(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0062110
(43) 공개일자 2024년05월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 16/02 (2006.01) *A62D 3/13* (2007.01)
A62D 3/17 (2007.01) *A62D 3/30* (2007.01)
B01J 31/06 (2006.01) *B01J 35/00* (2024.01)
(52) CPC특허분류
C08G 16/0231 (2013.01)
A62D 3/13 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0147634
(22) 출원일자 2023년10월31일
심사청구일자 2023년10월31일
(30) 우선권주장
1020220143980 2022년11월01일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
김종승
서울특별시 성북구 안암로 145
홍창섭
서울특별시 강남구 압구정로 151, 122동 904호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열, 김태훈

전체 청구항 수 : 총 5 항

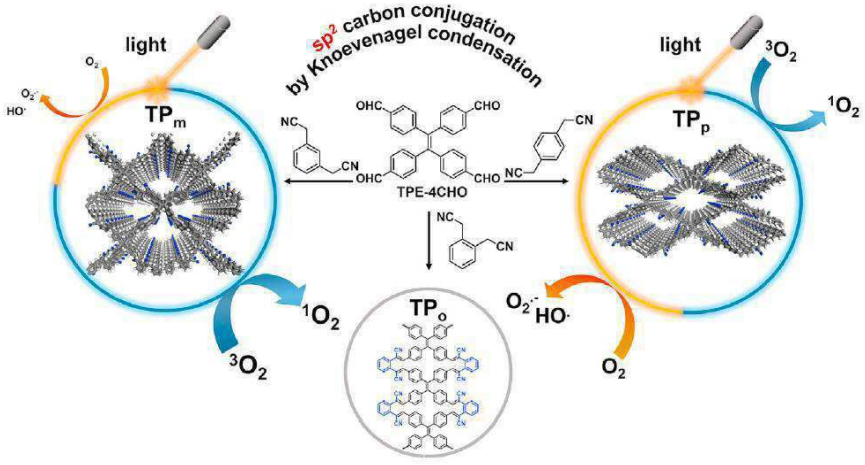
(54) 발명의 명칭 **다공성 유기 고분자 기반의 화학 작용제 제독을 위한 광 및 초음파 촉매**

(57) 요 약

본 발명은 다공성 유기 고분자 기반의 화학 작용제 제독을 위한 광 및 초음파 촉매에 관한 것이다.

본 발명에 따르면, 가시광선 또는 초음파 조사 조건에서 ROS 생성을 통해 화학 작용제를 효과적으로 제독할 수 있는 다공성 유기 고분자 및 촉매를 제공할 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
A62D 3/17 (2013.01)
A62D 3/30 (2013.01)
B01J 31/06 (2013.01)
B01J 35/30 (2024.01)
B01J 35/39 (2024.01)

(72) 발명자
김지현
서울특별시 성북구 안암로 145
윤홍렬
서울특별시 성북구 안암로 145
강동원
서울특별시 동작구 양녕로 274-11, 201호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711132422
과제번호 2018R1A3B1052702
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 정밀 신약 구현을 위한 차세대 분자테라노시스
기 여 율 60/100
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711140490
과제번호 2021R1A2B5B03086313
부처명 과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명 혁신적인 유해물질 탐지/제거를 위한 안정한 다공성 플랫폼 개발
기 여 율 20/100
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2021.09.01 ~ 2022.02.28
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1711132893
과제번호 2019M3E5D1A01068998
부처명 다부처
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 혁신형의사과학자공동연구(R&D)(과기정통부,복지부)
연구과제명 난치성 삼중음성유방암의 신규 표적치료제 상용화를 위한 프로드럭 개발
기 여 율 10/100
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2021.01.01 ~ 2021.12.31
이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1345331323
과제번호 2019H1A2A1074096
부처명 교육부
과제관리(전문)기관명 한국연구재단
연구사업명 4단계두뇌한국21사업(R&D)
연구과제명 암줄기세포 타겟을 위한 스마트 분자테라노시스 합성 및 개발
기 여 율 10/100
과제수행기관명 고려대학교
연구기간 2021.03.01 ~ 2022.02.28

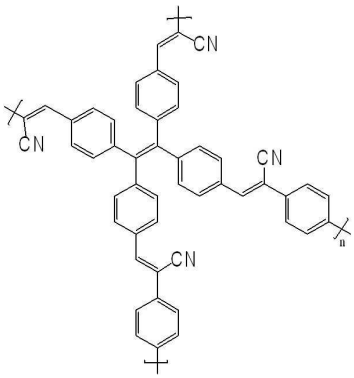
명 세 서

청구범위

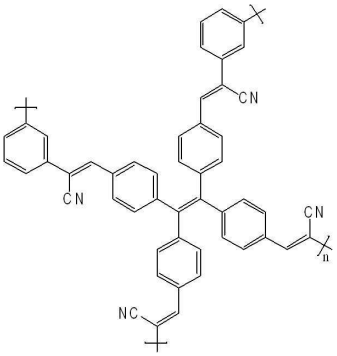
청구항 1

하기 [화학식 1] 내지 [화학식 3] 중 어느 하나로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자:

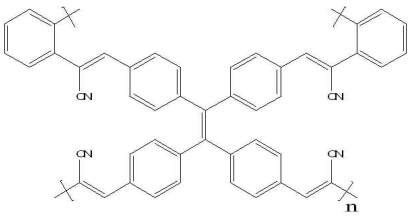
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



상기 [화학식 1] 내지 [화학식 3]에서,

상기 n은 1 내지 50의 정수이다.

청구항 2

제1항에 따른 다공성 유기 고분자를 포함하는 화학 작용제 제독용 광 및 초음파 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 화학 작용제는 수포작용제인 것을 특징으로 하는 화학 작용제 제독용 광 및 초음파 촉매.

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 수포작용제는 CEES (2-Chloroethyl ethyl sulfide), HD(Distilled Mustard, bis-(2-chloroethyl)sulfide), HN-1(Nitrogen Mustard, bis-(2-chloroethyl) ethylamine), HN-2(bis-(2-chloroethyl) methylamine) 및 L(Lewisite, Dichloro-(2-chlorovinyl) arsine)) 또는 이들의 시뮬런트로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상인 것을 특징으로 하는 화학 작용제 제독용 광 및 초음파 촉매.

청구항 5

제2항의 촉매를 화학 작용제에 적용하는 단계를 포함하는 화학 작용제 제독방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 다공성 유기 고분자 기반의 화학 작용제 제독을 위한 광 및 초음파 촉매에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 화학작용제(Chemical Warfare Agents)란, 사람·동물·식물에 직접적인 독성효과를 주기 위해 사용하는 기체·액체·고체 상태의 화학물질을 의미한다. 화학작용제는 크게 수포작용제(blister agent)와 신경작용제(Nerve agent)로 분류할 수 있다. 수포작용제 중에서 가장 대표적인 것으로 겨자계열의 가스(Sulphur mustard; Bis(2-chloroethyl)sulfide, HD)가 있다. 상기 HD는 황 겨자에 포함된 황이 염소 가스를 분리하고, 반응성이 매우 좋은 반응기가 되어 단백질이나 DNA를 직접 공격하여 독성을 나타낸다.

[0003] 실제 촉매성능 실험에서는 실작용제인 수포작용제를 다룰 수는 없으므로, 대부분의 연구는 일반 실험실에서 다룰 수 있는 농약의 일종인 유사 작용제로서 CEES (2-Chloroethyl ethyl sulfide)를 대상으로 촉매 성능을 측정한다. CEES는 분자구조가 겨자가스와 거의 비슷하지만 한쪽 끝에 염소기(-Cl)가 아닌 메틸기($-CH_3$)가 붙어있는 차이점이 있다.

[0004] 화학작용제의 해독 방법으로는 할로겐화수소 제거(dehydrohalogenation), 가수분해(hydrolysis) 및 산화(oxidation)가 있으며, 이들은 반응성 양이온 설포늄 고리의 형성을 억제하기 위해 구조를 변형시키는 것을 목표로 한다.

[0005] 상기 방법 중 할로겐화수소 제거 및 가수분해는 HD가 물에 섞이지 않기 때문에 속도가 느리다는 제한이 있는 반면, 산화는 유기 용매에서 수행이 가능하여 역학적으로 더 유리할 수 있다. 산화 공정의 주요 요구 사항은 과산화된 생성물인 2-클로로에틸 에틸 설폰($CEESO_2$)이 독성이 있는 것으로 알려져 있기 때문에 CEES에서 황을 선택적으로 산화하여 무독성 CEESO를 형성하는 것입니다. 단일항 산소(singlet oxygen $^1O_2$)는 금속 산화물과 과산화물이 원하지 않는 독성 설폰 생성물을 부분적으로 생성하기 때문에 무독성 생성물을 생성하는 유망한 경로가 될 수 있다. 따라서, $^1O_2$ 생성 전략은 과산화 없이 선택적 HD 제독을 위한 가장 바람직한 방법이 될 수 있다.

[0006] 최근 들어 수성 조건에서 반응성 산소종(ROS)의 생성에 초점을 맞춘 일부 감광제(photosensitizers, PS)가 보고된바 있다(비특허문헌 1). 하지만, HD의 해독을 위한 PS에 의한 ROS 생성은 불수용성으로 인해 유기 매체에서 재평가될 필요가 있다. 이러한 맥락에서 유기 매체의 빛 조사 하에서 ROS를 효율적으로 생성할 수 있는 새로운 PS의 개발은 현재 HD의 안전하고 효과적인 촉매 산화에 대한 집중적인 연구 주제이다(비특허문헌 2).

[0007] 최근에는 구조적 다양성, 넓은 표면적 및 조정 가능한 기능과 같은 강력한 특성을 가진 여러 금속 유기 프레임워크(metal-organic framework, MOF) 감광제가 보고된바 있다(비특허문헌 3). MOF 기반 감광제는 우수한 광산화 성능을 나타내지만 주로 중원자를 포함하는 포르피린 및 BODIPY 등으로 구성되는바, 구조적 다양성이 제한된다. 또한, 대부분의 관련 실험이 주변 조건이 아닌 외부 O_2 분위기에서 수행되어 실제 적용을 위한 촉매의 성능이 입증되지 않은 문제가 있다.

[0008] 한편, 다공성 유기 고분자(Porous organic polymers, POP)는 모듈식 구조, 고유한 다공성 및 장기 안정성으로 인해 매력적인 광촉매 물질로 부상하고 있다(비특허문헌 1). 완전히 sp2-혼성화된 탄소 공액 시스템은 밴드 갭

을 줄여 광범위한 가시광선을 수집할 수 있기 때문에 새로운 감광제 개발을 위한 매력적인 플랫폼이다. 또한 POP의 넓은 표면적과 기공 부피는 캡슐화하는 O_2 가스의 양으로 인해 ROS 생성을 가속화할 것으로 예상된다.

[0009] 전술한 기술적 배경하에서 본 발명자들은 ortho-, meta- 및 para-xylylene dicyanide를 사용하여 POP 기반 photo/sonosensitizer로서, 세 가지의 테트라페닐에틸렌(TPE) 기반 이성질체 폴리머인 다공성 유기 고분자(TP_o, TP_m 및 TP_p)를 합성하고, 상기 다공성 유기 고분자가 가시광선 또는 초음파 조사 조건하 양성자성 용매(protic solvent)에서 ROS 또는 $^1O_2$를 생성하여 CEES 산화에 현저한 성능을 나타내며, O_2 및 주변 대기 모두에서 상당한 전환율을 나타냄을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

선행기술문헌

특허문헌

[0010] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-2278739호

비특허문헌

[0011] (비특허문헌 0001) Zhang, T et al., Porous organic polymers: a promising

(비특허문헌 0002) platform for efficient photocatalysis. Mater. Chem. Front. 4, 332-353 (2020).

(비특허문헌 0003) Long, Z.-H et al., Superoxide ion and singlet oxygen photogenerated by metalloporphyrin-based metal-organic frameworks for highly efficient and selective photooxidation of a sulfur mustard simulant. ACS Appl. Mater. Interfaces 13, 37102-37110 (2021).

(비특허문헌 0004) Vellingiri, K et al., Metal-organic frameworks as media for the catalytic degradation of chemical warfare agents. Coord. Chem. Rev. 353, 159-179 (2017).

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명에서는 화학 작용제 제독을 위한 광 및 초음파 촉매용 다공성 유기 고분자를 제공하고자 한다.

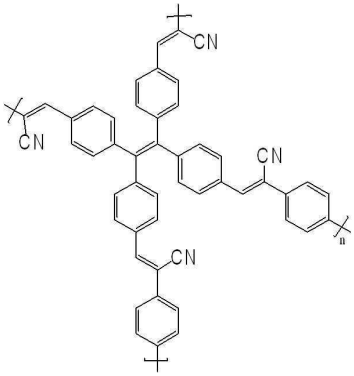
[0013] 또한, 본 발명에서는 상기 다공성 유기 고분자를 포함하는 화학 작용제 제독용 광 및 초음파 촉매를 제공하고자 한다.

[0014] 또한, 본 발명에서는 상기 촉매를 이용한 화학 작용제 제독방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

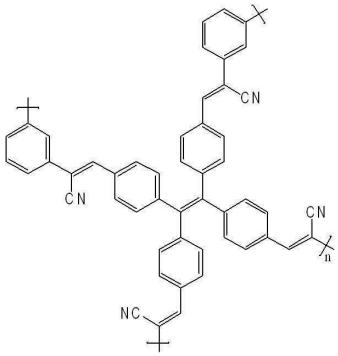
[0015] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 3] 중 어느 하나로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자를 제공한다:

[0016] [화학식 1]



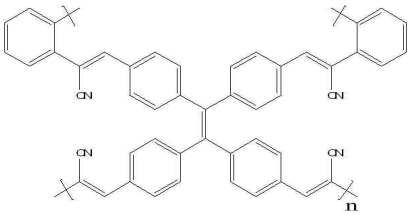
[0017]

[0018] [화학식 2]



[0019]

[0020] [화학식 3]



[0021]

[0022] 상기 [화학식 1] 내지 [화학식 3]에서,

[0023] 상기 n은 1 내지 50의 정수이다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 다공성 유기 고분자를 포함하는 화학 작용제 제독용 광 및 초음파 촉매를 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 이용한 화학 작용제 제독방법을 제공한다.

