COFs), 다공성 방향족 골격체(PAFs), 고유 미세기공 고분자(PIMs) 및 공액 미세기공 고분자(CMPs)를 포함하며, 불균일 촉매, 광수확, 이온 또는 양성자 전도, 분자 센싱, 전기변색 소자, CO_2 및 아이오딘의 포집(Sequestration)과 같은 다양한 영역에 적용되고 있다.

[0006] CMPs는 π-공액 방식에서 2개 빌딩 블록 간의 강한 공유결합을 통해 구축되며, 높은 다공성, 화학적 다양성 및 안정성으로 인해 POPs 중에서도 특히 주목을 받고 있다.

[0007] 2007년, Cooper의 최초 보고 이후, CMPs에 관한 다수의 문헌들이 발행되었으며, 최근에는 다양한 포피린 및 피렌 유도체를 CMPs 구축을 위한 빌딩 블록으로서 각각 독립적으로 이용한 바 있다.

[0009] 포피린(Porphyrin)은 18개의 π 전자를 지닌 크기가 큰 π-공액 방향족 시스템이며, 금속포피린 복합체는 다양한 유기 반응의 촉매로 널리 사용되고 있다.

[0010] 포피린 기반의 CMPs는 산화적 호모커플링, Yamamoto 호모커플링, Suzuki 커플링 및 Sonogashira-Hagihara 커플링 반응과 같은 몇몇 커플링 방법에 의해 합성되고 있다.

[0011] 또한, 포피린 기반의 CMPs를 가스 저장/분리, 촉매, 기름 유출 정화 및 센서와 같은 여러 분야에 적용하기 위한 조사가 진행된 바 있다.

[0013] 한편, 피렌(Pyrene)은 유기 발광 다이오드(OLEDs)에 널리 사용되는 효율적인 발색단이다.

[0014] 또한, 그 유도체들은 가스 흡착제, 광촉매 및 형광 물질용의 다양한 CMPs를 제조하는데 사용된 바 있다.

[0016] 그러나, 이처럼 포피린 또는 피렌 기반의 CMPs에 대한 적지 않은 연구들이 있었지만, 두 가지 빌딩 블록의 유형 모두를 포함하는 CMPs 현재까지 보고된 바가 없다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0018] (비특허문헌 0001) J.-X. Jiang, F. Su, A. Trewin, C. D. Wood, N. L. Campbell, H. Niu, C. Dickinson, A. Y. Ganin, M. J. Rosseinsky, Y. Z. Khimyak and A. I. Cooper, Angew. Chem., Int. Ed., 2007, 46, 8574-8578.

발명의 내용

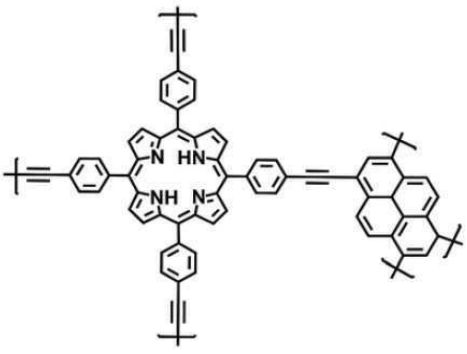
해결하려는 과제

[0019] 본 발명은 상기와 같은 종래의 요구를 충족시키기 위한 것으로, 포피린 부분 및 피렌 부분을 동시에 포함하는 신규한 구조의 CMP("Por-Py-CMP"), 이의 다양한 용도, 포피린 및 피렌 유도체 간의 커플링 반응을 통한 이의 합성방법을 제공함을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

[0021] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 하기 구조식 1로 표시되는 반복단위를 포함(예컨대, 1개 반복단위, 단위체 분자량 1149.76)하는, 포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자(Conjugated microporous polymer; CMP)를 제공한다.

[0022] [구조식 1]

[0023] 

[0025] 본 발명에 따른 포피린 및 피렌 기반의 CMP("Por-Py-CMP")는 포피린 부분과 피렌 부분이 공유결합적으로 연결된 것으로서, 2개 빌딩 블록의 큰 사이즈 및 높은 연결성으로 인해 고도의 다공성 구조를 지니게 된다.

[0026] 구체적으로, 본 발명의 Por-Py-CMP는 1014 $m^2 g^{-1}$에 이르는 높은 BET 비표면적과 0.81 $cm^3 g^{-1}$에 이르는 우수한

세공 용적을 나타낸다.

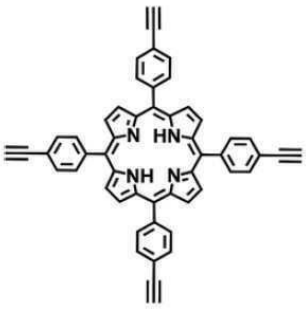
[0028] 본 발명에 따른 Por-Py-CMP는 이러한 고도의 다공성을 지녀, 이산화탄소(CO_2) 및 아이오딘(I_2)(예컨대, 방사성 폐기물인 아이오딘)의 포집에 매우 적합하게 사용될 수 있다.

[0029] 구체적으로, 본 발명의 Por-Py-CMP는 i) 273 K 및 1 bar의 조건에서 이산화탄소에 대해 13.2 wt%(132 mg g^{-1})의 포집능을, ii) 350 K 및 상압의 조건에서 아이오딘에 대해 130 wt%의 포집능을 발휘하였다.

