

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2023-0171258

(43) 공개일자 2023년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 35/00 (2006.01) B01D 53/62 (2006.01)

B01D 53/86 (2006.01) B01J 31/00 (2006.01)

B01J 31/16 (2006.01) B01J 31/26 (2006.01)

C12P 7/40 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 35/004 (2013.01)

B01D 53/62 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2022-0071593

(22) 출원일자 2022년06월13일

심사청구일자 2022년06월13일

(71) 출원인

이화여자대학교 산학협력단

서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)

(72) 발명자

김진홍

서울특별시 은평구 진관4로 37, 805동 701호 (진관동, 은평뉴타운상림마을)

박소정

서울특별시 양천구 목동로 212, 717동 1105호 (목동, 목동신시가지아파트7단지)

(74) 대리인

특허법인엠에이피에스

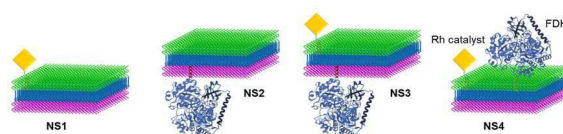
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 이산화탄소 전환을 위한 나노시트 복합체 및 이를 이용한 이산화탄소 전환 방법

(57) 요약

본원은 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체 및 이를 이용한 이산화탄소 전환방법에 관한 것이다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

B01D 53/86 (2013.01)
B01J 31/003 (2013.01)
B01J 31/1616 (2013.01)
B01J 31/26 (2013.01)
C12P 7/40 (2022.01)
B01D 2255/802 (2013.01)
B01D 2257/504 (2013.01)
Y02C 20/40 (2020.08)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485018648
과제번호	ARQ202101654002
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	생태모방기반환경오염관리기술개발(R&D)
연구과제명	온실가스의 개미산 전환용 광전기화학셀 개발을 위한 금속나노광촉매 시스템 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711168263
과제번호	2017R1A5A1015365
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	혼성계면 화학구조 연구센터
기 여 율	1/2
과제수행기관명	이화여자대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

제 1 DNA, 펩타이드 및 제 2 DNA가 순차적으로 적층된 나노시트;
 및 상기 나노시트에 결합된, 금속 복합체 및/또는 FDH
 를 포함하는, 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체로서,
 상기 제 1 DNA와 상기 제 2 DNA는 서로 상이한 것이며,
 상기 금속 복합체 또는 상기 FDH가 상기 나노시트의 일면에 결합되거나; 또는
 상기 금속 복합체 및 상기 FDH가 상기 나노시트의 동일 면 또는 각각 서로 반대 면에 결합되는 것인,
 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 나노시트는 야누스 타입인 것인, 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 금속 복합체 및 상기 FDH는, 각각 독립적으로, 염기서열 특이적 DNA 혼성화를 통해 상기 제 1 DNA 또는 상기 제 2 DNA에 결합된 것인, 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체.

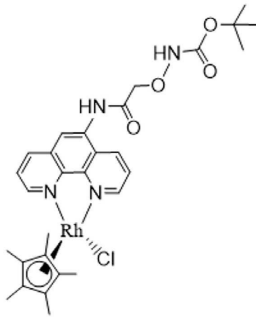
청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 펩타이드는 페닐알라닌(phenylalanine, Phe), 시스테인(cysteine, Cys), 글루타메이트(glutamate, Glu), 알라닌(alanine, Ala), 글리신(glycine, Gly), 히스티딘(histidine, His), 라이신(lysine, Lys), 류신(leucine, Leu), 트립토판(tryptophan, Trp), 이소류신(isoleucine, Ile), 메티오닌(methionine, Met), 발린(valine, Val), 프롤린(proline, Pro), 세린(serine, Ser), 트레오닌(threonine, Thr), 아르지닌(arginine, Arg), 아스파르트산(aspartic acid, Asp), 글루탐산(glutamic acid, Glu), 아스파라진(asparagine, Asn) 및 아스파라진산(asparagine acid)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체.

청구항 5

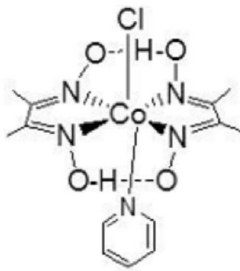
제 1 항에 있어서,
 상기 금속 복합체는 하기 복합체 3, 및 착화합물 1 내지 3에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인, 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체:

[복합체 3]



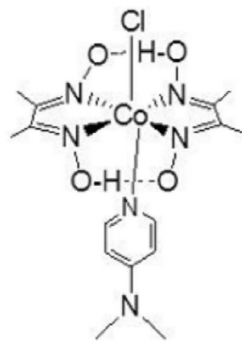
;

[작화합물 1]



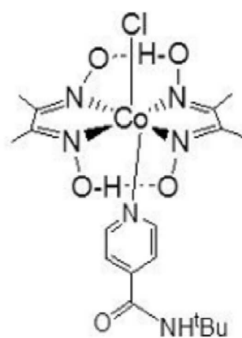
;

[작화합물 2]



;

[작화합물 3]



.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체는 이산화탄소로부터 포름산을 생성하는 반응에서 광촉매적 반응 및/또

는 효소적 반응을 활성화하는 것인,
이산화탄소 전환용 나노시트 복합체.