[0027] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[0028] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

[0029] 본 발명에 따르면, 가시광선 또는 초음파 조사 조건에서 ROS 생성을 통해 화학 작용제를 효과적으로 제독할 수 있는 다공성 유기 고분자 및 촉매를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 도 1은 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)의 합성 및 활성 산소종의 생성을 나타낸 개략도이

다.

도 2는 TP_o, TP_m 및 TP_p의 특성화 데이터로서, (A)는 IR 스펙트럼, (B)는 Solid-state ^{13}C NMR 스펙트럼, (C) 및 (D)는 각각 고체 상태 및 헥산에 분산된 UV-vis 스펙트럼, (E)는 밴드 구조 다이어그램(상단 및 하단 막대는 각각 POP의 전도(conduction) 및 가전자대(valence bands)를 나타냄), (F)는 77K에서의 N_2 등온선(Filled and open symbols indicate adsorption and desorption, respectively)을 나타낸다.

도 3은 TP_o, TP_m 및 TP_p 의 ROS 생성 능력을 비교한 것으로, (A)는 백색 LED 램프 조사 하에서 각각 TPE-4CHO 및 TPp가 존재하는 경우 ABDA와 비교하여 표준화된 흡광도 강도를 나타내고, (B)는 각 POP 존재 시 ABDA와 비교하여 표준화된 흡광도 강도를 나타낸다. (A, B)의 y축 값은 λ = 375nm에서 ABDA 인디케이터의 상대 최대 흡광도를 나타낸다. (C)는 $O_2^{\cdot -}$ 를 검출하기 위한 DHR123의 상대 최대 흡광도를 나타낸다(at λ = 510nm). (D)는 $HO^{\cdot}$ 를 검출하기 위한 RNO의 상대 최대 흡광도를 나타낸다(at λ = 420nm). (E-F)는 각각 TEMP를 사용하여 $^1O_2$를 검출하는 TP_o, TP_m 및 TP_p의 EPR 데이터(E) 및 DMPO를 사용하여 다른 라디칼 종을 검출하는 TP_o, TP_m 및 TP_p의 EPR 데이터(F)이다. (B-F)의 모든 실험은 각 POP(0.2mg/mL)를 포함하는 메탄올 용액에서 405nm 레이저($0.1W/cm^2$)를 사용하여 수행되었다. (G) TP_m 및 TP_p의 광촉매 ROS 생성 메커니즘을 나타낸 것이다.

도 4는 TP_m 및 TP_p에 의한 CEES의 광촉매 산화를 확인하기 위한 NMR 연구 결과로서, (A)는 TP_m 및 TP_p에 의한 CEES의 CEESO로의 광촉매 산화 메커니즘 및 CEES의 HO-매개 산화 매커니즘을 나타낸 개략도이다. (B-C)는 MeOD (B) 및 $CDCl_3$ (C) 중 1 atm O_2의 광 조사 하에서 TP_m 및 TP_p에 의한 시간 의존적 CEES 전환율을 나타낸 것이다. (D)는 40분 간격으로 3주기에 걸쳐 TP_m 및 TP_p의 재사용성 테스트 결과이고, (E-F)는 MeOD (E) 및 $CDCl_3$ (F) 중 주변 대기 하에서 TP_m 및 TP_p에 의한 CEES의 광촉매 산화 결과를 나타내고, (G)는 대조군 및 cadaverine (Cadv.; HO scavenger)와 TP_m 및 TP_p에 의한 전환율 비교 결과를 나타낸 것이다. 실험은 주변 대기 하에서 30분 동안 빛을 조사한 후 $CDCl_3$에서 수행되었고, 모든 실험에서, 450mW 출력의 405nm 레이저로 조사된 2mol% 촉매를 사용하였다.

도 5는 TP_m 및 TP_p에 의한 CEES의 초음파-촉매(Sono-catalytic) 산화 결과를 나타낸 것으로, (A)는 EPR에 의한 대조군, TP_m 및 TP_p에서 초음파 조사 후 $^1O_2$ 검출 결과를 나타내고, (B)는 1atm O_2에서 5W의 전력으로 20kHz 초음파에서 $CDCl_3$중 TP_m 및 TP_p(7mol%)의 초음파 조사 시간에 따른 CEES의 CEESO로의 전환율을 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)의 분말 XRD 패턴을 나타낸 것이다.

도 7은 TPE-4CHO, o-2CN 및 TP_o의 IR 데이터를 나타낸 것이다.

도 8은 TPE-4CHO, m-2CN 및 TP_m의 IR 데이터를 나타낸 것이다.

도 9는 TPE-4CHO, p-2CN 및 TP_p의 IR 데이터를 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)의 XPS 조사 스캔 데이터를 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)의 N1s 오비탈의 결합 에너지를 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)의 PLQY 데이터를 나타낸 것이다. 샘플을 석영 셀(beam path = 2 mm)에 채우기 전에 미세한 분말로 분쇄하였다. PLQY 평가를 위해 (a) 400 및 (b) 450nm에서 직접/간접 조명 시 빈 구(empty sphere)와 샘플의 PL 스펙트럼을 얻은 후 POP의 PLQY를 다음 방정식으로 계산하였다:

$$A = (1 - \frac{X_C}{X_B})$$

$$\Phi = \frac{E_C - (1-A)E_B}{A \cdot X_A}$$ (where X and E are referred as excitation and emission, respectively).

도 13은 TP_o (top: ×15,000), TP_m (middle: ×30,000) 및 TP_p (bottom: × 30,000) SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 14는 UV-vis 반사 스펙트럼으로부터 계산된 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)의 밴드갭을 나타낸 것이다.

도 15는 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)와 페로센(ferrocene)의 순환 전압전류법(Cyclic voltammetry) 데이터를 나타낸 것이다. POP의 에너지 수준을 측정하기 전에 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트(0.1M)가 포함된 무수 아세토니트릴 중 페로센을 참조로 사용하여 실험을 수행하였다. 작업 전극(working electrode)은 5wt% Nafion을 포함하는 POP의 물/이소프로필 알코올 현탁액을 드롭 캐스팅하여 준비하였다.

도 16은 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)의 열중량 곡선을 나타낸 것이다.

도 17은 77K의 N_2 등온선으로부터 N2 DFT 모델로 계산된 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)의 기공 크기 분포를 나타낸 것이다.

도 18은 TP_m과 TP_p의 구조 및 매커니즘을 나타낸 것으로, (a)는 TP_m과 TP_p 각각의 작용기 배향과 균일한 기공 크기 분포를 기반으로 도출한 2D 구조이고, (b)는 Knoevenagel 반응을 기반으로 한 TP_p의 대표적인 반응 메커니즘을 나타낸 것이다.

도 19는 다양한 조건에서 광유도된 일중항 산소 생성 결과를 나타낸 것으로, (a)는 ABDA와 일중항 산소의 반응 방식을 나타내고, (b)는 생성된 $^1O_2$를 비교하기 위한 MeOH 내 ABDA의 시간 의존적 흡수 스펙트럼을 나타낸다. TPE-4CHO 또는 TP_p(0.1mg/mL)를 함유한 ABDA(100uM)의 MeOH 용액에 백색 LED 램프 빛을 1분마다 조사하였다. (c-d)는 pH 7.4 (c) 및 pH 5.0 (d) Britton-Robinson 완충액에서 생성된 $^1O_2$를 비교하기 위한 ABDA 및 해당 비교 데이터의 시간 의존적 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다(λ = 375 nm). ABDA(100 μM) 완충액에서 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)가 포함된 용액에 백색광 램프(50mW)를 조사하였다.

도 20은 생성된 $^1O_2$를 비교하기 위한 MeOH 내 ABDA의 시간 의존적 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다. ABDA(100 μM)의 MeOH 용액에서 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)가 존재 또는 부존재하는 용액에 405nm의 빛이 조사되었다.

도 21은 이미다졸을 사용한 RNO를 통해 생성된 일중항 산소 검출 결과를 나타낸 것이다. 생성된 $^1O_2$를 측정하기 위해 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)(0.2mg/mL)가 포함된 RNO(100 μM) 및 이미다졸(1mM) 용액에 405nm 레이저 광을 10분마다 조사하였다. (a) RNO와 이미다졸과 $^1O_2$의 반응식을 나타내고, (b)는 λ = 420 nm에서 $^1O_2$를 감지하는 RNO의 상대 최대 흡광도를 나타내며, (c)는 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)가 존재 또는 부존재하는 MeOH 용액에서 이미다졸을 포함하는 RNO의 시간 의존적 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 22는 DHR123에 의해 생성된 슈퍼옥사이드 라디칼의 검출 결과를 나타낸 것이다. 생성된 $O_2^{\cdot -}$를 측정하기 위해 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)(0.2 mg/mL)가 포함된 DHR123(100 μM) 용액에 405 nm 레이저 광을 3분마다 조사하였다. (a)는 DHR123 산화 반응식을 나타내고, (b)는 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)가 존재 또는 부존재하는 $CHCl_3$ 용액에서 DHR123의 시간 의존적 흡수 스펙트럼을 나타낸 것

이다.

도 23은 RNO에 의해 생성된 하이드록실 라디칼의 검출 결과를 나타낸 것이다. 생성된 HO를 측정하기 위해 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)(0.2 mg/mL)가 포함된 RNO(100 uM) 용액에 405 nm 레이저 광을 10분마다 조사하였다. (a)는 RNO, 이미다졸과 $^1O_2$의 반응식을 나타내고, (b)는 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)가 존재 또는 부존재하는 MeOH 용액에서 RNO의 시간에 따른 흡수 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 24는 405 nm 레이저를 각각 20분 및 30분 동안 조사한 후 MeOD 용매에서 CEESO로의 CEES 광분해 ^1H 스펙트럼을 나타낸 것이다. 반응은 2mol% (a) TP_m 및 (b) TP_p 존재 하에 1 atm O_2 분위기에서 수행되었다. CEES 피크는 녹색으로 표시되고 CEESO 피크는 빨간색으로 표시된다.

도 25는 405 nm 레이저를 35분 동안 조사한 후 $CDCl_3$ 용매에서 CEESO로의 CEES 광분해 ^1H 스펙트럼을 나타낸 것이다. 반응은 2 mol% (a) TP_m 및 (b) TP_p 존재 하에 1 atm O_2 분위기에서 수행되었다. CEES 피크, CEESO 피크 및 VESO 피크는 각각 녹색, 빨간색 및 파란색으로 표시된다.

도 26은 TP_m 및 TP_p 광촉매의 재사용성을 확인하기 위한 CEESO로의 CEES 광분해 ^{13}C NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다. 각 사이클은 40분 동안 조사되고 반응 용기에서 CEESO를 제거하지 않고 새로운 CEES를 첨가하였다.

도 27은 광산화 전후의 TP_m 및 TP_p의 IR 데이터이다.

도 28은 405 nm 레이저를 30분간 조사한 후 CEESO로의 CEES 광분해 ^1H 스펙트럼을 나타낸 것이다. 반응은 주변 대기 하에서 MeOD 용액에서 수행하였다. CEES 피크는 녹색으로 표시되고 CEESO 피크는 빨간색으로 표시된다.

도 29는 405nm 레이저를 60분 동안 조사한 후 CEESO로의 CEES 광분해 ^1H 스펙트럼을 나타낸 것이다. 반응은 주변 대기 하에서 $CDCl_3$ 용액에서 수행하였다. CEES 피크, CEESO 피크 및 VESO 피크는 각각 녹색, 빨간색 및 파란색으로 표시된다.

도 30은 CEES의 초음파 매개 분해의 ^1H 스펙트럼을 나타낸 것이다. CEES 피크는 녹색으로 표시되고 CEESO 피크는 빨간색으로 표시된다.

도 31은 1atm 산소에 10시간 동안 노출된 CEES의 ^1H 스펙트럼을 나타낸 것이다. CEES는 1atm O_2의 $CDCl_3$에 배치되고, 피크는 산소에 노출되지 않은 CEES와 비교하였다.

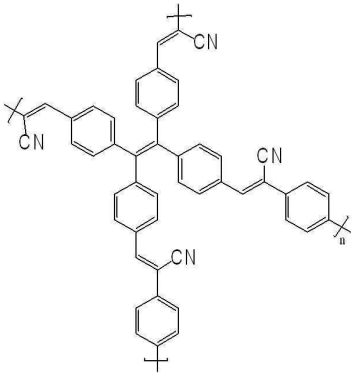
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0033] 본 발명자들은 ortho-, meta- 및 para-xylylene dicyanide를 사용하여 POP 기반 photo/sonosensitizer로서, 세 가지의 테트라페닐에틸렌(TPE) 기반 이성질체 폴리머인 다공성 유기 고분자(TP_o, TP_m 및 TP_p)를 합성하였으며, 상기 다공성 유기 고분자가 가시광선 또는 초음파 조사 조건하 양성자성 용매(protic solvent)에서 ROS 또는 $^1O_2$를 생성하여 CEES 산화에 현저한 성능을 나타내며, O_2 및 주변 대기 모두에서 상당한 전환율을 나타냄을 확인하고 본 발명을 완성하였다.

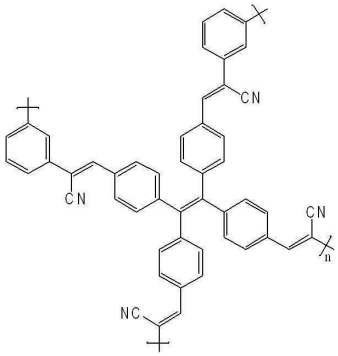
[0034] 따라서, 본 발명은 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 3] 중 어느 하나로 표시되는 것을 반복단위로 하는 다공성 유기 고분자를 제공한다:

[0035] [화학식 1]



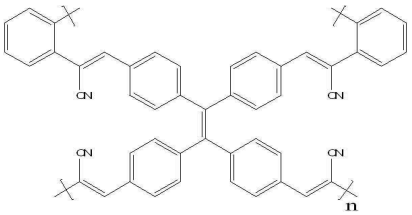
[0036]

[0037] [화학식 2]



[0038]

[0039] [화학식 3]



[0040]

[0041] 상기 [화학식 1] 내지 [화학식 3]에서,

[0042] 상기 n은 1 내지 50의 정수이다.

[0044] 또한, 본 발명은 상기 다공성 유기 고분자를 포함하는 화학 작용제 제독용 광 및 초음파 촉매를 제공한다.