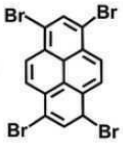
[0031] 또한, 본 발명에 따른 Por-Py-CMP는 포피린 및 피렌 부분의 강한 상보적인 광 흡수작용에 따라, 광감응제(Photosensitizer) 내지 광촉매(Photocatalyst), 특히 단일항 산소(또는 일중항 산소, Singlet oxygen) 제조를 위한 광촉매로 사용되기에 매우 적합한 광물리적 특성을 나타낸다.

[0033] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 하기 구조식 A 및 B로 표시되는 포피린 및 피렌 유도체 화합물을 Sonogashira-Hagihara 크로스 커플링을 통해 반응시켜, 전술한 Por-Py-CMP를 합성하는 방법이 제공된다.

[0034] [구조식 A]

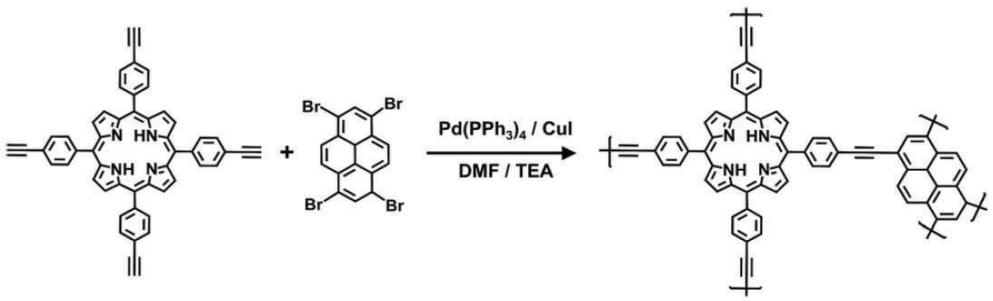
[0035] 

[0036] [구조식 B]

[0037] 

[0039] 즉, 본 발명의 Por-Py-CMP는 5,10,15,20-테트라키스(4-에티닐페닐)포피린(TEPP) 및 1,3,6,8-테트라브로모피렌을 출발물질로 하여 Sonogashira-Hagihara 크로스 커플링을 수행함으로써, 높은 수율로 성공적으로 합성될 수 있었다(그림 1).

[0040] [그림 1] Sonogashira-Hagihara 크로스 커플링을 통한 Por-Py-CMP의 합성 과정

[0041] 

[0043] 또한, 본 발명의 Por-Py-CMP 합성은 디메틸포름아미드(DMF) 용매 하(필요시 트리에틸아민(TEA) 첨가)하에서 $Pd(PPh_3)_4$ 및 CuI를 촉매로 사용하여 Sonogashira-Hagihara 크로스 커플링 반응을 수행하는 것이 적절하다.

발명의 효과

[0045] 본 발명에 따른 포피린 및 피렌 기반의 공액 미세기공 고분자("Por-Py-CMP")는 높은 BET 비표면적(1014 m^2 g^{-1})과 세공 용적(0.81 cm^3 g^{-1})을 지닌다.

[0046] 또한, 이산화탄소(CO_2) 및 방사성 폐기물인 아이오딘(I_2)에 대해 우수한 흡착 및 포집 능력을 나타낸다.

[0047] 아울러, 넓은 범위의 태양광 스펙트럼을 흡수할 수 있어 광감응제로 활용될 수 있고, 단일항 산소(Singlet oxygen) 제조를 위한 광촉매로서 사용시 높은 효율로 단일항 산소를 생산할 수 있다.

[0048] 더불어, 본 발명의 Por-Py-CMP는 열적 안정성이 우수하다.

도면의 간단한 설명

[0050] 도 1의 (a)는 TEPP 및 Por-Py-CMP의 FT-IR 스펙트럼; (b)는 Por-Py-CMP의 고체-상태 ^{13}C CP/MAS NMR 스펙트럼;이다.

도 2는 Por-Py-CMP의 SEM 이미지이다.

도 3은 Por-Py-CMP의 PXRD(Powder X-ray diffraction) 패턴이다.

도 4는 Por-Py-CMP의 TGA 데이터이다.

도 5의 (a)는 77 K에서 Por-Py-CMP의 N_2 흡착-탈착 등온선; (b)는 Por-Py-CMP의 기공 크기 분포;이다.

도 6의 (a)는 273 및 298 K에서 Por-Py-CMP의 CO_2 흡착-탈착 등온선; (b)는 298 K에서 1 bar까지 측정된 Por-Py-CMP의 CO_2, CH_4 및 N_2 등온선; (c)는 298 K에서 IAST로부터 확보한 Por-Py-CMP의 CO_2/N_2 및 CO_2/CH_4 선택성을 보여주는 그래프; (d)는 Por-Py-CMP에 대한 CO_2의 등전자 흡착열(Q_{st})을 보여주는 그래프;이다.

도 7의 (a)는 350 K 및 상압에서 시간에 따른 I_2의 Gravimetric 흡착 거동; (b)는 Por-Py-CMP 및 I_2@Por-Py-CMP의 TGA 데이터;이다.

도 8은 에탄올 용액 내에서 I_2@Por-Py-CMP의 아이오딘 방출을 보여주는 사진이다.

도 9는 DMF에 분산된 피렌, TEPP 및 Por-Py-CMP의 UV-Vis 스펙트럼이다.

도 10은 Por-Py-CMP 부존재시, 조사(Irradiation)에 따른 DPBF의 시간-의존적 흡수 스펙트럼이다.

도 11의 (a)는 Por-Py-CMP 존재시, 조사(Irradiation)에 따른 DPBF의 시간-의존적 흡수 스펙트럼; (b)는 Por-Py-CMP 존재 및 부존재시, DPBF의 흡광도 감소율을 비교한 그래프;이다.