청구항 7

제 1 DNA, 펩타이드 및 제 2 DNA가 순차적으로 적층된 나노시트;
및 상기 나노시트에 결합된, 금속 복합체 및/또는 FDH
를 포함하는, 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체를 이용하여 이산화탄소를 포름산으로 전환하는, 이산화탄소
전환 방법으로서,
상기 제 1 DNA와 상기 제 2 DNA는 서로 상이한 것이며,
상기 금속 복합체 또는 상기 FDH가 상기 나노시트의 일면에 결합되거나; 또는
상기 금속 복합체 및 상기 FDH가 상기 나노시트의 동일 면 또는 각각 서로 반대 면에 결합되는 것인,
이산화탄소 전환 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,
상기 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체가 상기 금속 복합체 또는 상기 FDH가 상기 나노시트의 일면에 결합된
것인 경우,
각각 자유 FDH (Free-FDH) 또는 자유 금속 복합체를 추가적으로 이용하는, 이산화탄소 전환 방법.

청구항 9

제 7 항에 있어서,
이산화탄소의 턴오버 수는 500/48 시간 이상인 것인, 이산화탄소 전환 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체 및 이를 이용한 이산화탄소 전환방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 대기 중 CO₂ 농도가 증가하면서, 탄소 중립적 태양 에너지 저장으로서의 CO₂ 전환에 대한 연구가 전세계적으로
수행되고 있다. 이를 위한 다양한 전략 중에서, 천연 보조 인자인 니코틴아미드 아데닌 디뉴클레오티드
(nicotinamide adenine dinucleotide, NAD⁺/NADH)의 광촉매 재생 및 이에 따른 효소적 CO₂ 전환을 결합한 생물
체로부터 영감을 받은 반-인공 광합성 플랫폼(bioinspired semi-artificial photosynthetic platform)은 높은
선택성과 양성 촉매 조건으로 인해 상당한 주목을 받았다. CO₂에서 포름산염으로의 전환을 위해 포름산염 탈수소
효소(formate dehydrogenase; FDH)는 NADH/NAD⁺ 산화환원 반응과 함께 CO₂로부터 포름산을 생성한다. 다양한 광
촉매 시스템이 광촉매, 효소 및 광감작제의 조합을 기반으로 하는 NADH 재생 및 CO₂-포름산염 전환에 대하여 보
고되었다. 그러나 다단계 광화학 공정에서 금속 촉매 및 효소의 비활성화 및 열악한 전자 전달 동역학은 고효율
CO₂ 전환을 위한 주요 제한 요소로 남아 있다.

[0003] 천연 광합성 시스템은 광화학 및 효소 반응을 구획화하여 문제를 해결한다. 엽록체에서 광시스템은 광여기된 전

자가 생성되고 NAD^+ 로 전달되어 NADH를 생성하는 틸라코이드 막(thylakoid membrane)에 위치한다. 그리고 전자 운반체인 NADH는 기질로 전달되어 효소적 CO_2 환원을 위한 캘빈 회로(Calvin cycle)에 관여한다. 이 시스템에서, 촉매 효소는 광손상과 광반응에 대한 불필요한 간섭으로부터 효과적으로 보호된다. 종래의 연구들은 반-인공 촉매 시스템의 효율성을 높이기 위해 유사한 전략을 채택했다. 예를 들어, 금속 촉매와 효소는 고분자 또는 탄소 지지체에 고정되어 전자 수송 및 촉매 안정성을 향상시킨다. 효소는 메조포러스 MOF(metal-organic framework)에 캡슐화되어 광화학 반응으로부터 보호된다. 그러나 효율적인 CO_2 전환 촉매 시스템 구축을 위해서는 구조 의존적 촉매 활성화에 대한 체계적인 연구가 필요한 실정이다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0004] (비특허문헌 0001) Shine K. Albert et al., "Janus Nanosheets with Face-Selective Molecular Recognition Properties from DNA-Peptide Conjugates", Small 2021, 17, 2006110.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0005] 본원은 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체 및 이를 이용한 이산화탄소 전환방법을 제공하고자 한다.
- [0006] 그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