[0045] 이때, 상기 화학 작용제는 수포작용제일 수 있다. 상기 수포작용제는 호흡기, 소화기 혹은 피부를 통하여 흡수되어 피부, 눈, 점막 등에 심한 통증 및 염증과 수포를 유발시켜 신체조직을 파괴하는 작용제를 의미한다.

[0046] 또한, 상기 수포 작용제는 CEES (2-Chloroethyl ethyl sulfide), HD(Distilled Mustard, bis-(2-chloroethyl)sulfide), HN-1(Nitrogen Mustard, bis-(2-chloroethyl) ethylamine), HN-2(bis-(2-chloroethyl) methylamine) 및 L(Lewisite, Dichloro-(2-chlorovinyl) arsine)) 또는 이들의 시뮬런트로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나 이상일 수 있다.

[0048] 또한, 본 발명은 상기 촉매를 화학 작용제에 적용하는 단계를 포함하는 화학 작용제 제독방법을 제공한다.

[0050] [실시예]

[0051] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위

한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0053] **실험 방법**

[0054] 물리적 측정(Physical Measurements)

[0055] 탈이온수는 Aqua MAXTM Basic360 시리즈를 사용하여 정제하였다. C, H, N의 원소 분석은 서강대학교 원소분석서비스센터에서 수행하였다. 분말 X선 회절 패턴은 Rigaku Ultima III 회절계에서 Cu Kα(λ = 1.5406Å)를 사용하여 기록하였다(scan speed: 0.01°/min, step size: 0.01°). Nicolet iS10 FT-IR 분광계를 사용하여 ATR 모듈로 적외선 스펙트럼을 얻었습니다. X선 광전자분광법은 고려대학교 반도체·디스플레이 녹색제조연구센터에서 수행하였다. 고체 NMR 실험은 Bruker AVANCE II+ 400MHz NMR 시스템을 이용하였고, 고체 UV 스펙트럼은 UV/VIS/NIR 분광 광도계를 사용하여 수집하였으며, 광발광 양자 수율(photoluminescence quantum yield, PLQY)은 적분구(ILF-835)를 사용하여 제논 램프 여기 소스가 있는 JASCO 분광형광계(FP-8600)에서 수득하였다. 주사전자현미경 이미지는 Hitachi SU-70을 사용하여 수득하고, 투과전자현미경 이미지는 Tecnai G2 20 S-Twin 현미경을 사용하여 수득하였으며, 순환 전압전류법 데이터(Cyclic voltammetry data)는 전위차계(eDAQ, EA161)를 사용하여 수득하였다. 열중량 분석은 Scinco TGA-N 1500을 사용하여 온도 범위 30~900℃(가열 속도 = 5℃ min^{-1})의 N_2(99.999%) 대기(유량 = 30 mL min^{-1})에서 수행되었다. 77K에서의 N_2 흡착 측정(N_2 sorption measurements)은 Micromeritics ASAP2020 기기에서 고순도 N_2 가스(99.999%)를 사용하여 최대 1atm의 가스 압력에서 수행하였으며, EPR 측정은 JES-X320(MA, USA)을 이용하여 수행하였다.

[0057] UV-Vis 흡광도 측정을 통한 용액 테스트(Solution Test)

[0058] UV-Vis 스펙트럼은 Jasco V-750 분광 광도계(Tokyo, Japan)를 사용하여 기록하였다. ROS를 검출하기 위한 ABDA, RNO 및 DHR은 Aldrich (St. Louis, MO, USA)에서 구입하였다. 광 조사에는 백색광 LED 램프(50mW)와 405nm 레이저(100mW/cm^2)를 사용하였다. ROS 지시약과 POP가 포함된 용액에 빛을 조사한 후 시린지 필터로 고상을 제거한 후 흡광도를 측정하였다. 단일항 산소를 검출하기 위해 MeOH에서 100 μM의 ABDA(또는 1mM 이미다졸 존재 하의 100 μM RNO)를 제조하였다. OH·생성은 MeOH의 100 μM RNO를 사용하여 감지하였다. $O2^{-\cdot}$ 생성을 확인하기 위해 $CHCl_3$에 100 μM의 DHR123을 준비하였다. 빛 조사 시 ROS 지시약의 흡광도 스펙트럼을 측정한 후 최대 강도 값을 정규화하여 ROS 생성 효능을 비교하였다(ABDA: 375 nm, RNO: 420 nm, DHR 123: 510 nm).

[0060] CEES 분해에 대한 NMR 연구

[0061] CEES(2-chloroethyl ethyl sulfide)는 Aldrich(MO, USA)에서 구입하였고, NMR 용매(MeOD 및 $CDCl_3$)는 Cambridge Isotope Laboratories, Inc.(MA, USA)에서 구입하였다. ^1H 및 ^{13}C NMR 스펙트럼은 Bruker 500MHz NMR 분광계(MA, USA)에서 수집하였다.

[0063] 초음파 실험(Ultrasound experiments)

[0064] 초음파 실험은 6.0mm 교체 가능한 티타늄 팁 프로브를 사용하여 20kHz에서 작동하는 Vibracell 모델 VCX750을 이용하여 수행하였다. 얼음물 욕조에서 온도를 4℃로 유지하고 초음파 처리 펄스 시퀀스를 1초/1초 켜기 및 끄기 주기로 설정하였다.

[0066] POP의 합성

[0067] 1,1,2,2-tetrakis(4-bromophenyl)ethene (TPE-4Br) 및 1,1,2,2-tetrakis(4-formylphenyl)ethene (TPE-4CHO)의

합성

[0068] 종래 문헌에 보고된 절차를 참고하여 TPE-4Br (A Flexible Microporous Hydrogen-Bonded Organic Framework for Gas Sorption and Separation. J. Am. Chem. Soc. *137*, 9963-9970) 및 TPE-4CHO (Aggregation-Induced Emission in Nanoconfined Environments and the Cononsolvency Effect. Macromolecules *51*, 5762-5772, Covalent Organic Framework with Frustrated Bonding Network for Enhanced Carbon Dioxide Storage. Chem. Mater. *30*, 1762-1768)를 합성하였다.

[0070] TP_p, TP_o, 및 TP_m의 합성

[0071] 다공성 유기 고분자 TP_p를 얻기 위해 TPE-4CHO(89.0mg, 0.2mmol)와 p-2CN(62.6mg, 0.4mmol)을 35mL Pyrex 셀에 넣고 4mL의 혼합 용매(1,2-dichlorobenzene : 1-Butanol = 1:1 v/v) 를 셀에 첨가하였다 (TP_o 및 TP_m의 합성에서는 p-2CN 대신 o-2CN 및 m-2CN을 각각 사용). 3회의 동결-펌프-해동 주기로 혼합물을 탈기시킨 후, 실온에서 동결되지 않은 상태가 될 때까지 데웠고, 0.4mL의 KOH(6M, aq)를 셀에 첨가하였다. 그런 다음 PTFE 캡으로 밀봉하고 마이크로파 반응기(CEM Discover, 100W, 150psi)를 사용하여 130℃에서 3시간 동안 조사하였다. 반응 후, 황색 침전물((TP_o 및 TP_m은 각각 갈색 및 황색)을 여과하여 수집하고 HCl(1M, aq), 에탄올, 아세톤 및 n-헥산으로 세척하였다. 세척된 침전물을 N_2 가스를 불어넣어 12시간 동안 건조시키고, 진공 하에 120℃에서 6시간 동안 탈기하여, 자일릴렌 디시아니드 이성질체(xylylene dicyanide isomer)를 제외하고 동일한 절차에 따라 TP_p, TP_o 및 TP_m을 제조하였다. 시료의 원소분석(%)은 다음과 같았다: **TP_p** (C, 65.72; H, 4.71; N, 4.60), **TP_m** (C, 80.14; H, 4.75; N, 5.79), **TP_o** (C, 66.25; H, 4.63; N, 5.48).

[0073] **결과 및 고찰**

[0074] 본 발명에 따른 3개의 2차원 POP(TP_o, TP_m 및 TP_p)는 잘 알려진 Knoevenagel 축합 공정을 통해 합성되었으며, 염기 존재하에서 1,1,2,2-tetrakis(4-formylphenyl)ethene(TPE-4CHO)와 xylylene dicyanide 이성질체(ortho-, meta-, para-)의 반응으로 완전한 sp2-conjugated 다공성 폴리머를 합성하였다. 이때, 마이크로파 조사 하에서 균질한 가열과 빠른 핵성을 유도하여 기존 용매열법(3일) 대비 3시간으로 합성 시간을 크게 단축하였다(Kang, D.W et al.,Cost-effective, high-performance porous-organic-polymer conductors functionalized with sulfonic acid groups by direct postsynthetic substitution. Angew. Chem. Int. Ed. 55, 16123-16126(2016).

[0075] 본 발명자들은 TPE와 xylylene dicyanide가 각각 전자 공여체와 전자 수용체 역할을 하여 다공성 공여체-수용체(donor-acceptor) 프레임워크를 구성할 것으로 예상하였다. 강력한 전자 흡인 그룹(electron-withdrawing group)인 니트릴(nitrile) 단위는 sp2-공액 시스템(sp2-conjugated system)에서 비어 있는 가장 낮은 분자 궤도를 낮추어 전하 재결합을 억제할 수 있는바, 본 발명에 따라 합성된 POP는 유망한 PS로 큰 잠재력을 가질 것으로 예상되었다.

[0076] 분말 X선 회절 데이터는 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자(TP_p, TP_o, 및 TP_m)가 비정질(amorphous)임을 나타낸다(도 6). Knoevenagel 축합 후, TPE-4CHO의 알데히드에 대해 1,693cm^{-1}을 중심으로 하는 적외선(IR) 스펙트럼의 C=O 스트레칭 피크 강도가 감소했는데, 이는 다공성 네트워크 구조를 형성하는 확장된 sp^2-C 접합(conjugation)이 존재함을 의미한다(도 7 내지 도 9). 흥미롭게도 모든 자일릴렌 디시안화물 이성질체에서 나타나는 2,250cm^{-1}의 뚜렷한 C≡N 스트레칭 피크는 2,216cm^{-1}(TPm 및 TPp) 또는 2,197cm^{-1}(TPo)로 적색 이동하였다(도 2A). 이러한 적색편이는 축합 반응으로 인해 C-N 결합 강도가 약화되었기 때문이다. X선 광전자 분광법 분석에 따르면 도 10 및 도 11에 나타난 바와 같이 본 발명에 따른 모든 POP에 C, N 및 O 원소가 존재하는 것을 확인할 수 있고, 각 POP 이성질체 내 니트릴기의 화학적 환경이 다르기 때문에 N1s 전자의 결합에너지도 서로 다른 것으로 나타났다. 고체 ^{13}C 핵자기 공명(^{13}C ssNMR) 데이터를 기록하여 POP에 대한 자세한 구조 정보를 얻었다(도 2B). 모든 NMR 스펙트럼에서 미반응 알데하이드에 해당하는 피크(region 1)가 약 170ppm에서 관찰되었다. 미반응 알데하이드로 인한 피크는 TP_p에서 더 강했는데, 이는 다른 두 POP보다 중합도가 낮음을 시사하는

것이다. 또한, sp^2(region 2, phenyl ring) 및 sp(region 3, nitrile group) 탄소 피크가 각각 150~130 및 110ppm에서 관찰되었다. Region 4(below 50 ppm)에 위치한 피크는 폴리머 골격의 미반응 벤질 시안화물(benzyl cyanide)에 잔류 n-헥산 및 sp^3 탄소가 있음을 나타낸다.

[0077] 다음으로, 본 발명에 따른 POP의 감광제로서의 잠재력을 확인하기 위해 광학적 및 전자적 특성을 조사하였다. 고체 UV-vis 흡수 스펙트럼에서 TP_o는 가시 영역에서 넓은 범위의 흡수를 나타내는 반면, TP_m과 TP_p는 모두 200-600 nm 흡수 범위에서 418 nm에서 최대 흡수 피크를 나타내었다(도 2C). 또한, 400(450)nm 여기 파장에서 광발광 양자 수율(photoluminescence quantum yield, PLQY)은 TP_o의 경우 0%(0%), TP_m의 경우 11%(13%), TP_p의 경우 13%(15%)로 결정되었다(도 12). 그러나 흡수 스펙트럼을 측정하기 위해 POP를 n-헥산에 분산시켰을 때 POP 이성질체 간에 차이가 나타났다(도 2D). 최대 흡수 피크는 488nm(TP_p)와 457nm(TP_m)로 이동했으며, TP_o에 대한 특정 피크는 관찰되지 않았다. 광학 반응의 차이를 이해하기 위해 주사 전자 현미경을 사용하여 POP 이성질체의 입자 크기를 측정하였다(도 13). 그 결과, POP들은 동일한 합성 방법을 사용함에도 불구하고 다양한 입자 크기를 나타내었다(TP_o: ~900 nm, TP_m: ~50 nm, TP_P: ~500 nm). 또한, ssUV 데이터의 Tauc 플롯으로 계산한 TP_o, TP_m 및 TP_p의 밴드 갭은 각각 1.74, 2.32 및 2.31 eV였다(도 14). 또한 Ag/AgCl을 기준 전극으로, 순환 전압전류법(cyclic voltammetry)을 통해 POP의 전위 수준을 결정하였다(도 15). 그 결과, 산화 공정의 경우 POP에 대한 HOMO의 전위 수준은 각각 진공 수준 대비 -5.77eV(TP_o), -5.58eV(TP_m) 및 -5.63eV(TP_p)로 계산되었다. POP의 고유한 광학 및 전자 특성을 시각적으로 식별하기 위해 모든 분석 데이터를 결합하여 POP의 밴드 다이어그램을 프로파일링하였다(도 2E).

[0078] 다음으로, 본 발명에 따른 POP의 열 안정성 측정 결과, 최대 150° C까지 구조적으로 안정함을 확인하였다(도 16). POP의 고유 다공성은 120℃에서 12시간 동안 탈기한 후 77K에서 질소 등온선을 측정하여 조사하였다(도 2F 및 도 17). Brunauer-Emmett-Teller 표면적은 8.8m^2g^{-1}(TP_o), 1138m^2g^{-1}(TP_m) 및 798m^2g^{-1}(TP_p)로 계산되었다. N_2-DFT 모델을 이용한 기공크기 분포분석 결과, 비다공성 TP_o 이성질체를 제외한 주요 기공크기는 1.18nm(TP_m)과 1.48nm(TPp)로 확인되었다. 모든 분석 결과를 고려하여 도출한 TP_m 및 TP_p에 대한 2차원 구조를 하기 도 18에 나타내었다.