도 12는 Por-Py-CMP 존재시, 조사(Irradiation) 시간에 따른 DPBF 용액의 사진 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0051] 이하, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0053] **실시예**

[0054] (1) 재료

[0055] 1,3,6,8-테트라브로모피렌(97%), 요오드화 구리(Ⅰ)(99.999% trace metals basis), N,N-디메틸포름아미드(99.8%, 무수), 트리에틸아민(99.5%), 1,3-디페닐아이소벤조퓨란 및 아이오딘을 Aldrich chemicals로부터 입수하여 그대로 사용하였다.

[0056] 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)를 G-OLED로부터 입수하여 그대로 사용하였다.

[0057] 테트라하이드로퓨란(99.5%), 클로로포름(99.5%), N-헥세인(96%), 디클로로메테인(99.5%) 및 메탄올(99.5%)을 Daejung으로부터 입수하여 그대로 사용하였다.

[0058] 5,10,15,20-테트라키스(4-에티닐페닐)포피린은 기 보고된 방법에 따라 합성하였다.

[0060] (2) Por-Py-CMP의 합성

[0061] 5,10,15,20-테트라키스(4-에티닐페닐)포피린(120 mg, 0.169 mmol), 1,3,6,8-테트라브로모피렌(58.3 mg, 0.113 mmol), $Pd(PPh_3)_4$(39.4 mg) 및 CuI(6.4 mg)을 100 mL 2-넥 둥근바닥 플라스크에 가하였다.

[0062] 이어서, DMF 16.3 mL 및 TEA 0.33 mL를 첨가하여 모든 고체를 용해시키고, 10분 동안 N_2 버블링을 실시하였다.

[0063] 얻어진 용액을 42시간 동안 100℃까지 가열한 후, 실온까지 냉각시켰다.

[0064] 진공 여과, $CHCl_3$ 및 MeOH로 세척한 후, 고체를 수집하였다.

[0065] $CHCl_3$, THF 및 MeOH로 Soxhlet 추출한 후, 진공 하에서 100℃로 밤새 건조시켰다.

[0067] **실험예**

[0068] (1) Por-Py-CMP의 구조

[0069] FT-IR 분광법에 의해 Por-Py-CMP의 구조를 특성화하였다.

[0070] 도 1a에서 보듯이, 1,3,6,8-테트라브로모피렌과의 크로스 커플링 후 3268 cm^{-1}에 있던 포피린 모노머에서의 말단 알카인 C-H 진동이 사라졌는바, 이는 2개 성분 간에 완전한 반응이 일어났음을 의미한다.

[0072] 고체-상태 ^{13}C CP/MAS(Cross-polarization magic angle spinning) NMR 결과에서(도 1b), 110 및 150 ppm 사이의 신호들은 포피린 및 피렌 부분에서 유래한 방향족 탄소에 상응하는 것이고, 70 ppm 부근의 약한 피크는 TEPP에서 유래한 -C≡C- 부분에 기인한 것이다.

[0073] 이러한 결과는 포피린 및 피렌이 고분자의 골격으로 잘 통합되었음을 의미한다.

[0075] (2) Por-Py-CMP의 벌크 모폴로지 및 열적 안정성

[0076] 주사 전자 현미경(SEM)을 사용하여 Por-Py-CMP의 벌크 모폴로지를 조사하였다(도 2).

[0077] 그 결과, 74에서 222 nm 사이의 크기를 갖는 균일한 구형 입자로 관찰되었다.

[0079] Por-Py-CMP의 PXRD(Powder X-ray diffraction)는 넓은 특색없는 패턴을 나타내었는바, 이는 그 무정형 특징을 보여준다(도 3).

[0081] TGA(Thermogravimetric analysis) 결과, Por-Py-CMP는 400℃까지 우수한 열적 안정성을 지니는 것으로 확인되었다(도 4).

[0083] (3) Por-Py-CMP의 기공 특성

[0084] 77 K에서의 N_2 흡착-탈착 등온선을 통해, Por-Py-CMP의 다공성 구조를 조사하였다.

[0085] 그 결과, 타입 IV 등온선이 관찰되었다.

[0086] 낮은 상대 압력에서의 급격한 상승 및 등온선 "무릎(Knee)"은 미세기공 구조의 존재를 의미한다.

[0087] 낮은 상대 압력에서 관찰된 약한 히스테리시스는 N_2 흡착 중 소프트 네트워크의 스웰링에 의해 고분자의 탄성 변형이 일어났음을 의미한다.

[0089] Brunauer-Emmett-Teller(BET) 모델을 사용하여 겉보기 표면적을 계산한 결과, 1014 $m^2 g^{-1}$로 산출되었다.

[0090] *t*-플롯 방법으로부터, Por-Py-CMP의 마이크로포러스 및 메조포러스 표면적을 계산할 결과, 그 값은 각각 650 및 364 $m^2 g^{-1}$였다.

[0092] NL-DFT(Non-local density functional theory) 모델로부터 도출된 누적 세공 용적은 0.81 $cm^3 g^{-1}$였다.

[0094] 최근 서로 다른 크기 및 연결성을 지닌 빌딩 블록으로부터 구축된 포피린 다공성 고분자가 보고된 바 있으며, 흥미롭게도 빌딩 블록의 크기 및 연결성과 함께 포피린 CMPs의 표면적이 선형적으로 증가하였다.

[0095] 이러한 관계는 벌크한 포피린 및 다중-연결된 아릴-할라이드가 생성되는 폴리머 분자들의 상호침투를 지연시킬 수 있음을 제시한다.

[0096] 본 발명의 Por-Py-CMP는 기 보고된 포피린 기반의 CMPs 대비 상대적으로 높은 표면적을 나타내었다.