- [0007] 본원의 제 1 측면은, 제 1 DNA, 펩타이드 및 제 2 DNA가 순차적으로 적층된 나노시트 및 상기 나노시트에 결합된, 금속 복합체 및/또는 FDH를 포함하는, 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체로서, 상기 제 1 DNA와 상기 제 2 DNA는 서로 상이한 것이며, 상기 금속 복합체 또는 상기 FDH가 상기 나노시트의 일면에 결합되거나 또는 상기 금속 복합체 및 상기 FDH가 상기 나노시트의 동일 면 또는 각각 서로 반대 면에 결합되는 것인, 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체를 제공한다.
- [0008] 본원의 제 2 측면은, 제 1 DNA, 펩타이드 및 제 2 DNA가 순차적으로 적층된 나노시트 및 상기 나노시트에 결합된, 금속 복합체 및/또는 FDH를 포함하는, 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체를 이용하여 이산화탄소를 포름산으로 전환하는, 이산화탄소 전환 방법으로서, 상기 제 1 DNA와 상기 제 2 DNA는 서로 상이한 것이며, 상기 금속 복합체 또는 상기 FDH가 상기 나노시트의 일면에 결합되거나; 또는 상기 금속 복합체 및 상기 FDH가 상기 나노시트의 동일 면 또는 각각 서로 반대 면에 결합되는 것인, 이산화탄소 전환 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0009] 본원의 구현예들에 따른 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체는, 금속 복합체 및 FDH의 면 선택적 고정(the face-selective immobilization)이 가능할 수 있다.
- [0010] 본원의 구현예들에 따른 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체를 이용하여 이산화탄소로부터 포름산을 생성할 수 있다.
- [0011] 본원의 구현예들에 따른 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체는, 고정되지 않은 금속 복합체 및 고정되지 않은 FDH를 이용하여 이산화탄소를 전환하는 경우와 비교하여, 더 높은 이산화탄소 전환 효율을 보일 수 있다.
- [0012] 본원의 구현예들에 따른 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체는, 광화학 반응 및 효소 반응을 구획화하여, 종래의 광촉매 시스템에 존재하는 금속 촉매 및 효소의 비활성화 및 열악한 전자 전달 동역학 문제를 해결할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0013]

도 1은, 본원의 일 실시예에 있어서, DMSO- d_6 에서 복합체 2의 ^1H -NMR 스펙트럼이다.

도 2는, 본원의 일 실시예에 있어서, DMSO- d_6 에서 복합체 2의 ^{13}C -NMR 스펙트럼이다.

도 3은, 본원의 일 실시예에 있어서, DMSO- d_6 에서 복합체 3의 ^1H -NMR 스펙트럼이다.

도 4a는, 본원의 일 실시예에 있어서, UV 하에서 복합체 4의 20% 폴리아크릴아마이드 겔 전기영동(polyacrylamide gel electrophoresis; PAGE) 이미지로서, 레인 1 및 2는 각각 복합체 4 및 DNA1'의 PAGE 이미지를 나타내며, 도 4b는, 본원의 일 실시예에 있어서, 복합체 3 및 복합체 4의 UV-vis 흡수 스펙트럼이며, 도 4c는, 본원의 일 실시예에 있어서, 복합체 4의 말디토프(MALDI-TOF)질량 스펙트럼이다.

도 5는, 본원의 일 실시예에 있어서, DNA1'-FDH 및 DNA2'-FDH의 특성화에 관한 것으로서, 도 5a는 FDH 및 DNA2'-FDH의 흡수 스펙트럼이며, 도 5b는 FDH 및 DNA1'-FDH의 흡수 스펙트럼이며, 도 5c 및 도 5d는 10% 도데실황산나트륨 폴리아크릴아마이드 겔 전기영동(sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis; SDS-PAGE) 이미지로서, 도 5c의 레인 1, 2 및 3은 각각 DNA2'-FDH, FDH 및 단백질 마커의 쿠마시 블루로 염색된 SDS-PAGE 이미지이며, 도 5d의 레인 1, 2 및 3은 각각 단백질 마커, FDH 및 DNA1'-FDH의 쿠마시 블루로 염색된 SDS-PAGE 이미지이다.

도 6은, 본원의 일 실시예에 있어서, UV 하에서 15% 변성 PAGE 이미지로서, 레인 1, 2 및 3은 각각 DNA1-펩타이드-DNA2 삼중 블록 접합체, DNA1 및 DNA2의 PAGE 이미지이다.

도 7은, 본원의 일 실시예에 있어서, DNA1-펩타이드-DNA2 접합체로부터 자기 조립된 야누스형 DNA 나노시트의 형성을 나타낸 모식도이다.