[0079] TPE-4CHO 및 TP_p의 ROS 생성 능력은 백색 LED 램프 조사 하에서 $^1O_2$의 지표인 9,10-anthracenediyl-bis(methylene)dimalonic acid (ABDA)를 포함하는 메탄올 용액에서 평가하였다(도 3A 및 도 19). TPE 단량체는 대표적인 AIEgen(aggregation-induced emission luminogen)이므로 TPE-4CHO는 응집할 수 없기 때문에 유기 용매에서 감작 성능을 나타내지 않는다. 그러나 TP_p는 단량체와 동일한 용매 조건에서 상당한 양의 $^1O_2$를 생성한다. 다공성 프레임워크를 형성하는 사변형 코어(quadrilateral cores)가 있는 TPE 모이어티는 분자 내 회전, 진동 및 운동을 제한하여 AIE 기반 감광제와 유사한 성능을 나타내는 것으로 알려져 있고(Shustova, N.B et al., J. Am. Chem. Soc. 133, 20126-20129 (2011)), 더욱이, 중합(polymerization)은 단량체 분자와 비교하여 조밀한 에너지 수준 분포에 의해 시스템 간 교차(intersystem crossing, ISC) 과정을 촉진하는 것으로 밝혀진바 있다(Wu, W et al., Polymerizationenhanced photosensitization. Chem 4, 1937-1951(2018)). 각 TP_o, TP_m 및 TP_p의 광 유도 ROS 생성(photo-induced ROS generation)은 도 2A에 표시된 조건 및 405nm 광을 사용하여 측정하였다(도 3B 및 도 20). 세 가지 이성질체 중 TP_m은 다른 두 이성질체보다 더 큰 표면적, 더 작은 입자 크기 및 더 많은 중첩된 에너지 상태에 따른 더 빠른 ROS 확산으로 인해 가장 효율적인 $^1O_2$ 생성 능력을 나타내었다. 다음으로, 대체 $^1O_2$ 지표인 p-니트로소 디메틸아닐린(RNO)과 이미다졸의 혼합물을 사용하여 POP의 $^1O_2$ 생성 능력을 조사한 결과, TPm이 420nm에서 RNO 흡광도가 현저하게 감소하는 것을 확인하였다(도 21). 다음으로, 밴드 갭 다이어그램(그림 2E)을 통해 슈퍼옥사이드(superoxide)($O_2^{\cdot-}$) 생성을 예측할 수 있으므로 dihydrorhodamine123(DHR123)을 지표로 사용하였다. TP_p의 경우, TP_o 및 TP_m에 비해 약 500nm에서 DHR123의 흡광도 피크가 선택적으로 증가하였다(도 3C 및 도 22). 더욱이 RNO 실험에서 TP_p는 $O_2^{\cdot-}$뿐만 아니라 수많은 수산

기 라디칼(HO)을 생성하는 것을 확인하였다. 상기 HO는 생성된 $O_2^{\cdot -}$로부터 생성되는 것으로 추측된다(도 3D 및 도 23). 결과적으로, 상기 결과들을 통해 TP_p가 $^1O_2$와 HO· 모두 효율적으로 생성할 수 있음을 확인하였다.

[0080] 빛 조사 하에서 POP에 의해 생성된 ROS 유형을 추가로 검증하기 위해 전자 상자성 공명(electron paramagnetic resonance, EPR) 데이터를 수집하였다. POP에 의한 $^1O_2$ 생성은 스핀 트랩 에이전트(spin-trapping agent)로 tetramethyl-4-piperidone (TEMP)을 사용하여 확인하였다(도 3E). TP_m의 TEMP의 강도는 가장 높은 것으로 확인되었으며, 이는 ABDA 및 RNO+이미다졸 지표를 사용한 흡광도 스펙트럼의 결과와 잘 일치하였다(도 20-21). 또한, 다른 라디칼 종의 존재를 평가하기 위해 라디칼 스핀 트랩으로 5,5-dimethyl-1-pyrroline N-oxide (DMPO)을 사용하였다. $O_2^{\cdot -}$에 할당할 수 있는 강한 신호가 EPR 스펙트럼에서 확인되었으며, TP_p는 DHR123 흡광도 데이터(도 22)와 일치하게 DMPO 강도가 가장 높은 것으로 나타났다(도 3F). 또한, 본 발명자들은 TP_m에 비해 $^1O_2$ 촉매작용이 적지만 TP_p의 생성 성능이 더 급진적인 이유를 다음과 같이 파악하였다. 일반적으로 특정 PS 시스템에서 생성된 ROS의 양과 유형은 삼중항 전자가 ROS 생성 메커니즘에 포함될 때 서로 경쟁할 수 있다(도 3G). Zhang과 동료들이 보고한 전도대(conduction band, CB)와 관련된 ROS 생성 메커니즘에 따르면(Zhang, K.A.I et al., (2015). Adv. Mater. 27, 6265-6270), ICS는 CB의 전자가 우선적으로 기판으로 전달될 때 삼중항 상태를 형성하는 데 덜 유리하다. 밴드 갭 다이어그램(도 2E)을 기반으로, TP_p에 의한 향상된 $O_2^{\cdot -}$ 생성은 $O2/O_2^{\cdot -}$ 수준에 상대적으로 가까운 CB 수준에서 발생하여 생성되는 $^1O_2$의 양이 적어질 것으로 예상된다. 이에 비해 TP_m의 CB 수준은 TP_p의 수준보다 높기 때문에 ISC 경로가 우세하여 지배적인 $^1O_2$ 생성에 대한 삼중항 상태로 이어진다. 결과적으로, 본 발명에서는 전술한 실험 결과들을 통해 TP_m이 TP_p보다 더 많은 $^1O_2$를 생성한다는 것을 확인하였다.

[0081] 다음으로, 가시광선 조사 하에서 본 발명에 따른 POP에서 생성된 ROS에 의한 CEES의 광촉매 제독 실험을 수행하였다. CEES는 염소 이탈 그룹이 있는 단일 친전자성 β-카본으로 인해 HD보다 독성이 적기 때문에 안전한 실험을 위한 HD 대체물로 선택되었다(도 4A). 광촉매 제독 능력을 평가하기 위해, POP 광촉매(2 mol%)를 1 atm O_2 하의 CEES와 함께 용매인 MeOD에 분산시킨 후, 혼합물에 405 nm 레이저를 조사하였다(도 4B 및 도 24, 표 1). TP_m 및 TP_p에 의한 CEES 전환의 시간 의존적 비율은 NMR로 추적하였으며, 되었으며, 각 반응은 $t_{1/2}$ = 4.5분인 TP_m의 경우 20분 이내에 완료되었고, $t_{1/2}$ = 12.5분인 TP_p의 경우 30분 이내에 완료되었다. 흥미롭게도 이 촉매 반응은 과산화된 독성 부산물 $CEESO_2$를 생성하지 않았으며, 그 효율은 Br-BDP@NU-1000($t_{1/2}$ = ~2min) 및 PCN-222/MOF-545($t_{1/2}$ = ~8min)와 같은 MOF 기반 광촉매의 효율과 비슷하였다(Liu, Y et al., ACS Nano 9, 12358-12364((2015), Atilgan, A et al., ACS Appl. Mater. Interfaces 9, 24555-24560(2017)). 마찬가지로 극성 비양성자성 용매(polar aprotic solvent)($CDCl_3$)를 사용하는 것을 제외하고 동일한 조건에서 CEES 전환을 평가하였으며, 그 결과 전환율은 35분 이내에 거의 100%에 도달했으며, TP_m과 TP_p의 반감기는 각각 9분과 15분으로 확인되었다(도 4C). 또한, TP_m과 TP_p는 유사하게 CEESO와, 하이드로퍼옥실 설포늄 일라이드 중간체(hydroperoxyl sulfonium ylide intermediate)를 통해 형성된 설폭사이드 제거 생성물인 소량의 비닐 에틸 설폭사이드(vinyl ethyl sulfoxide)를 생성하였다(도 25, 표 2).

표 1

[0082]

Product ratio	CEESO	$CEESO_2$	VESO
TP_p	99.5%	-	< 0.5%
TP_m	99.5%	-	< 0.5%

표 2

Product ratio	CEESO	$CEESO_2$	VESO
TP_p	86%	-	14%
TP_m	89%	-	11%

[0083]

[0084] 광촉매의 재사용성은 각 주기마다 40분 동안 새로운 CEES를 3회 연속 주입하여 테스트하였다(도 4D 및 도 26). 반복 테스트 동안 TP_m과 TP_p는 과산화된 설폰을 생성하지 않았으며 효율성이 저하되지 않았다. 또한, 반복 측정 후 TP_m과 TP_p의 IR 데이터를 수집하여 구조적 변화를 확인한 결과, 두 IR 패턴 모두 눈에 띄는 변화는 없는 것을 확인하였다(도 27). 또한, 실제 응용 분야에 사용되는 멤브레인이나 직물과 같은 복합 재료의 경우 비양성자성 용매에서의 촉매 성능이 필수적인데, 본 발명에 따른 POP는 긴 조사 시간에도 불구하고 비양성자성 용매에서도 독성 $CEESO_2$가 관찰되지 않은바, 이를 통해, 본 발명에 따른 POP의 높은 응용 가능성을 확인하였다.

[0085] 다음으로, 주변 대기(ambient atmosphere)(only 21% O_2 농도)에서의 TP_m 및 TP_p의 광촉매 능력을 평가하였다(도 4E, 도 28, 표 3). TP_m 및 TP_p를 사용한 MeOD의 CEES 광산화 측정 결과, CEESO로의 전환은 각각 20분($t_{1/2}$ = 4.5분) 및 30분($t_{1/2}$ = 12분) 이내에 완료되었다. 놀랍게도 TP_m과 TP_p 사이의 운동학적 차이(kinetic difference)는 O_2 대기에서의 광산화에 대한 것보다 작았다(도 4B). TP_p의 경우, 주변 공기에서의 반응은 O_2 분위기에서의 반응보다 약간 빠르며, 이는 주변 대기에 노출된 MeOD가 HO· 생성을 촉진하기 위해 상대적으로 더 많은 양의 물을 포함하고 이것이 상대적으로 낮은 농도의 O_2 효과를 보상한다는 가설로 설명할 수 있다.

표 3

Product ratio	CEESO	$CEESO_2$	VESO
TP_p	99.9%	-	< 0.1%
TP_m	99.9%	-	< 0.1%

[0086]

[0087] 비양성자성 용매 $CDCl_3$를 사용하여 동일한 실험을 수행하였다(도 4F, 도 29, 표 4). O_2 농도는 도 4B의 조건보다 상당히 낮았지만, TP_m 및 TP_p에 의해 촉매될 때 CEES의 약 100%가 1시간 이내에 설폭사이드 생성물로 전환되었다(각각 $t_{1/2}$ = 27분 및 31분). 또한, 두 경우 모두 과산화된 설폰 생성물은 관찰되지 않았다. TP_p는 TP_m보다 $^1O_2$를 적게 생성했음에도 불구하고 주변 대기에서는 TP_m과 TP_p의 성능 차이가 감소했는데, 이는 $^1O_2$가 CEES를 변형시키는 주요 종으로 알려져 있기 때문에 다소 이례적이다. 이러한 결과는 산소 농도에 크게 의존하는 $^1O_2$ 생성 메커니즘에 대한 TPm의 강한 의존성과 관련이 있으며 그 메커니즘은 도 4A에 나타내었다. CEES 산화에서 HO· 라디칼의 역할을 확인하기 위해 2.0 mM 카다베린(cadaverine, Cadv.)을 용액에 첨가하였다(도 4G). Cadv.는 2.0 mM과 같은 낮은 농도에서 HO·의 효과적인 제거제 역할을 할 수 있다(그러나 $^1O_2$에는 거의 영향을 미치지 않음)(Das, K.C. et al, Mol. Cell. Biochem. 262, 127-133(2004)). Cadv.가 있는 경우 촉매 성능은 두 POP 모두에서 크게 억제되었다(TP_m 및 TP_p의 경우 각각 1.8배 및 5.6배). RNO 인디케이터 흡광도 실험 결과(도 3D)는 HO·가 주변 대기 조건에서 독성 설폰 부산물을 형성하지 않고 CEES 산화에 $^1O_2$만큼 기여할 수 있음을 보여주었다. 전술한 결과들을 통해, 본 발명의 POP가 대기 실험 조건에서도 우수한 성능과 안전성을 갖춘 광촉매로 활용될 수 있음을 확인하였다.

표 4

[0088]

Product ratio	CEESO	$CEESO_2$	VESO
TP_p	88%	-	12%
TP_m	85%	-	15%

[0089] 다음으로, 본 발명에 따른 POP의 초음파감응제(sonosensitizer)로서의 능력을 평가하였다. 일반적으로 초음파를 적용하여 초음파감응제가 발생된 초음파 발광 에너지를 흡수하면, 가전자대(valence band)의 전자와 CB의 정공이 동시에 생성된 후 표면으로 이동하여 추가 산화환원 반응이 일어나 ROS가 생성된다. 촉매 성능을 평가하기 전에 EPR 측정을 사용하여 TEMP를 통해 POP에 의한 $^1O_2$ 생성을 검증하였다(도 5A). POP의 음파촉매(sono-catalytic) 성능을 탐색하기 위해 20kHz의 주파수에서 초음파를 적용하였다. TP_m과 TP_p는 4.5시간 동안 조사시 모두 CEES를 선택적으로 CEESO로 완전히 변환시키는 능력을 보여주었다(도 5B 및 도 30). 흥미롭게도 전술한 POP를 이용한 광촉매 조건에서의 결과와는 대조적으로, 비양성자성 용매 조건에서는 제거 생성물을 포함한 다른 부산물 없이 CEESO만이 생성되었다. CEES를 O_2에 장기간 노출한 후에도(12시간), 초음파 및 촉매가 없는 대조군은 화학적 이동에 변화가 없었다(도 31). 이러한 결과들을 통해, 본 발명에 따른 POP를 포함하는 초음파감응제에 의해 다른 독성 부산물 없이 CEESO를 생성하기 위한 선택적 산화가 가능함을 확인하였다.