[0097] 이러한 결과에 기초할 때, 본 발명 Por-Py-CMP의 높은 표면적 및 세공 용적은 고분자 상호침투를 방지하는 벌크

한 포피린과, 4-연결 브로모피렌 단위에 기인한 것이라 여겨진다.

[0099] NL-DFT 방법으로부터 도출된 기공 크기 분포를 도 5b에 나타내었다.

[0100] Por-Py-CMP는 1.41, 1.61 및 2.65 nm를 중심으로 한 기공 폭과 함께 넓은 기공 크기 분포를 보였다.

[0102] (4) Por-Py-CMP의 CO_2 포집 능력

[0103] Por-Py-CMP의 CO_2 등온선을 273 및 298 K에서 1 bar까지 측정하였다(도 6a).

[0104] 그 결과, 가역적인 흡착-탈착 프로세스로 밝혀졌고, 1 bar에서의 CO_2 포착(포집) 능력은 132 mg g^{-1}(273 K) 및 82 mg g^{-1}(298 K)에 달하였다.

[0106] Por-Py-CMP 및 CO_2 분자 사이의 결합 친화력을 결정하기 위해, Clausius-Clapeyron 식으로부터 등전자 흡착열(Q_{st})을 계산하였다.

[0107] 도 6d에서 보듯이, Por-Py-CMP는 거의 제로 커버리지에서 CO_2에 대해 높은 Q_{st}를 나타내었는바(>26 kJ mol^{-1}), 이는 낮은 CO_2 압력에서 Por-Py-CMP가 CO_2에 강하게 결합함을 의미한다.

[0108] 더 많은 CO_2가 흡착되었을 때 Q_{st}는 다소 감소하였는바, 이는 CO_2-흡착제 상호작용이 약화되었기 때문이다.

[0109] 이러한 Q_{st} 값의 변화는 Por-Py-CMP 표면 상에 불균일 결합 사이트가 존재함을 제시해준다.

[0111] IAST(Ideal adsorption solution theory)는 단일-성분 등온선으로부터 2-성분 가스 혼합물의 흡착 거동을 계산하는데 사용된다.

[0112] 298 K에서 CO_2/CH_4(50/50) 및 CO_2/N_2(15/85) 가스 혼합물에 대한 IAST 흡착 선택성을 계산하였다. 전자의 조건은 셰일 가스에 대한 표준이 되고, 후자의 조건은 연소후 포집에 대한 표준이 된다.

[0113] 도 6c에서 보듯이, Por-Py-CMP는 298 K 및 1 bar에서 CO_2/N_2(13) 및 CO_2/CH_4(4) 모두에 대해 IAST 선택성을 나타내었다.

[0115] (5) Por-Py-CMP의 아이오딘 포집 능력

[0116] Por-Py-CMP의 높은 표면적 및 우수한 열적 안정성을 확인하였는바, 이를 핵 폐기물 내 유해 방사성 동위원소인 아이오딘의 흡착제로 사용할 수 있는지 테스트하였다.

[0117] 캡핑되지 않은 바이알 내의 활성화된 Por-Py-CMP 분말과 고체 아이오딘을 밀봉된 유리 용기 안에 배치하였다.

[0118] 350 K 및 상압(또는 주변 압력, Ambient pressure)에서 시간에 지남에 따라 아이오딘은 다공성 흡착제 내로 승화되었고, CMP 샘플의 색깔은 짙은 갈색에서 검은색으로 점차 변하였다.

[0120] 아이오딘 포착(포집) 도중 다양한 시간 간격에서 중량 측정(Gravimetric measurement)을 수행하였다.

[0121] 그 결과, 노출이 계속됨에 따라 Por-Py-CMP의 질량은 크게 증가하였다.

[0122] 24시간 후, 질량 증가는 멈추었고, 아이오딘 로딩은 130 wt%였다.

[0124] Por-Py-CMP와 대조적으로, I_2@Por-Py-CMP의 TGA 그래프는 70 ~ 300℃에 이르는 넓은 질량 손실 단계를 나타내었는바(도 7b), 이는 Por-Py-CMP로부터 I_2가 열적 증발되었음을 의미한다.

[0125] TGA 데이터로부터 얻은 아이오딘 질량 손실은 130 wt%로서, 포화 흡착으로부터 측정된 값과 일치하였다.

[0127] Mu 및 공동 연구진은 202 wt%의 증기 아이오딘 포착능을 나타내는 고도 다공성 금속포피린-기반 CMP(NiP-CMP)를 보고한 바 있다.

[0128] 이와 대비할 때 본 발명의 Por-Py-CMP는 상대적으로 낮은 포착능을 보였지만, 표면적이 더 작다는 점을 고려할 때(Por-Py-CMP = 1014, NiP-CMP = 2600 m^2 g^{-1}), Por-Py-CMP의 포착 능력은 NiP-CMP보다 결코 열악한 것이 아니다.

[0130] Por-Py-CMP에 흡착된 아이오딘은 에탄올에의 침지(Soaking)를 통해 효율적으로 제거될 수 있었다(도 8).

[0131] 이러한 방식으로, Por-Py-CMP는 회복되어 다음번의 흡착에 재사용될 수 있다.

[0133] (6) Por-Py-CMP의 전자적 특성

[0134] UV-Vis 흡수 스펙트럼을 사용하여 Por-Py-CMP의 전자적 특성을 출발 물질 TEPP 및 1,3,6,8-테트라브로모피렌과 비교하였다(도 9).