도 8은, 본원의 일 실시예에 있어서, DNA 나노시트의 형태학적 특성화에 관한 것으로서, 도 8a는, 스케일 바(scale bar) 100 nm에서의 DNA 나노시트의 투과전자현미경법(transmission electron microscopy; TEM) 이미지이며, 도 8b 내지 도 8d는, 각각, 스케일 바 25 μm 에서 여기된 FAM(488 nm), 펩타이드(365 nm) 및 Cy3(530 nm)의 형광 현미경(fluorescence microscope) 이미지이다.

도 9는, 본원의 일 실시예에 있어서, Rh 복합체 및/또는 FDH로 고정된 DNA 나노시트 복합체의 서로 다른 4 개의 구성을 나타내는 모식도이다.

도 10은, 본원의 일 실시예에 있어서, 인산염 완충액(pH 7.0)에서 포름산염(1.0 M) 및 NAD^+ (0.5 mM)를 사용하여, NS1 및 복합체 3(Rh를 기준으로 각각 5 μM)을 사용한 화학적 NADH 재생에 관한 것으로서, 도 10a는, 340 nm에서 흡광도를 모니터링하여 수득한, 시간에 따른 NADH 농도를 나타낸 그래프이며, 도 10b는, NADH가 재생되는 동안 시간에 따른 NS1의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

도 11은, 본원의 일 실시예에 있어서, 인산염 완충액(pH 7.0)에서 복합체 3, 포름산염(1.0 M) 및 NAD^+ (0.5 mM)를 사용한 화학적 NADH의 재생 동안 흡광도 변화를 나타낸 그래프이다.

도 12는, 본원의 일 실시예에 있어서, 인산염 완충액(pH 7.0)에서 NAD^+ (0.5 mM), 예오신 Y(eosin Y; EY, 5.0 μM) 및 트리에틸아민(triethylamine; TEOA, 1.5 M)을 사용하여, NS1 및 복합체 3(Rh를 기준으로 각각 5 μM)을 사용한 광화학적 NADH 재생에 관한 것으로서, 도 12a는, 340 nm에서 흡광도를 모니터링하여 수득한, 시간에 따른 NADH 농도를 나타낸 그래프이며, 도 12b는, NADH가 재생되는 동안 시간에 따른 NS1의 UV-vis 흡수 스펙트럼이다.

도 13은, 본원의 일 실시예에 있어서, 인산염 완충액(pH 7.0)에서 복합체 3, NAD^+ (0.5 mM), EY(5.0 μM) 및 TEOA(1.5 M)를 사용한 광화학 NADH 재생 중 흡광도 변화를 나타낸 그래프이다.

도 14는, 본원의 일 실시예에 있어서, CO_2 (1 atm) 하에서, NAD^+ (0.10 mM), EY(2.0 μM) 및 TEOA(400 mM)가 존재하는 인산염 완충액(pH 7.0)에서, Rh 촉매와 FDH의 5 개의 다른 구성(NS1/FDH, 복합체 3/NS2, NS3, NS4, 및 복합체 3/FDH)에 대한, 시간에 따른 포름산 생성량을 나타낸 그래프이다.