[0091] **결론**

[0092] 요약하면, 본 발명에서는 합성된 TPE 기반 POP를 이용하여 CEES의 빛과 초음파를 통한 제독 방법을 제시하였다. 본 발명에 따른 POP인 다공성 유기 중합체 이성질체 (TP_p, TP_m, TP_o)는 분자 전체가 sp2-혼성화된 탄소 골격 구조를 가진 3개의 이성질체 테트라페닐에틸렌 기반구조이며 마이크로파를 이용하여 3시간의 단시간 내에 합성하였다. TP_m은 $^1O_2$를 효율적으로 생성한 반면 TP_p는 라디칼류인 $O_2^{\cdot -}$와 HO· 를 생성하였으며, 또한, TP_m 및 TP_p는 405 nm 광 조사 하에서 t1/2 = 4.5 및 12분으로, CEES 산화가 크게 향상되었다. 또한, 본 발명에서는 대기조건에서도 TP_m과 TP_p가 가시광선 조사 하에 ROS를 효율적으로 생성하여 CEES를 선택적으로 무독성 2-클로로에틸 에틸 설폭사이드(CEESO)로 전환하며, 또한 초음파 조사하에서 $^1O_2$를 생성하여 CEES를 CEESO로 선택적으로 변환할 수 있음을 확인하였는바, 본 발명은 ROS를 생성하기 위한 새로운 POP 광 및 초음파 촉매로 유용하게 활용될 것으로 기대된다.

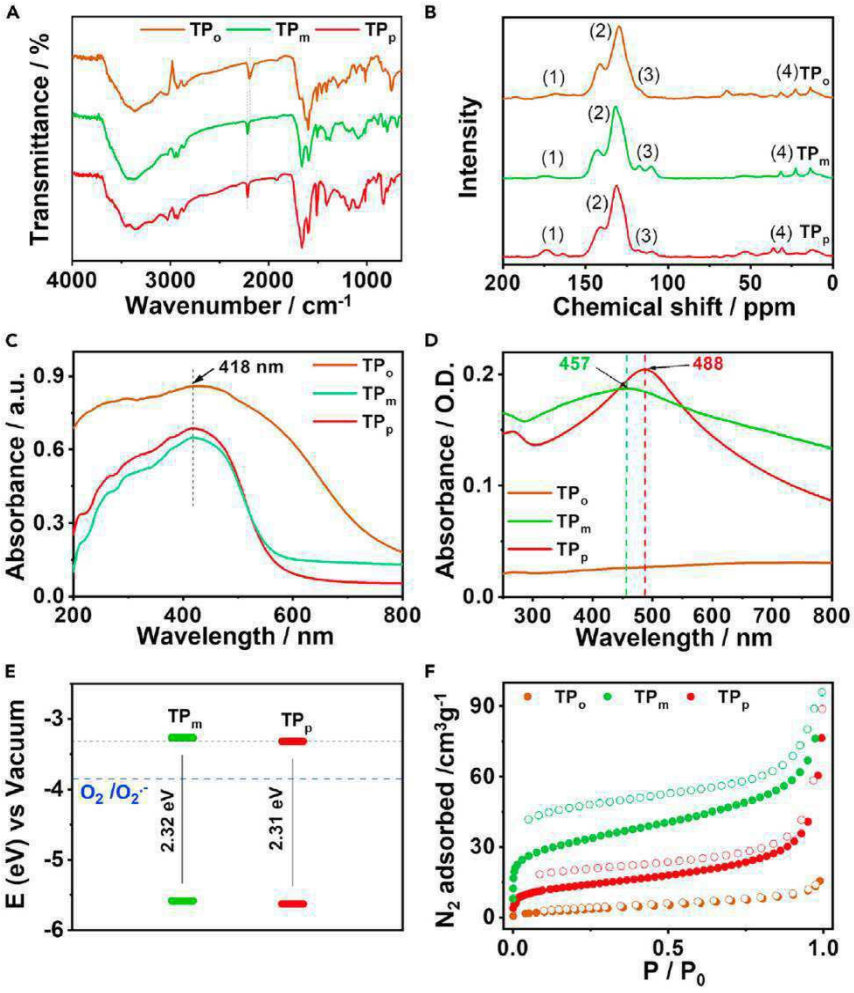
[0094] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

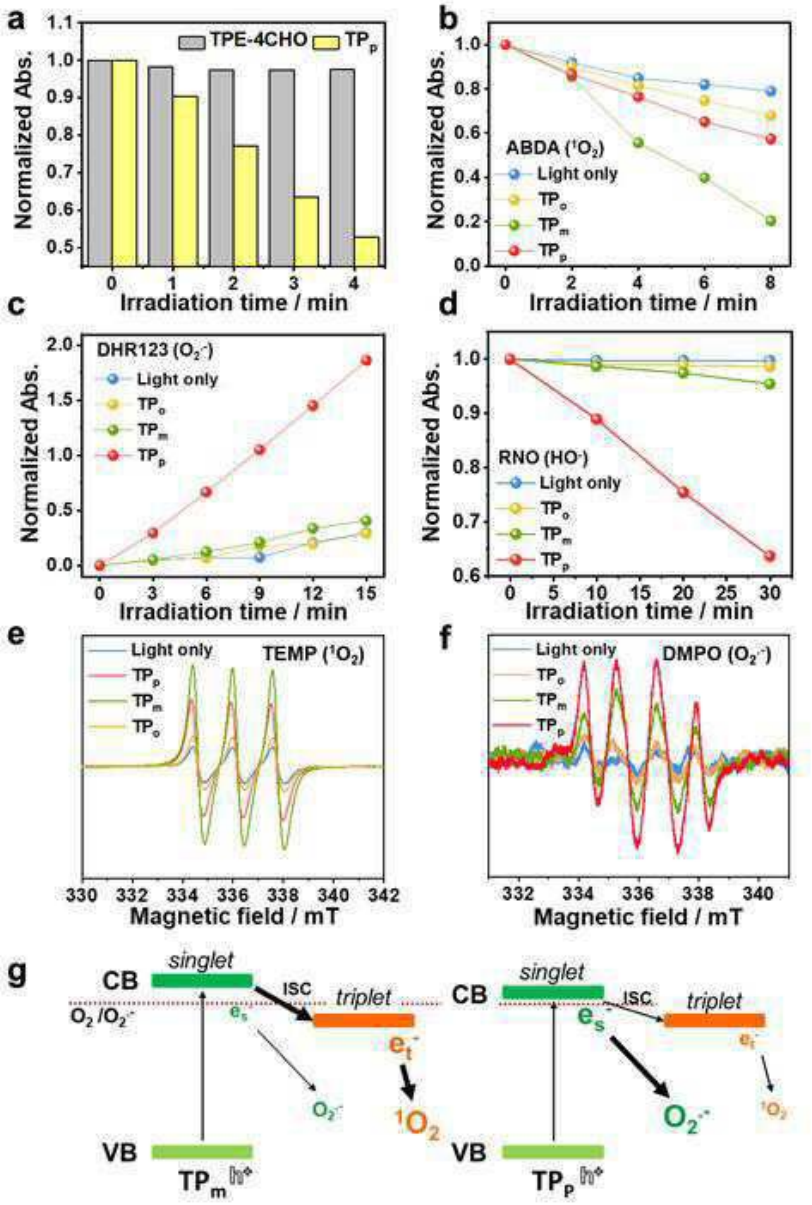
도면1


light
sp^2 carbon conjugation
by Knoevenagel condensation
TP_m
TP_p
TP_o
TPE-4CHO
$^1O_2$
$^3O_2$
$O_2^{\cdot-}$
$HO^{\cdot}$
O_2

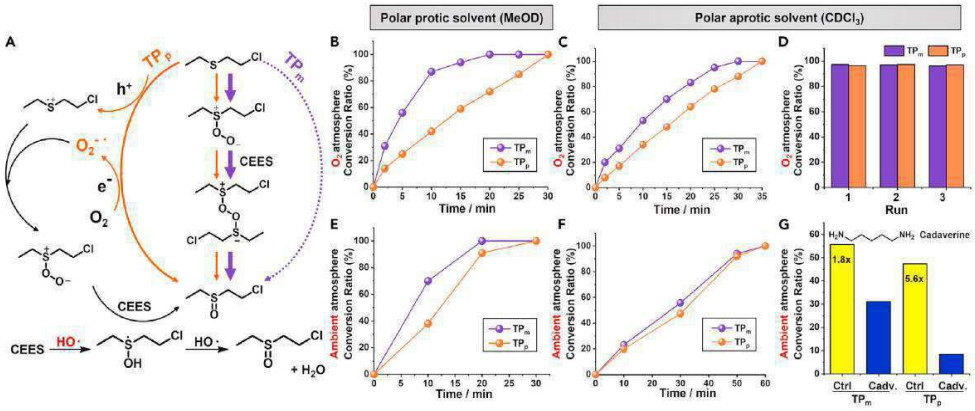
도면2


A
Transmittance / %
Wavenumber / cm^{-1}
B
Intensity
Chemical shift / ppm
C
Absorbance / a.u.
418 nm
Wavelength / nm
D
Absorbance / O.D.
457
488
Wavelength / nm
E
E (eV) vs Vacuum
$O_2/O_2^{\cdot-}$
2.32 eV
2.31 eV
F
N_2 adsorbed /cm^3g^{-1}
P / P_0

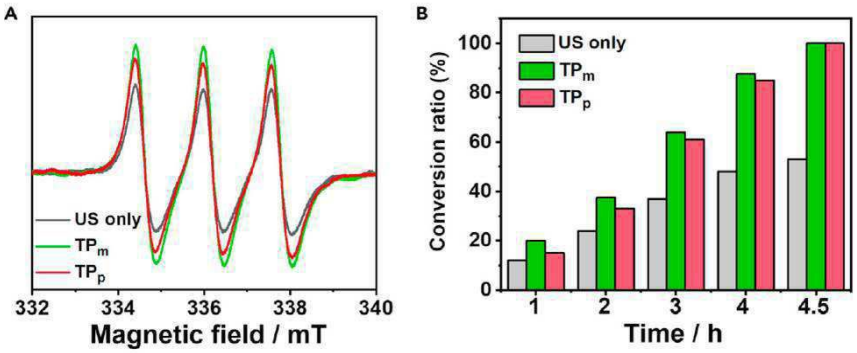
도면3


a
TPE-4CHO
TP$_p$
Normalized Abs.
Irradiation time / min
b
ABDA ($^1O_2$)
Light only
TP$_o$
TP$_m$
TP$_p$
Normalized Abs.
Irradiation time / min
c
DHR123 ($O_2^{\cdot-}$)
Light only
TP$_o$
TP$_m$
TP$_p$
Normalized Abs.
Irradiation time / min
d
RNO ($HO^{\cdot}$)
Light only
TP$_o$
TP$_m$
TP$_p$
Normalized Abs.
Irradiation time / min
e
Light only
TP$_p$
TP$_m$
TP$_o$
TEMP ($^1O_2$)
Magnetic field / mT
f
Light only
TP$_o$
TP$_m$
TP$_p$
DMPO ($O_2^{\cdot-}$)
Magnetic field / mT
g
CB
singlet
ISC
triplet
O_2 /$O_2^{\cdot-}$
e_s^-
e_t^-
$O_2^{\cdot-}$
$^1O_2$
VB
TP$_m$
h^+
CB
singlet
ISC
triplet
e_s^-
e_t^-
$O_2^{\cdot-}$
$^1O_2$
VB
TP$_p$
h^+

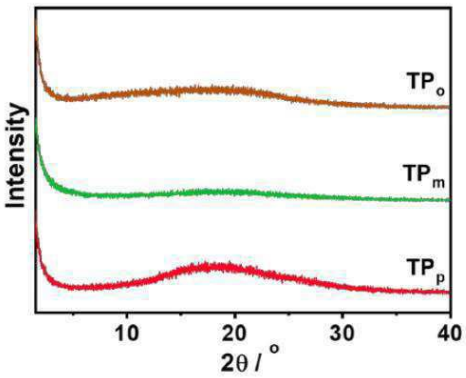
도면4


A
TP$_o$
TP$_m$
h^+
$O_2^{\cdot-}$
e^-
O_2
CEES
CEES
CEES
HO$^{\cdot}$
HO$^{\cdot}$
OH
+ H_2O
Polar protic solvent (MeOD)
Polar aprotic solvent (CDCl$_3$)
B
C
D
E
F
G
O_2 atmosphere Conversion Ratio (%)
Ambient atmosphere Conversion Ratio (%)
Time / min
Run
TP$_m$
TP$_p$
Cadaverine
1.8x
5.6x
Ctrl
Cadv.
Ctrl
Cadv.
TP$_m$
TP$_p$

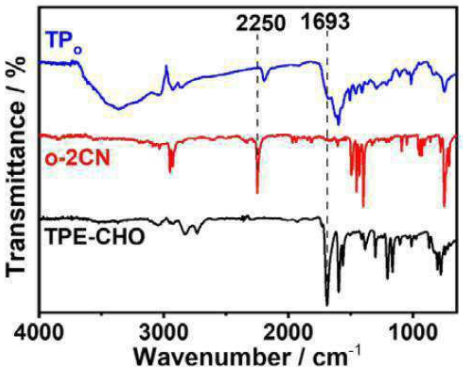
도면5


A
US only
TPm
TPp
332
334
336
338
340
Magnetic field / mT
B
Conversion ratio (%)
0
20
40
60
80
100
US only
TPm
TPp
1
2
3
4
4.5
Time / h