[0135] Por-Py-CMP의 경우, 300 및 700 nm 사이의 넓은 흡광대가 관찰되었는바, 이는 포피린 및 피렌 빌딩 블록의 상보적인 흡수에 따른 결과이다.

[0137] Por-Py-CMP는 TEPP 및 1,3,6,8-테트라브로모피렌의 경우와 비교할 때, 포피린 부분의 Soret 밴드 및 Q 밴드와 피렌 부분의 흡광이 적색이동하였는바, 이는 Por-Py-CMP에서의 확장된 π-공액을 의미한다.

[0139] (7) Por-Py-CMP의 단일항 산소 생성 광촉매 능력

[0140] 또한, Por-Py-CMP는 그 우수한 광자 흡수 능력 및 고도의 다공성 성질로 인해 단일항 산소($^1O_2$) 생성을 위한 유력한 증감제가 될 수 있다.

[0141] 이에, $^1O_2$ 스캐빈저로 알려진 1,3-디페닐-아이소벤조퓨란(DPBF)을 이용하여 단일항 산소 생성에 있어서 Por-Py-CMP의 광촉매 능력을 평가하였다.

[0142] DPBF는 $^1O_2$에 대한 효율적인 지시자가 되는데, 이는 $^1O_2$에 의해 DPBF가 산화적 분해되어 410 nm에서의 흡광을 낮추고, 이러한 거동은 시간-의존적 UV-Vis 흡수 분광법을 통해 쉽게 모니터링될 수 있기 때문이다.

[0144] 단파장 광(<450 nm)에 의한 DPBF의 광분해 가능성을 배제하기 위해, 컷-오프 필터(<500 nm)가 구비된 150 W 석영-할로겐 램프를 사용하여 광촉매 실험을 수행하였다.

[0145] 대조 실험으로서, Por-Py-CMP가 없는 상태로 DMF 내의 DPBF(37 μM)에 가시 광을 조사하였다.

[0146] 도 10 및 11b에서 보듯이, 420초까지 조사한 후 DPBF만 있는 용액의 흡광도 감소는 무시할만한 수준이었는바, 이는 상기 실험 조건에서 DPBF의 우수한 안정성을 의미한다.

[0148] Por-Py-CMP가 존재하는 DPBF 용액에 광 조사를 한 경우, 420초 내에 DPBF 용액의 옅은 황색이 사라지고 DPBF의 흡광도가 크게 감소하였다(도 11 및 12).

[0149] 즉, Por-Py-CMP가 효율적인 광-유도 단일항 산소 생성제가 될 수 있음이 확인된 것이다.

[0150] 특히, 본 발명의 경우 종래기술과 달리 단일항 산소 생성에 있어 산소 포화 용액이 필요하지 않았음에 주목해야 하며, 이는 Por-Py-CMP의 탁월한 광촉매 능력을 방증하는 것이다.

[0152] **결과 검토**

[0153] 본 발명에서는 팔라듐을 촉매로 이용한 Sonogashira-Hagihara 크로스 커플링 반응을 통해, 포피린 및 피렌 부분을 모두 포함하는 새로운 공액 미세기공 고분자(Por-Py-CMP)를 성공적으로 합성하였다.

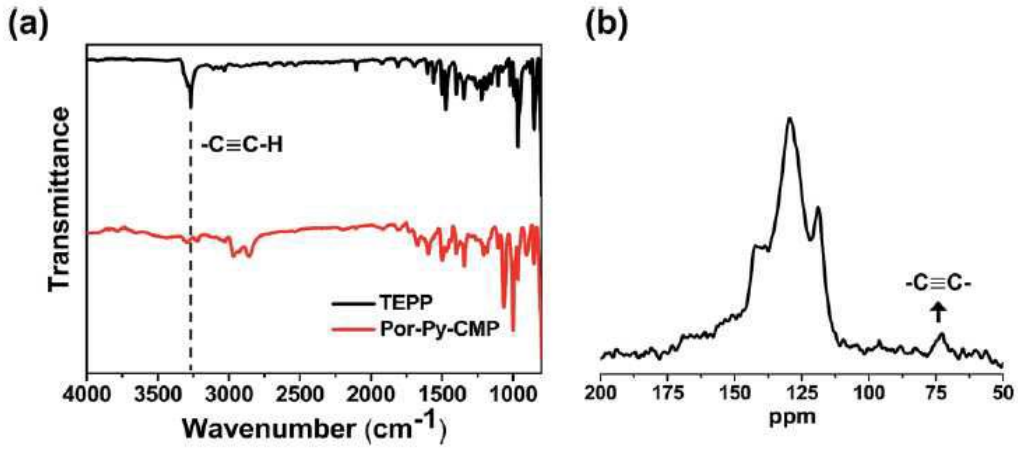
[0154] 포피린과 피렌의 큰 사이즈 및 높은 연결성이 고분자에 있어 비-상호침투(Non-interpenetrating) 구조를 부여하였고, 그 결과 높은 표면적이 얻어졌다.

[0155] 본 발명의 고도 다공성 Por-Py-CMP는 CO_2 및 I_2 포집에 대해 우수한 능력을 나타내었을 뿐만 아니라, 반응성 단일항 산소 생성에도 뛰어난 기능을 발휘하였다.