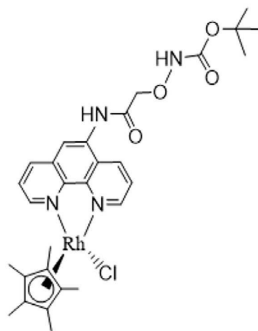
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 구현예 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 구현예 및 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본 발명을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0015] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 "연결"되어 있다고 할 때, 이는 "직접적으로 연결"되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 "전기적으로 연결"되어 있는 경우도 포함한다.
- [0016] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0017] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0018] 본 명세서에서 사용되는 정도의 용어 "약", "실질적으로" 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다.
- [0019] 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~ 하는 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0020] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 "이들의 조합(들)"의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0021] 본원 명세서 전체에서, "A 및/또는 B"의 기재는, "A 또는 B, 또는 A 및 B"를 의미한다.
- [0023] 이하, 본원의 구현예를 상세히 설명하였으나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0025] 본원의 제 1 측면은, 제 1 DNA, 펩타이드 및 제 2 DNA가 순차적으로 적층된 나노시트 및 상기 나노시트에 결합된, 금속 복합체 및/또는 FDH를 포함하는, 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체로서, 상기 제 1 DNA와 상기 제 2 DNA는 서로 상이한 것이며, 상기 금속 복합체 또는 상기 FDH가 상기 나노시트의 일면에 결합되거나 또는 상기 금속 복합체 및 상기 FDH가 상기 나노시트의 동일 면 또는 각각 서로 반대 면에 결합되는 것인, 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체를 제공한다.
- [0026] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 복합체는 NADH 재생용 금속 촉매일 수 있다.
- [0027] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체는, 비제한적인 예시로서, 하기와 같은 구성을 포함할 수 있다:
- [0028] 금속 복합체만 제 1 DNA에 결합된 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체; FDH만 제 2 DNA에 결합된 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체; 금속 복합체가 제 1 DNA에 결합되고 FDH가 제 2 DNA에 결합된 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체; 및 금속 복합체 및 FDH 모두 제 1 DNA에 결합된 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체.
- [0029] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 나노시트는 야누스 타입일 수 있다.
- [0030] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 복합체 및 상기 FDH는, 각각 독립적으로, 염기서열 특이적 DNA 혼성화를 통해 상기 제 1 DNA 또는 상기 제 2 DNA에 결합된 것일 수 있다.
- [0031] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 펩타이드는 페닐알라닌(phenylalanine, Phe), 시스테인(cysteine, Cys), 글루타메이트(glutamate, Glu), 알라닌(alanine, Ala), 글리신(glycine, Gly), 히스티딘(histidine, His), 라이신(lysine, Lys), 류신(leucine, Leu), 트립토판(tryptophan, Trp), 이소류신(isoleucine, Ile), 메티오닌(methionine, Met), 발린(valine, Val), 프롤린(proline, Pro), 세린(serine, Ser), 트레오닌(threonine, Thr), 아르지닌(arginine, Arg), 아스파르트산(aspartic acid, Asp), 글루탐산(glutamic acid, Glu), 아스파라긴(asparagine, Asn) 및 아스파라긴산(asparagine acid)에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다. 본

원의 일 구현예에 있어서, 상기 펩타이드는 10 개의 페닐알라닌 및 2 개의 글루탐산 잔기(residue)를 포함할 수 있다. 상기 페닐알라닌은 수소 결합 및 π - π 상호작용을 통하여 잘 정의된 조립 구조(well-defined assembly structures)를 형성할 수 있으며, 상기 글루탐산은 자기조립에 대한 소수성 효과를 감소시킬 수 있다.

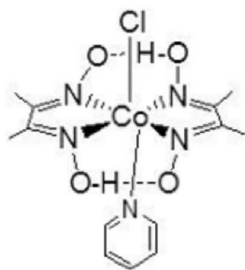
[0032] 본원의 일 구현예에 있어서, 상기 금속 복합체는 하기 복합체 3, 및 착화합물 1 내지 3에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다:

[0033] [복합체 3]



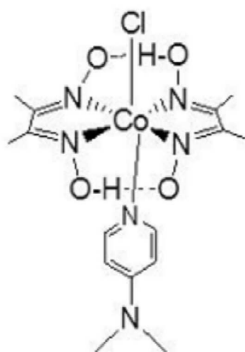
[0034] ;

[0035] [착화합물 1]



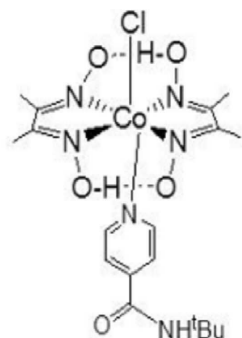
[0036] ;

[0037] [착화합물 2]



[0038] ;

[0039] [착화합물 3]



[0040]

[0042]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체는 이산화탄소로부터 포름산을 생성하는 반응에서 광촉매적 반응 및/또는 효소적 반응을 활성화하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

[0044]

본원의 제 2 측면은, 제 1 DNA, 펩타이드 및 제 2 DNA가 순차적으로 적층된 나노시트 및 상기 나노시트에 결합된, 금속 복합체 및/또는 FDH를 포함하는, 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체를 이용하여 이산화탄소를 포름산으로 전환하는, 이산화탄소 전환 방법으로서, 상기 제 1 DNA와 상기 제 2 DNA는 서로 상이한 것이며, 상기 금속 복합체 또는 상기 FDH가 상기 나노시트의 일면에 결합되거나 또는 상기 금속 복합체 및 상기 FDH가 상기 나노시트의 동일 면 또는 각각 서로 반대 면에 결합되는 것인, 이산화탄소 전환 방법을 제공한다.

[0045]

본원의 제 1 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면에 대해 설명한 내용은 본원의 제 2 측면에서 그 설명이 생략되었다라도 동일하게 적용될 수 있다.

[0046]

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체가 상기 금속 복합체 또는 상기 FDH가 상기 나노시트의 일면에 결합된 것인 경우, 각각 자유 FDH (Free-FDH) 또는 자유 금속 복합체를 추가적으로 이용할 수 있다.