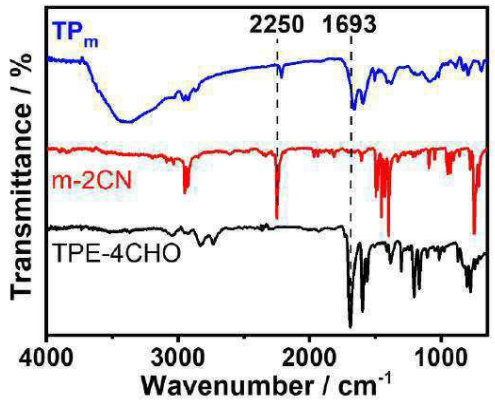
도면6


Intensity
TPo
TPm
TPp
10
20
30
40
2θ / °

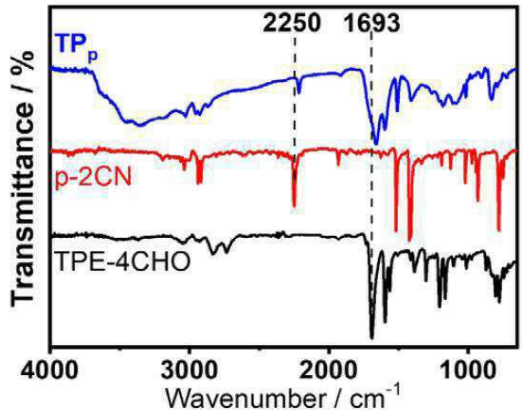
도면7


2250
1693
TPo
o-2CN
TPE-CHO
Transmittance / %
4000
3000
2000
1000
Wavenumber / cm-1

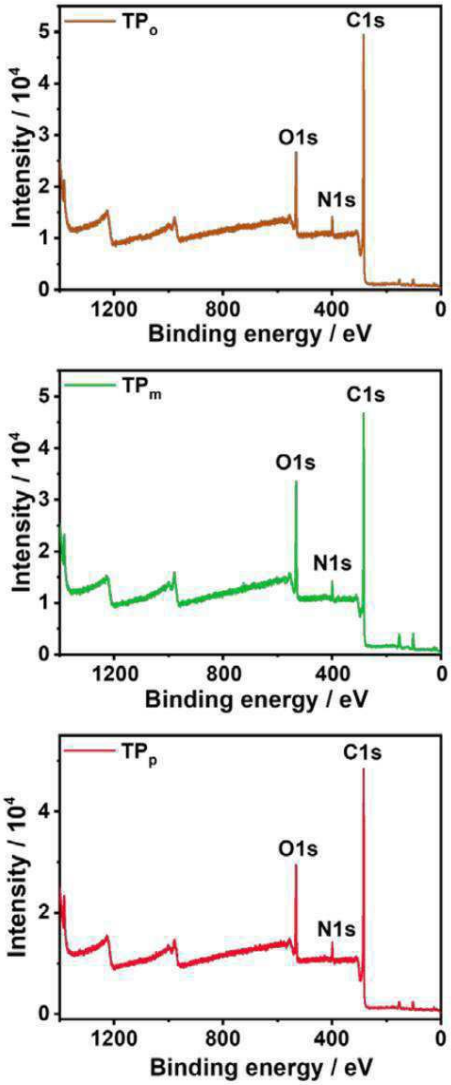
도면8


TP$_m$
2250
1693
m-2CN
TPE-4CHO
Transmittance / %
4000
3000
2000
1000
Wavenumber / cm^{-1}

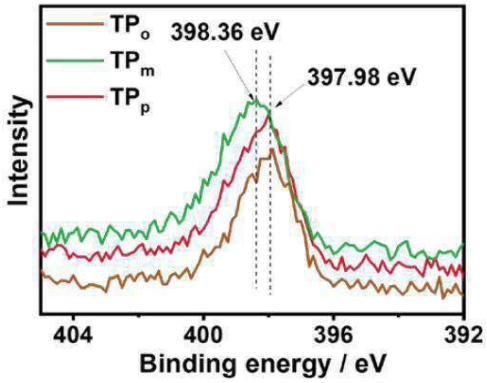
도면9


TP$_p$
2250
1693
p-2CN
TPE-4CHO
Transmittance / %
4000
3000
2000
1000
Wavenumber / cm^{-1}

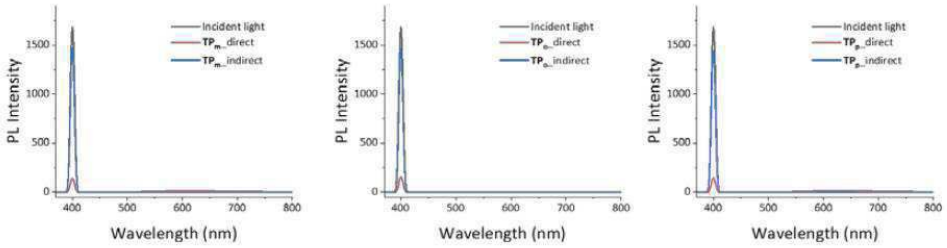
도면10


TP$_o$
C1s
O1s
N1s
Intensity / 10^4
Binding energy / eV
TP$_m$
C1s
O1s
N1s
Intensity / 10^4
Binding energy / eV
TP$_p$
C1s
O1s
N1s
Intensity / 10^4
Binding energy / eV

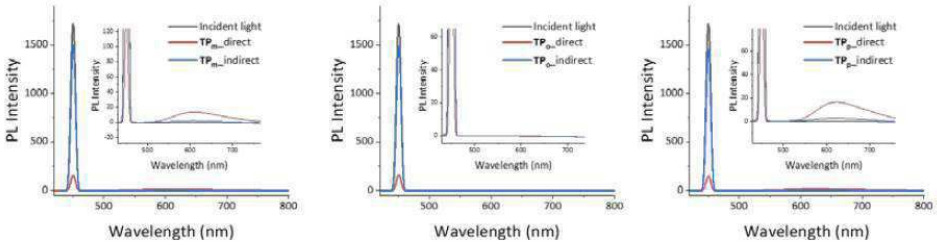
도면11


TP$_o$
TP$_m$
TP$_p$
398.36 eV
397.98 eV
Intensity
Binding energy / eV

도면12

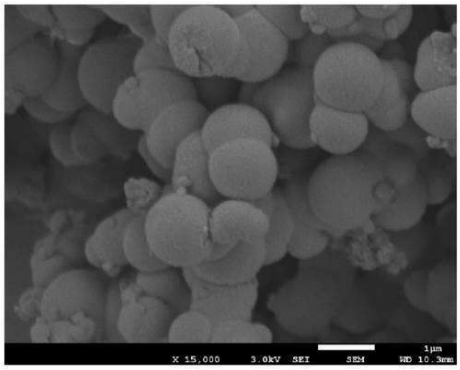

PL Intensity
Wavelength (nm)
Incident light
TPm_direct
TPm_indirect
TPo_direct
TPo_indirect
TPp_direct
TPp_indirect

(a)

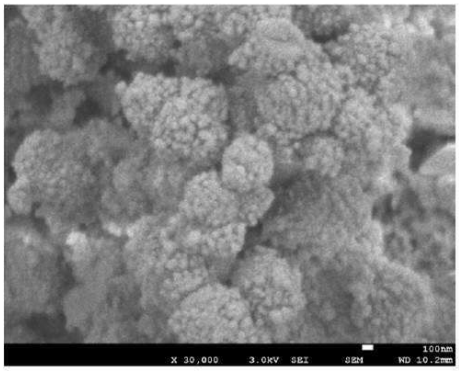

PL Intensity
Wavelength (nm)
Incident light
TPm_direct
TPm_indirect
TPo_direct
TPo_indirect
TPp_direct
TPp_indirect

(b)

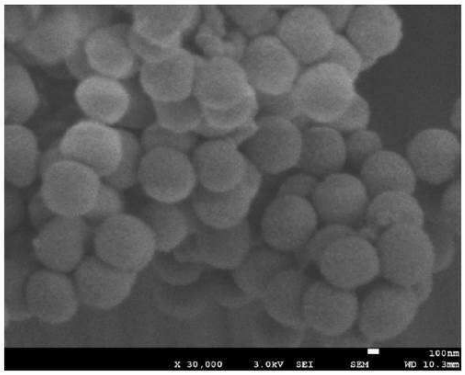
도면13



TP_o

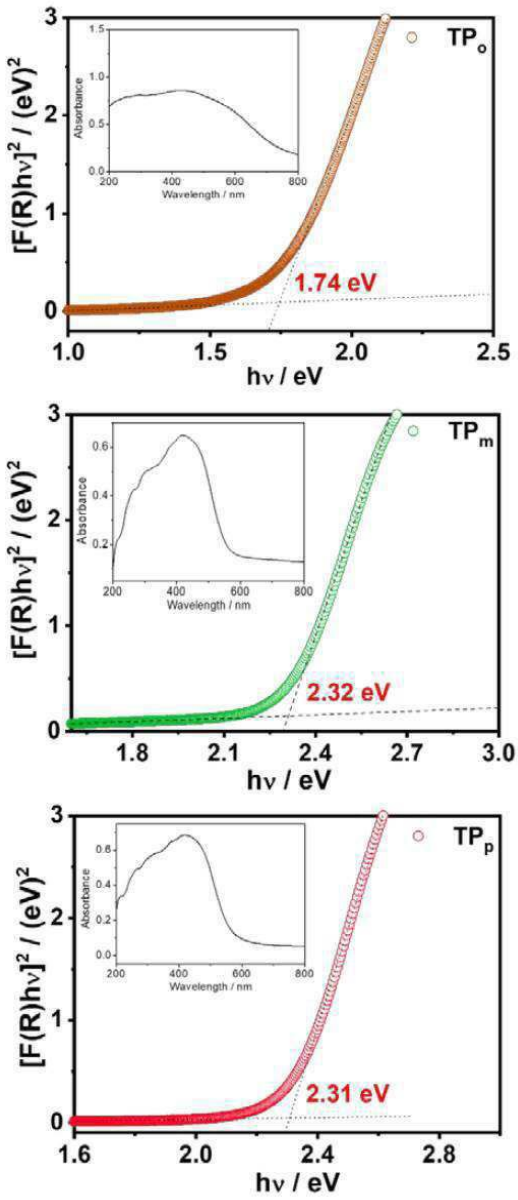


TP_m

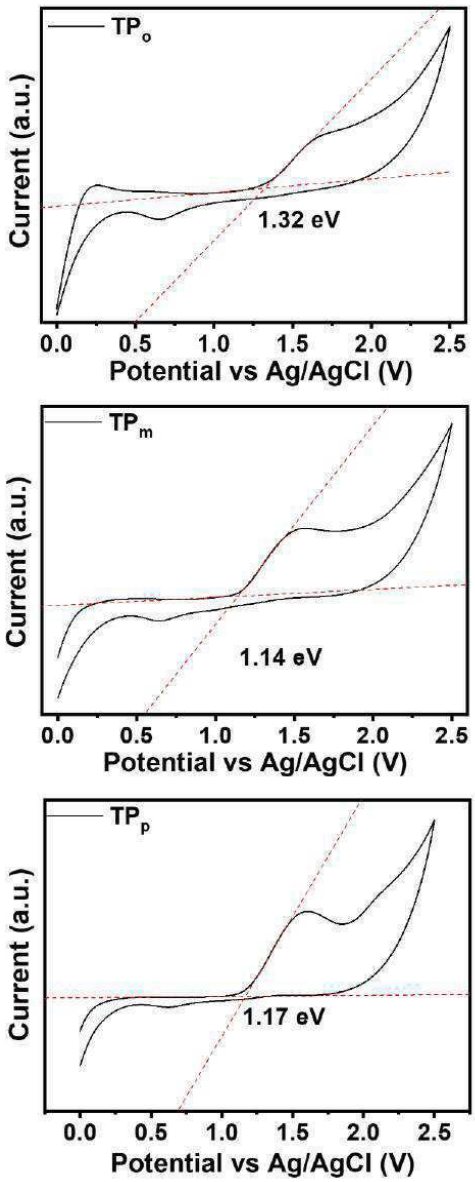


TP_p

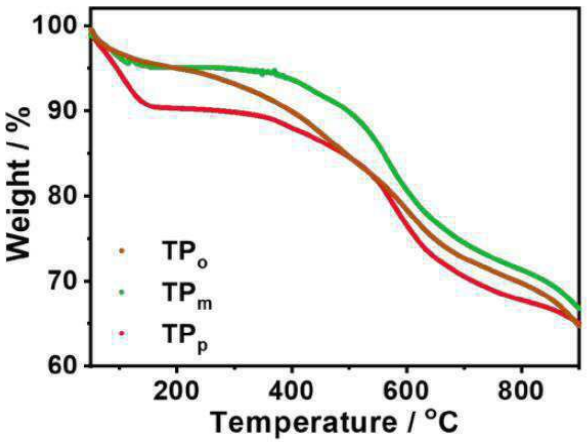
도면14


TP$_o$
[F(R)hν]^2 / (eV)^2
hν / eV
1.74 eV
Absorbance
Wavelength / nm
TP$_m$
2.32 eV
TP$_p$
2.31 eV

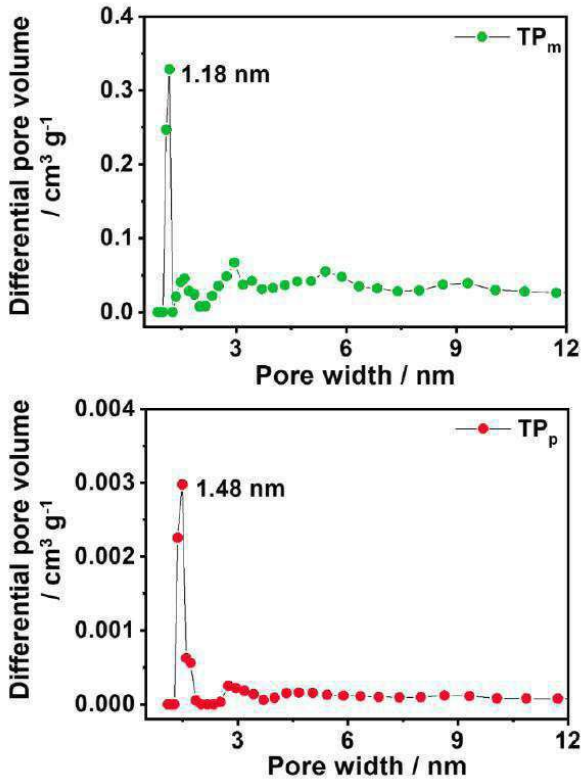
도면15


TP$_o$
Current (a.u.)
1.32 eV
0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5
Potential vs Ag/AgCl (V)
TP$_m$
Current (a.u.)
1.14 eV
0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5
Potential vs Ag/AgCl (V)
TP$_p$
Current (a.u.)
1.17 eV
0.0 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5
Potential vs Ag/AgCl (V)