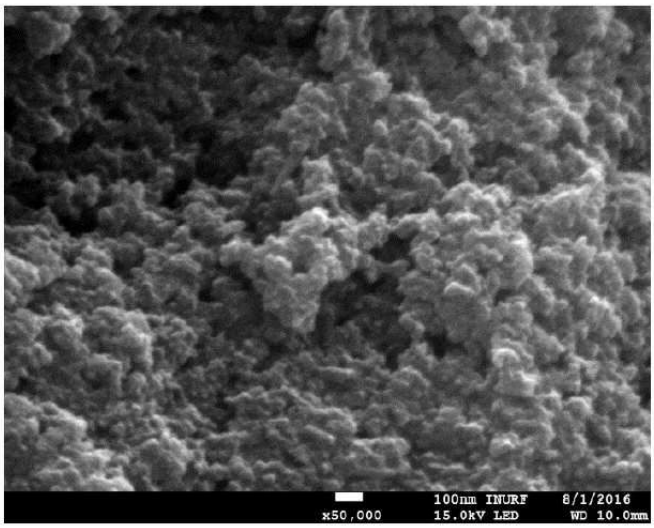
[0156] 본 발명의 Por-Py-CMP는 단일항 산소 경로를 통한 광촉매 반응들 및 광역학 요법에 도움을 주고, 보다 효율적인 광촉매 반응의 개발에도 크게 기여할 수 있을 것으로 기대된다.

도면

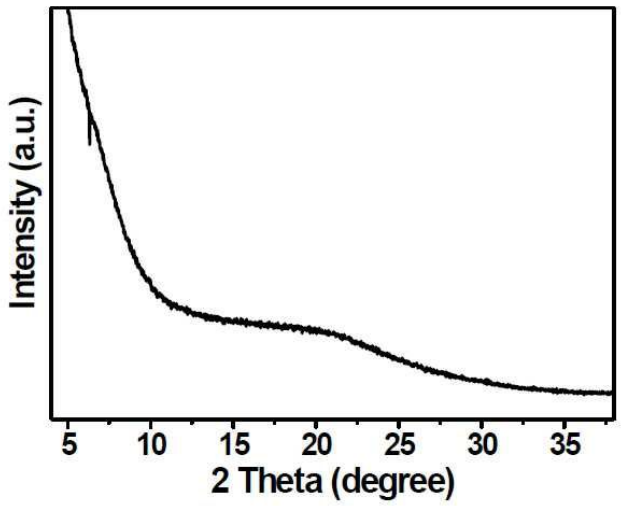
도면1


(a)
Transmittance
-C≡C-H
TEPP
Por-Py-CMP
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000
Wavenumber (cm-1)
(b)
-C≡C-
200 175 150 125 100 75 50
ppm

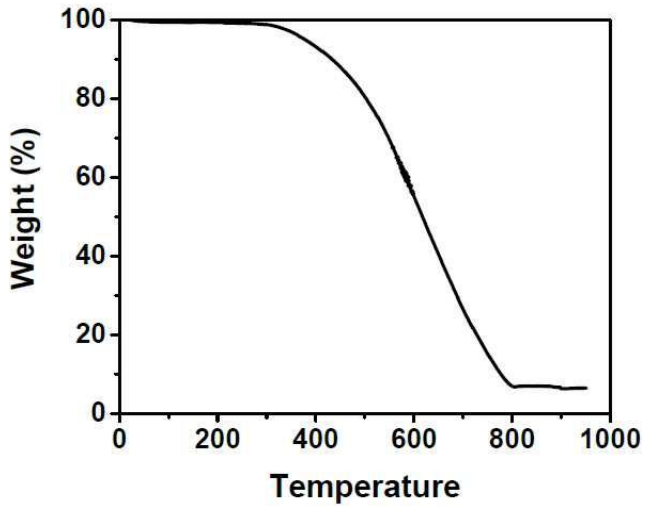
도면2


100nm INURF 8/1/2016
x50,000 15.0kV LED WD 10.0mm

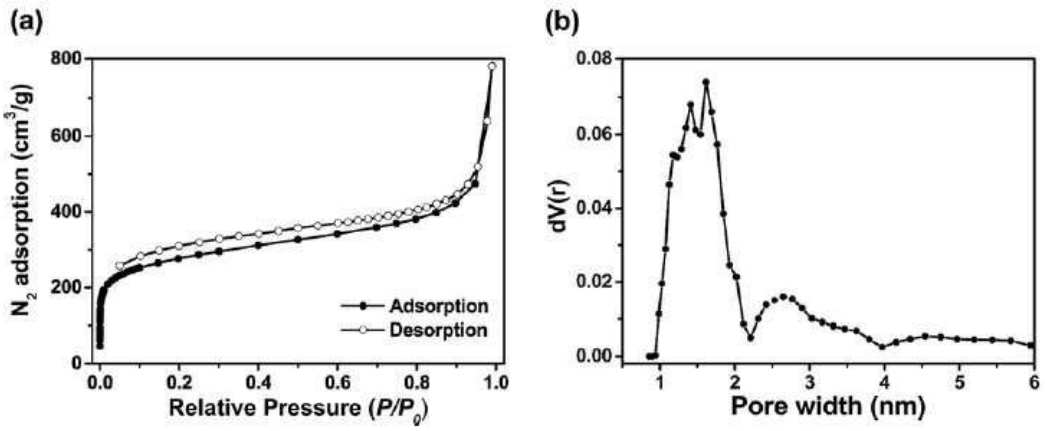
도면3


Intensity (a.u.)
5
10
15
20
25
30
35
2 Theta (degree)