[0047]

본원의 일 구현예에 있어서, 이산화탄소의 턴오버 수(turnover number; TON)는 약 500/48 시간 이상일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 이산화탄소의 턴오버 수(turnover number; TON)는 약 500/48 시간 내지 약 2000/48 시간인 것일 수 있다. 본원의 일 구현예에 있어서, 이산화탄소의 턴오버 수는 약 500/48 시간 내지 약 2000/48 시간, 약 500/48 시간 내지 약 1700/48 시간, 약 500/48 시간 내지 약 1500/48 시간, 약 500/48 시간 내지 약 1400/48 시간, 약 500/48 시간 내지 약 1100/48 시간, 약 500/48 시간 내지 약 1000/48 시간, 약 500/48 시간 내지 약 800/48 시간, 약 800/48 시간 내지 약 2000/48 시간, 약 800/48 시간 내지 약 1700/48 시간, 약 800/48 시간 내지 약 1500/48 시간, 약 800/48 시간 내지 약 1400/48 시간, 약 800/48 시간 내지 약 1100/48 시간, 약 800/48 시간 내지 약 1000/48 시간, 약 1000/48 시간 내지 약 2000/48 시간, 약 1000/48 시간 내지 약 1700/48 시간, 약 1000/48 시간 내지 약 1500/48 시간, 약 1100/48 시간 내지 약 2000/48 시간, 약 1100/48 시간 내지 약 1700/48 시간, 약 1100/48 시간 내지 약 1500/48 시간, 약 1100/48 시간 내지 약 1400/48 시간, 약 1400/48 시간 내지 약 2000/48 시간, 약 1400/48 시간 내지 약 1700/48 시간 또는 약 1700/48 시간 내지 약 2000/48 시간인 것일 수 있다.

[0049]

이하, 본원에 대하여 실시예를 이용하여 좀더 구체적으로 설명하지만, 하기 실시예는 본원의 이해를 돕기 위하여 예시하는 것일 뿐, 본원의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0051]

[실시예]

[0052]

1. 이산화탄소 전환용 나노시트 복합체 제조

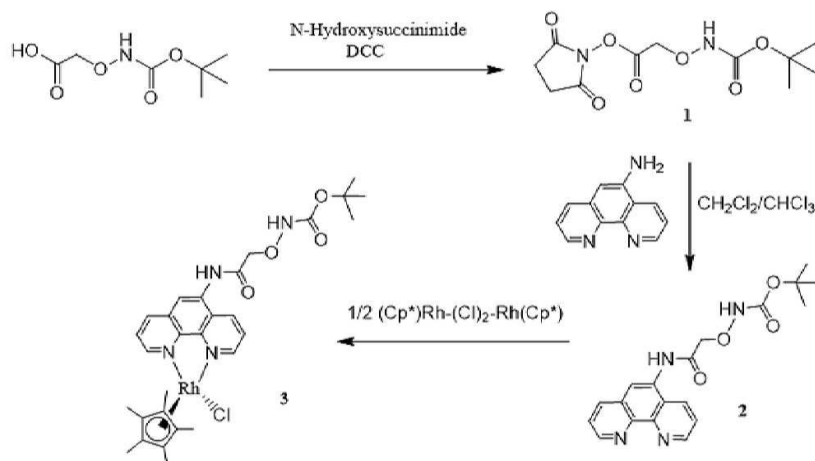
[0053]

1-1. Rh 복합체의 합성

[0054]

Rh 복합체의 합성 절차는 하기 반응식 1로 나타내었다.

[0055] [반응식 1]



[0056]

[0057] N-(tert-부톡시카르보닐)-O-(카르복시메틸) 히드록실 아민(N-(*tert*-butoxycarbonyl)-O-(carboxymethyl) hydroxyl amine)의 N-히드록시숙시이미드 에스테르(N-hydroxysuccinimide ester)는 선행 논문 'Shine K. Albert et al., "Janus Nanosheets with Face-Selective Molecular Recognition Properties from DNA-Peptide Conjugates", Small 2021, 17, 2006110'에 기재된 제조 방법에 따라 합성되었다. 합성된 화합물 1 (1.17 mmol)을 디클로로메탄/클로로포름 혼합물(5 mL/2 mL)의 1,10-페난트롤린-5-아민(1,10-phenanthroline-5-amine) 0.9 mmol의 용액에 첨가하였고, 실온에서 72 시간 동안 교반하였다. 이후, 생성물을 건조시키고, 에틸 아세테이트에 용해시킨 후, 물, 포화 탄산나트륨 및 물의 순서로 세척하였다. 유기상을 황산나트륨 상에서 건조시키고 진공 하에 증발시켜 N-(tert-부톡시카르보닐)글리신아미도메틸페닐)-5-아미노-1,10-페난트롤린(N-(*tert*-butoxycarbonyl)glycinamidomethylphenyl)-5-amino-1,10-phenanthroline)의 백색 고체(화합물 2)를 수득하였다.