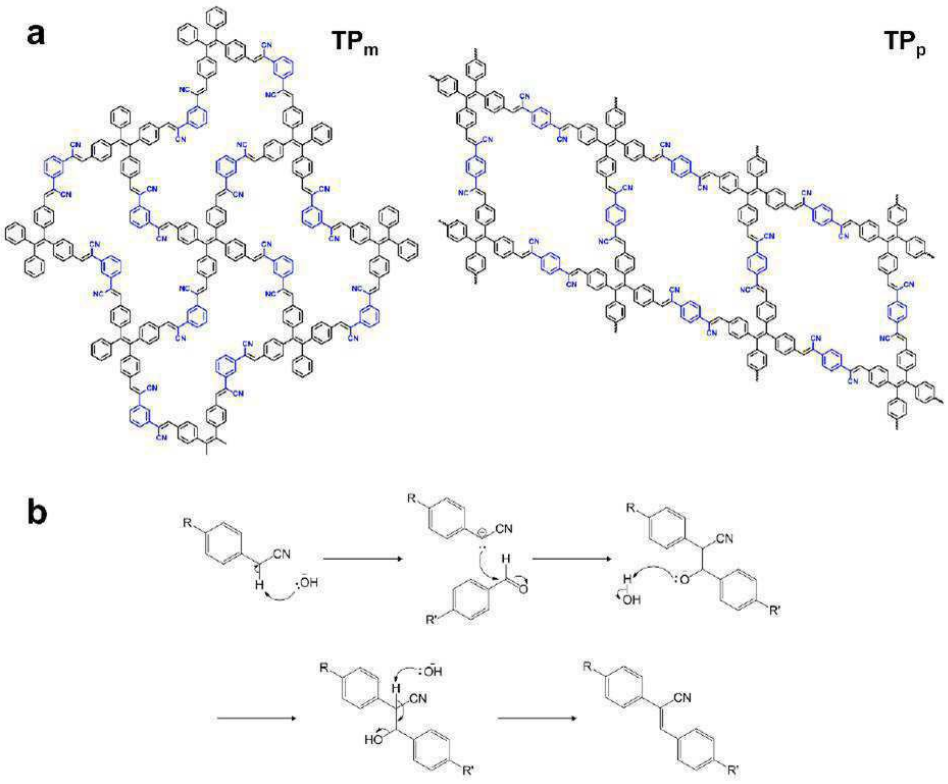
도면16


100
90
80
70
60
Weight / %
TP$_o$
TP$_m$
TP$_p$
200 400 600 800
Temperature / °C

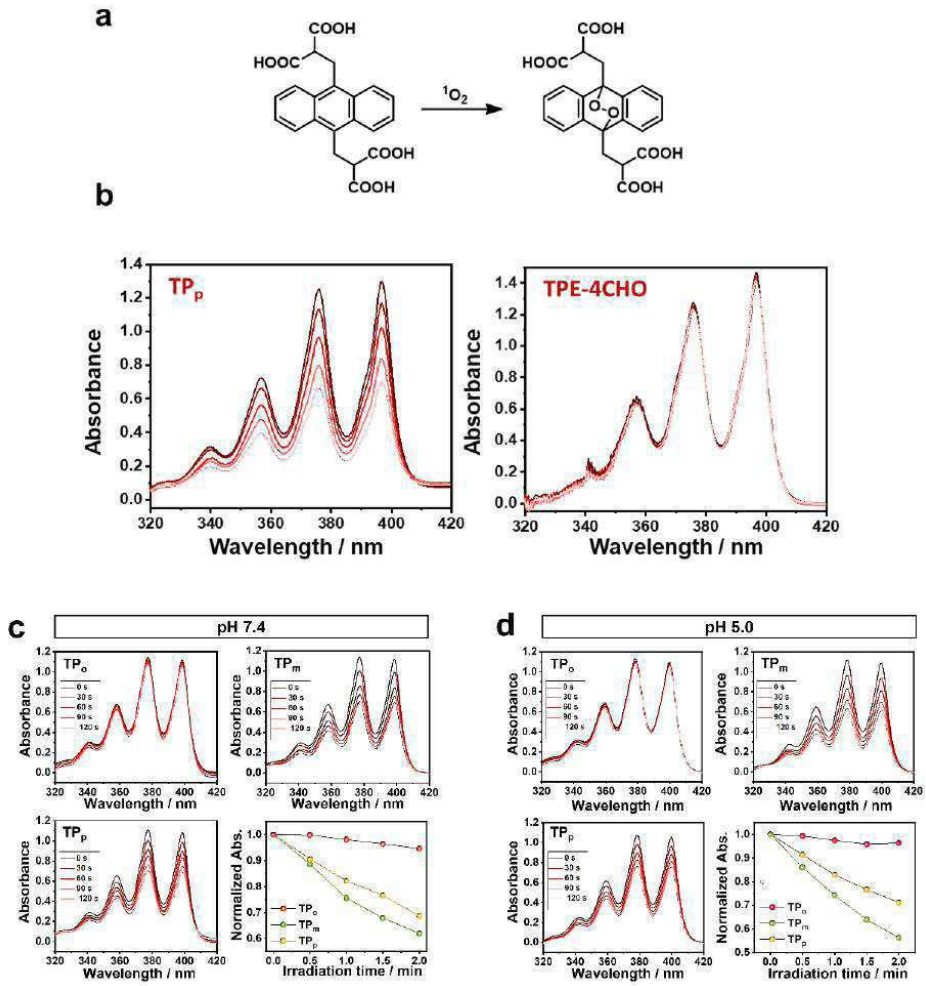
도면17


TP$_m$
1.18 nm
Differential pore volume / cm^3 g^{-1}
Pore width / nm
TP$_p$
1.48 nm
Differential pore volume / cm^3 g^{-1}
Pore width / nm

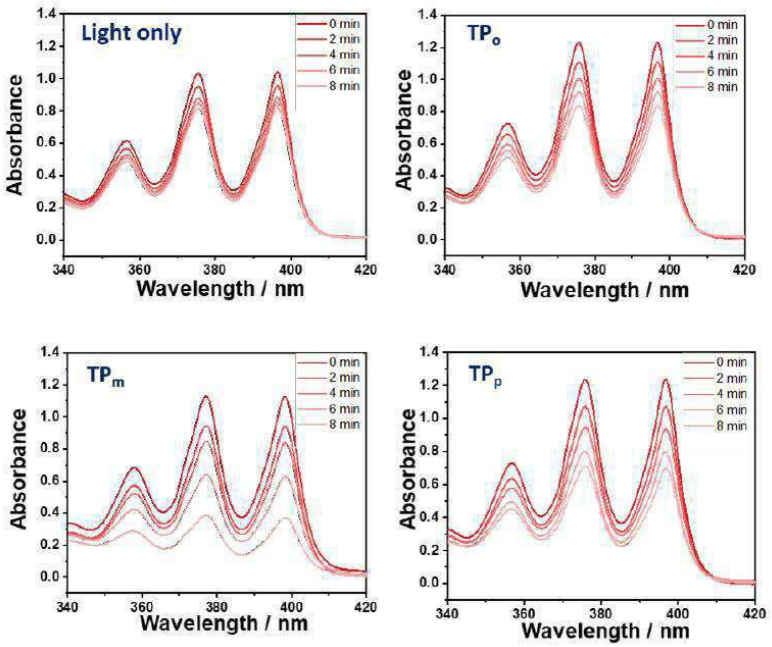
도면18


a
TP$_m$
TP$_p$
b

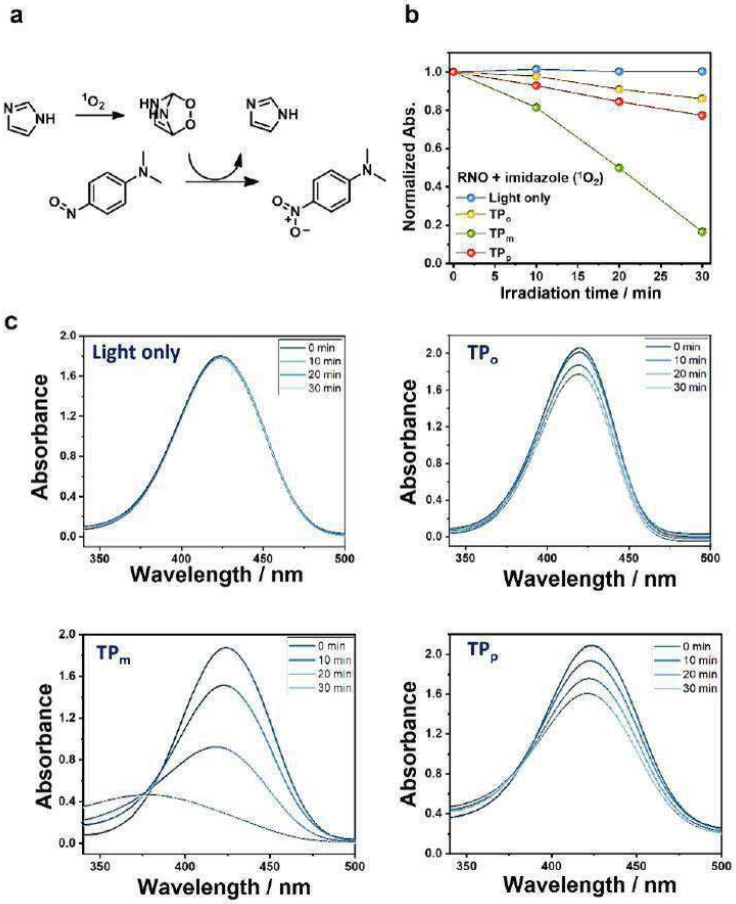
도면19


a
COOH
HOOC
COOH
COOH
$^1O_2$
b
TP_p
TPE-4CHO
Absorbance
Wavelength / nm
c
pH 7.4
d
pH 5.0
TP_o
TP_m
TP_p
Normalized Abs.
Irradiation time / min

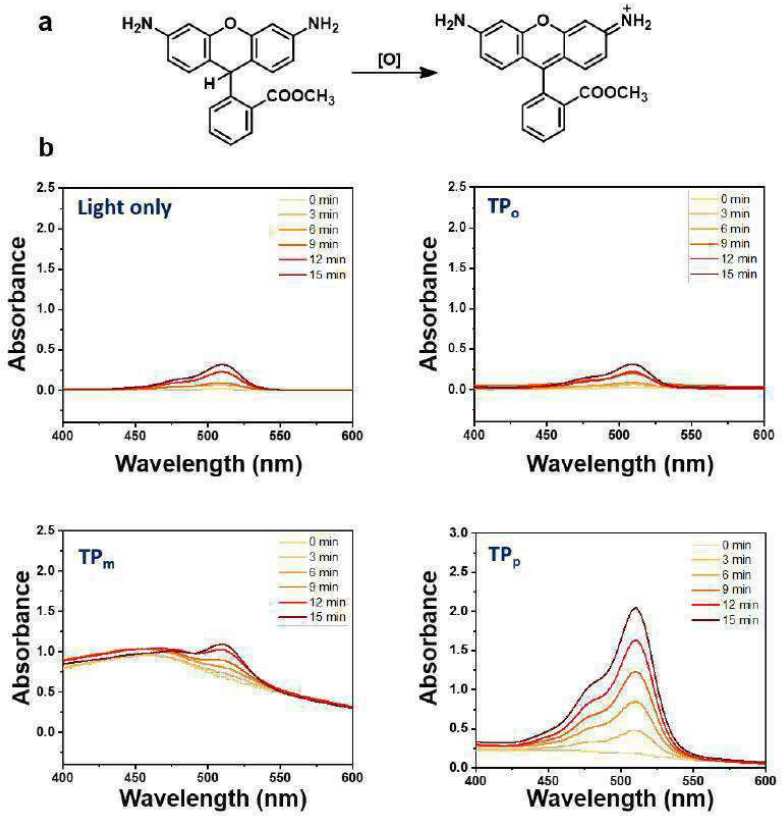
도면20


Light only
TP_o
TP_m
TP_p
0 min
2 min
4 min
6 min
8 min
Absorbance
Wavelength / nm

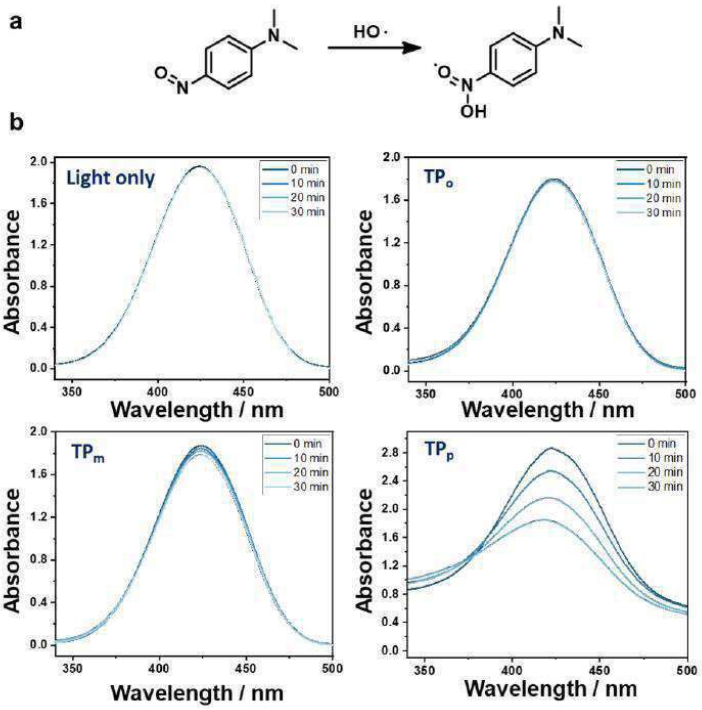
도면21


a
b
c
Normalized Abs.
Irradiation time / min
RNO + imidazole ($^1O_2$)
Light only
TP_o
TP_m
TP_p
Absorbance
Wavelength / nm
0 min
10 min
20 min
30 min