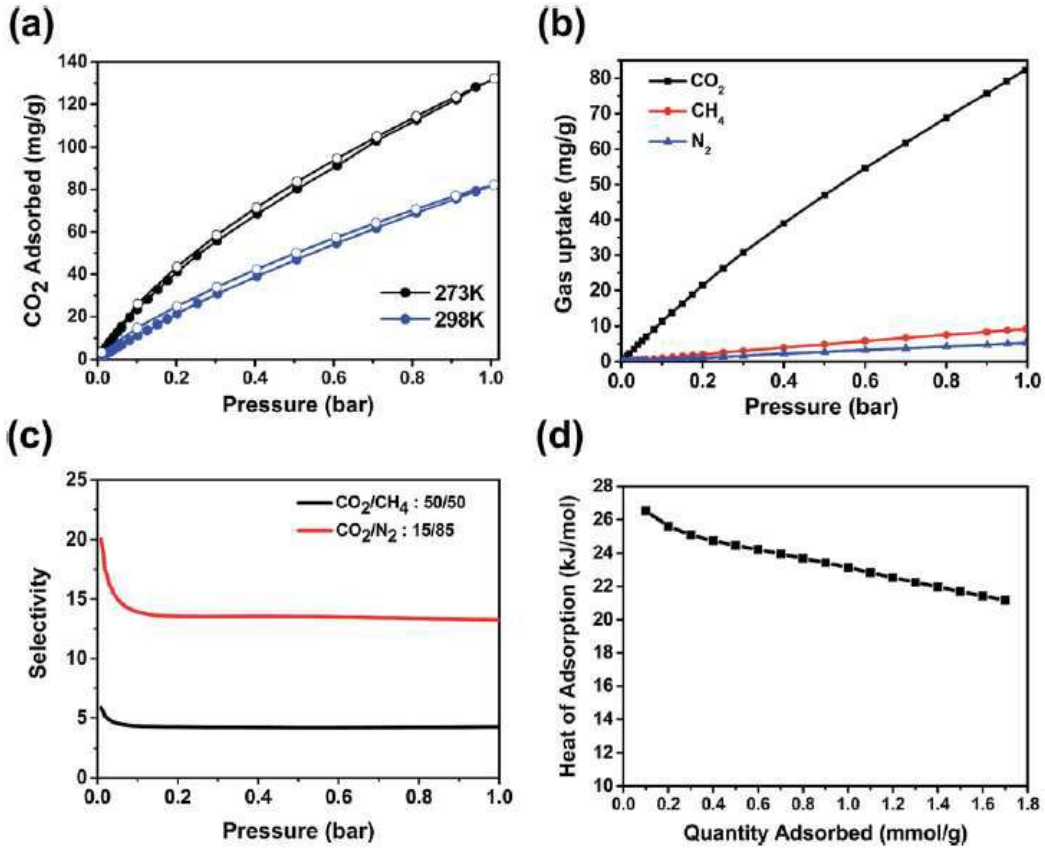
도면4


Weight (%)
100
80
60
40
20
0
0
200
400
600
800
1000
Temperature

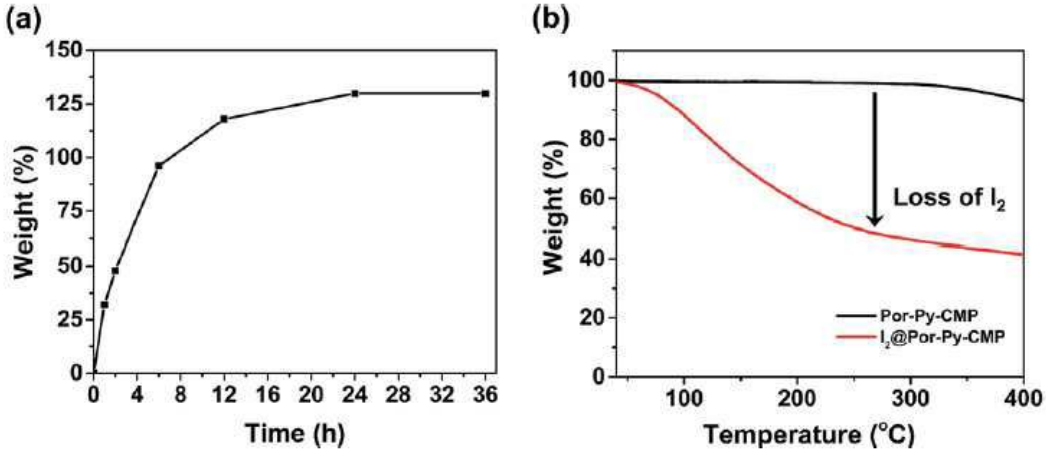
도면5


(a)
N2 adsorption (cm3/g)
800
600
400
200
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative Pressure (P/P0)
Adsorption
Desorption
(b)
dV(r)
0.08
0.06
0.04
0.02
0.00
1
2
3
4
5
6
Pore width (nm)

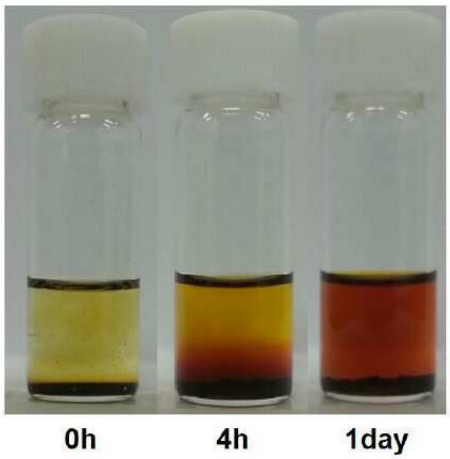
도면6


(a)
CO2 Adsorbed (mg/g)
Pressure (bar)
273K
298K
(b)
Gas uptake (mg/g)
CO2
CH4
N2
Pressure (bar)
(c)
Selectivity
CO2/CH4 : 50/50
CO2/N2 : 15/85
Pressure (bar)
(d)
Heat of Adsorption (kJ/mol)
Quantity Adsorbed (mmol/g)