[0058] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6 , δ (ppm)): 1.44 (s, 9H, CH_3), 4.59 (s, 2H, CH_2O), 7.76 (dd, 1H), 7.81 (dd, 1H), 8.2 (s, 1H), 8.49 (d, 1H), 8.61 (d, 1H), 9.05 (d, 1H), 9.14 (d, 1H), and 10.45 (s, 1H, NH) (도 1 참조). $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): 28.41, 75.76, 81.27, 120.90, 123.36, 124.11, 125.04, 128.42, 131.45, 132.02, 136.39, 144.44, 146.3, 150.02, 150.46, 157.7, and 168.77 (도 2 참조).

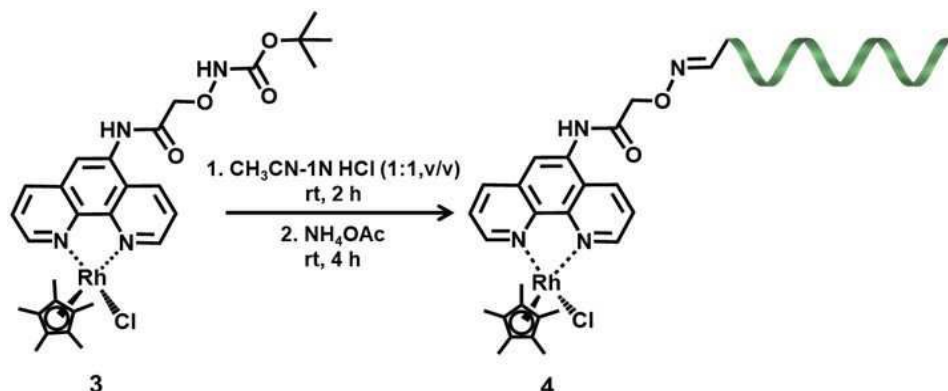
[0059] 10 mL의 에탄올에 용해된 0.064 mmol의 화합물 2를 0.032 mmol의 펜타메틸시클로펜타디에닐 로듐(III) 클로라이드 이량체(pentamethylcyclopentadienyl rhodium(III) chloride dimer)의 20 mL 에탄올 용액에 적가하고, 혼합물을 실온에서 5 일 동안 교반하였다. 용매를 진공에서 증발시킨 후, 유상의 생성물을 수득하였고, 이를 클로로포름과 n-헥산으로 결정화하여 분말 형태로 만들고, 주황색 생성물을 에틸 에테르로 세척하여 정제된 복합체 3을 수득하였다.

[0060] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, DMSO- d_6): 1.45 (s, 9H, CH_3), 1.75 (s, 15H, Cp*), 4.63 (s, 2H, CH_2O), 8.18 (dd, 1H), 8.24 (dd, 1H), 8.56 (s, 1H), 8.92 (d, 1H), 9.04 (d, 1H), 9.33 (d, 1H), 9.45 (d, 1H), 10.65 (s, 1H, NH) (도 3 참조).

[0061] 1-2. Rh 복합체의 DNA 기능화

[0062] 상기 복합체 3의 DNA 기능화는 하기 반응식 2로 나타내었다.

[0063] [반응식 2]



[0064]

[0065] 복합체 3의 tert-부틸옥시카보닐(Boc) 보호된 아민 그룹은 200 μL 의 $\text{CH}_3\text{CN}/1.0\text{ M HCl}$ (1:1, v/v)에 복합체 3(1.0 mg)을 용해하여 탈보호되었으며, 실온에서 2 시간 동안 볼텍싱(vortex)시켰다. 반응 혼합물을 진공에서 건조시키고 생성된 고체를 물에 용해시켰다. 탈보호된 복합체 3의 Boc (0.2 μmol) 수용액을 0.4 M 암모늄 아세테이트 완충액(pH 4.5)에서 알데하이드-기능화 DNA(aldehyde-functionalized DNA)로서, DNA1'(5'-[C2 Aldehyde] TTT GGA CTC GCT-3')(0.5 μmol , 300 μL) 용액에 첨가했다. 복합체 3의 최종 농도를 0.02 M로 유지하였으며, 반응 혼합물을 실온에서 3 시간 30 분 동안 볼텍싱시켰다. 상기 반응식 2의 복합체 4로서 표시되는 DNA1'-변형된 Rh 복합체(DNA1'-Rh)는 폴리아크릴아미드 겔 전기영동(polyacrylamide gel electrophoresis; PAGE, 20%)에 의해 정제되었으며, 여기서 DNA 밴드는 SYBR 녹색 염색으로 가시화되었다. DNA1'에 비해 DNA1'-Rh의 감소된 전기 영동 이동성은 복합체 3의 성공적인 DNA 접합을 나타낸다. 정제된 복합체 4는 260 nm에서 DNA의 특성 밴드를 나타내는 UV-vis 흡수 분광법으로 특성화되었으며(도 4b 참조), 말디토프(MALDI-TOF) 분광법을 통하여 DNA 접합을 추가로 확인하였다. (계산 질량 = 4378.35 g/mol, expt. 질량 = 4379.25 g/mol)(도 4c 참조).