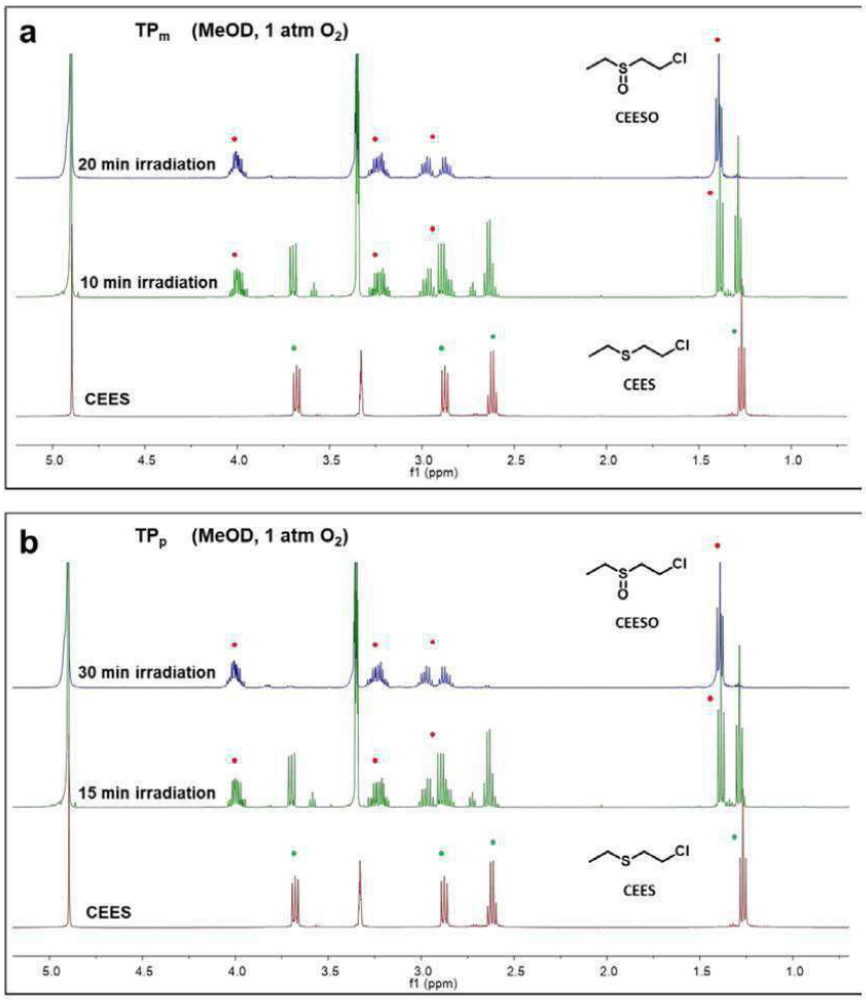
도면22


a
[O]
b
Light only
TPo
TPm
TPp
0 min
3 min
6 min
9 min
12 min
15 min
Absorbance
Wavelength (nm)

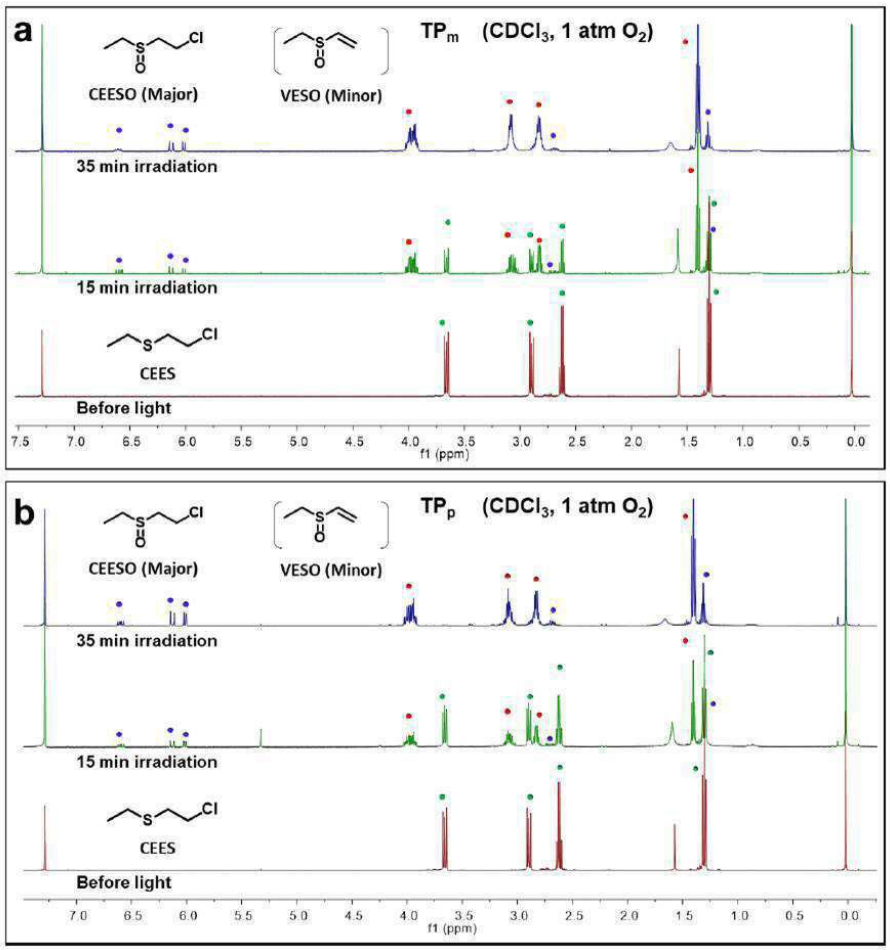
도면23


a
HO·
OH
b
Light only
TPo
TPm
TPp
0 min
10 min
20 min
30 min
Absorbance
Wavelength / nm

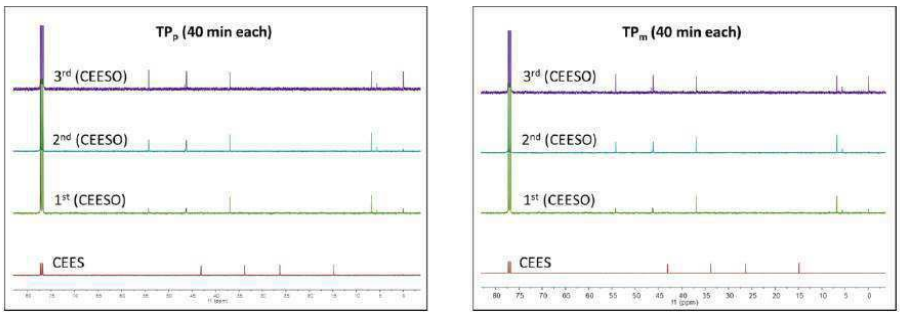
도면24


a
TPm (MeOD, 1 atm O2)
CEESO
20 min irradiation
10 min irradiation
CEES
CEES
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
f1 (ppm)
b
TPp (MeOD, 1 atm O2)
CEESO
30 min irradiation
15 min irradiation
CEES
CEES
5.0
4.5
4.0
3.5
3.0
2.5
2.0
1.5
1.0
f1 (ppm)

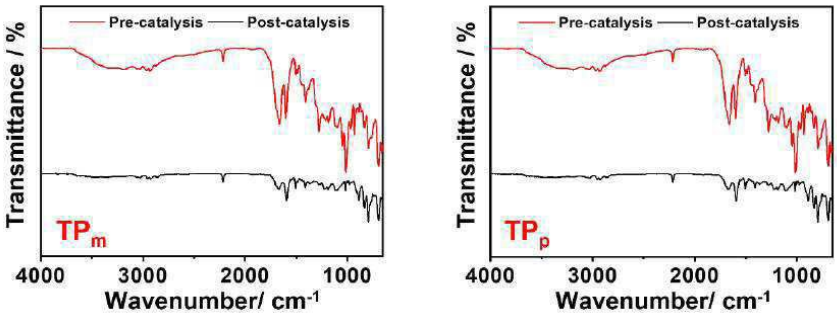
도면25


a
TPm (CDCl3, 1 atm O2)
CEESO (Major)
VESO (Minor)
35 min irradiation
15 min irradiation
CEES
Before light
f1 (ppm)
b
TPp (CDCl3, 1 atm O2)
CEESO (Major)
VESO (Minor)
35 min irradiation
15 min irradiation
CEES
Before light
f1 (ppm)

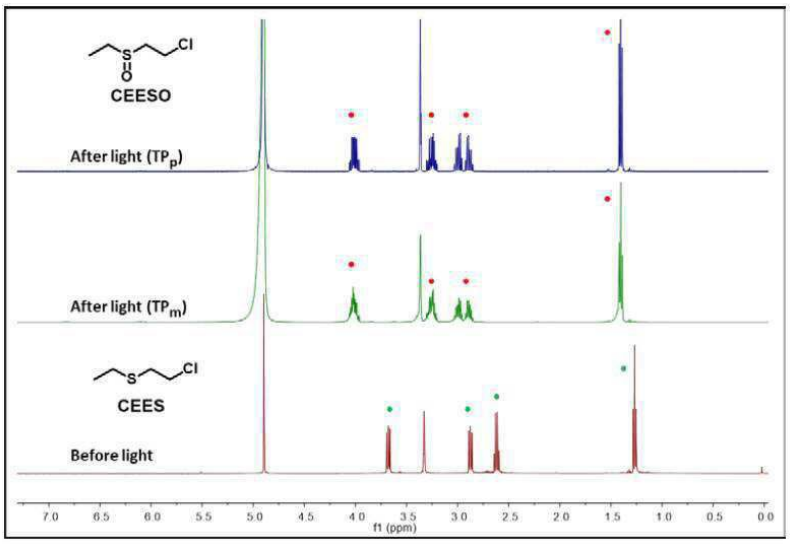
도면26


TPp (40 min each)
3rd (CEESO)
2nd (CEESO)
1st (CEESO)
CEES
TPm (40 min each)
3rd (CEESO)
2nd (CEESO)
1st (CEESO)
CEES

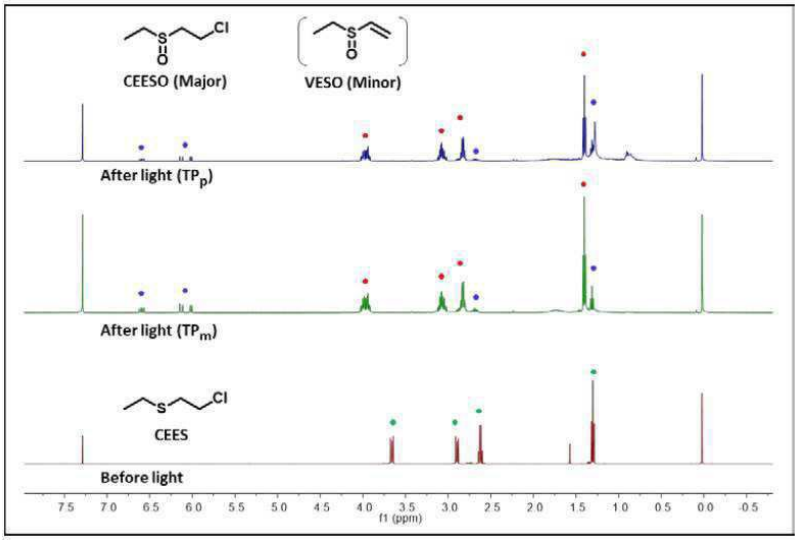
도면27



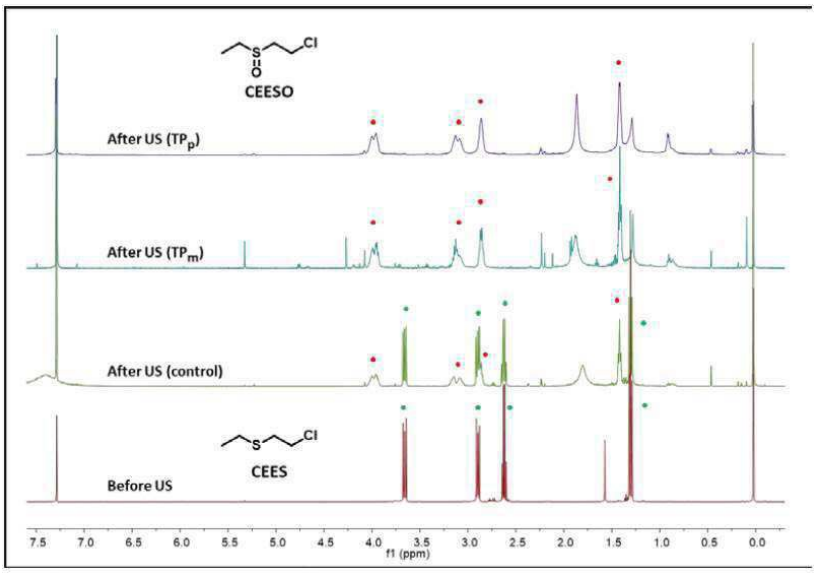
도면28



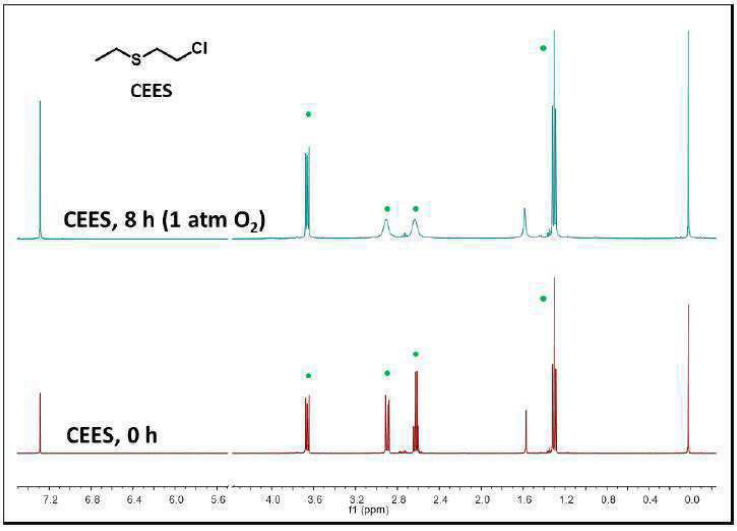
도면29



도면30


CEESO
After US (TP$_p$)
After US (TP$_m$)
After US (control)
CEES
Before US
f1 (ppm)

도면31


CEES
CEES, 8 h (1 atm O$_2$)
CEES, 0 h
f1 (ppm)