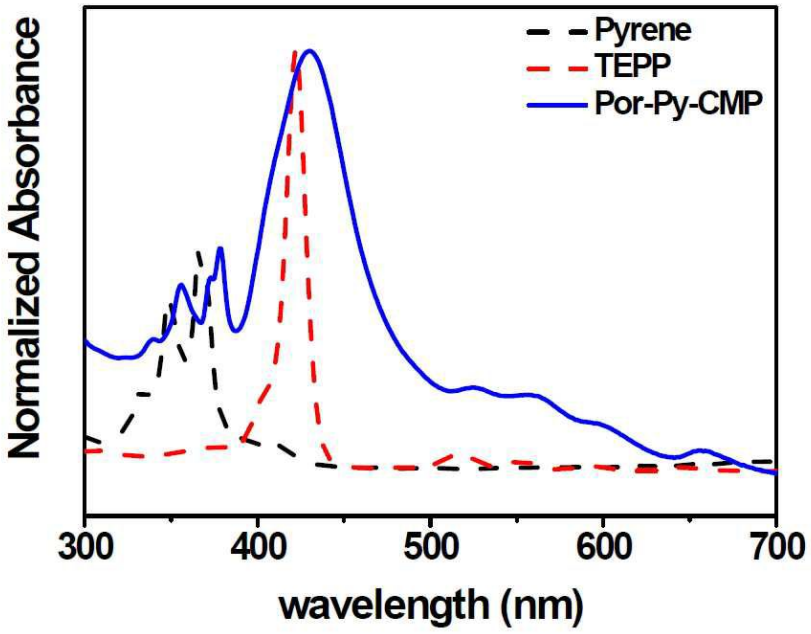
도면7


(a)
Weight (%)
Time (h)
(b)
Weight (%)
Loss of I2
Por-Py-CMP
I2@Por-Py-CMP
Temperature (°C)

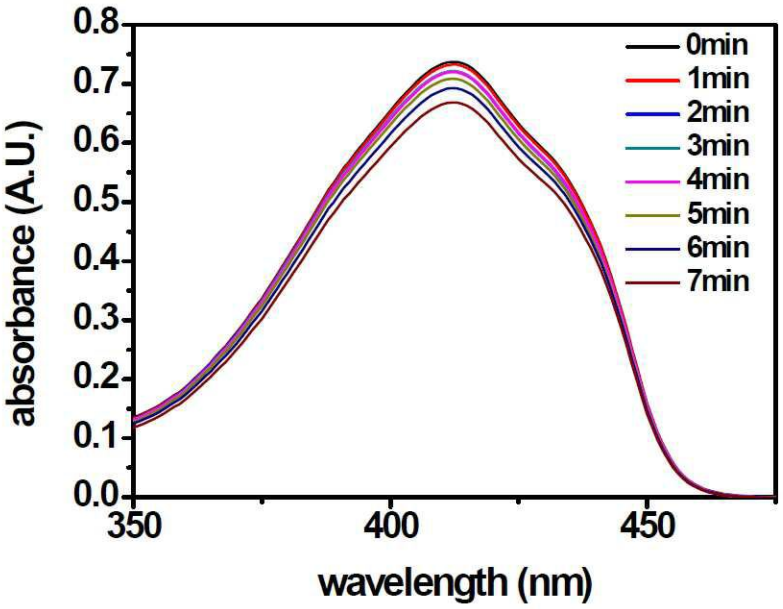
도면8


0h
4h
1day

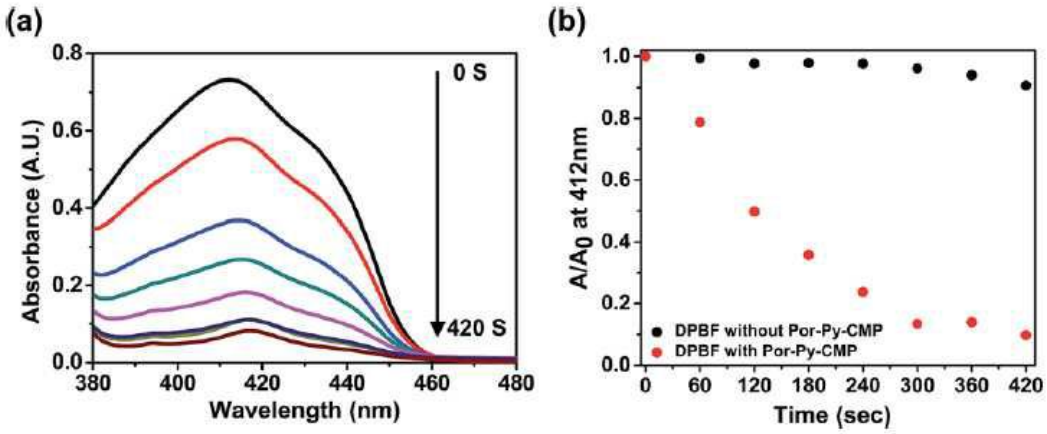
도면9


Pyrene
TEPP
Por-Py-CMP
Normalized Absorbance
300
400
500
600
700
wavelength (nm)

도면10


absorbance (A.U.)
wavelength (nm)
0min
1min
2min
3min
4min
5min
6min
7min

도면11


(a)
Absorbance (A.U.)
Wavelength (nm)
0 S
420 S
(b)
A/A0 at 412nm
Time (sec)
DPBF without Por-Py-CMP
DPBF with Por-Py-CMP

도면12