[0066] 1-3. FDH의 DNA 기능화

[0067] 포름산염 탈수소효소(FDH)는 원형 가교제인 숙신이미딜 3-(2-피리딜디티오)프로피오네이트(succinimidyl 3-(2-pyridyldithio)propionate; SPDP)를 사용하여 티올 변형된 DNA로서, DNA1'(5'-[Thiol] TTT GGA CTC GCT-3') 및 DNA2'(5'-[Thiol] TTT AAT GAC GAT-3')로 기능화되었다. 50 μL 의 1×인산완충식염수 완충액(pH 8.0)을 PBS(0.2 M, pH 7.0)의 3U FDH 50 μL 에 첨가하고, 별도의 바이알에서 0.1 mg의 SPDP를 20 μL 의 건조 다이메틸 설펍사이드(dimethyl sulfoxide; DMSO)에 용해시켰다. SPDP 스톡 용액 5 μL 을 FDH 용액 100 μL 에 첨가하고 실온에서 2 시간 동안 인큐베이션하였다. 이어서, 반응 혼합물을 5 kDa의 분자량 컷오프 필터(molecular weight cut-off filter; MWCO)로 옮기고 7,000 rpm에서 5 분 동안 원심분리하여 과량의 SPDP를 제거하였다. 1×PBS(pH 8.0)를 보충하여 상기 절차를 5 회 반복했다.

[0068] 400 μM 의 티올화된 DNA 30 μL 를 첨가하여 최종 부피 및 DNA 농도가 각각 100 μL 및 100 μM 인 혼합물을 수득하였다. 상기 혼합물을 실온에서 밤새 인큐베이션한 후, 7,000 rpm에서 10 kDa MWCO 컷오프 필터로 8 분 동안 용액을 여과하여 접합되지 않은 DNA를 제거했다. 상기 절차를 약 7 회 반복하고, 특성화를 위해 생성물을 물에 분산시켰다. 260 nm에서 DNA의 특징적인 흡수 스펙트럼(도 5a 및 도 5b) 및 10% 도데실황산나트륨 폴리아크릴아마이드 겔 전기영동(sodium dodecyl sulfate polyacrylamide gel electrophoresis; SDS-PAGE)에서 DNA 기능화된 효소의 감소된 전기 영동 이동도(도 5c 및 도 5d)는 성공적인 접합을 나타낸다.

[0069] 1-4. DNA1-펩타이드-DNA2 삼중 블록 접합체의 합성

[0070] DNA1-펩타이드-DNA2 접합체는 선행 논문 'Shine K. Albert et al., "Janus Nanosheets with Face-Selective Molecular Recognition Properties from DNA-Peptide Conjugates", Small 2021, 17, 2006110'에 기재된 제조 방법에 따라 합성되었다. DNA1(5'-[C8-Alkyne-dT][C12-spacer] AGC GAG TCC [FAM]-3') 및 DNA2(5'-[C6 Amine] ATC GTC ATT [Cyanine 3]-3')은 아마이드 커플링에 이어 고체상 구리 촉매 클릭 반응(a solid-phase copper-catalyzed click reaction; CuAAC)을 통해 펩타이드 가닥의 두 말단에서 접합되었다. 먼저, 아지드 말단 페닐알라닌이 풍부한 펩타이드(6-azido-hexanoyl-Phe-Phe-Phe-Phe-Phe-Phe-Phe-Phe-Phe-Phe-Glu-OH)를 알카인 기능화된 DNA에 연결했다. 이 단계를 위해 Cu(I)Br 5 μmol 과 트리스[(1-벤질-1H-1,2,3-트리아졸-4-yl)메틸]아민(tris[(1-benzyl-1H-1,2,3-triazol-4-yl)methyl]amine; TBTA) 5 μmol 을 새로 제조된 DMSO/tert-부탄올(3:1)

혼합물에 별도로 용해하였다. 이후, Cu(I)Br(50 μ L)과 TBTA(25 μ L)를 5 mL 플라스크에서 혼합하고, 가스를 제거하기 위해 3 번의 동결-펌프-해동 사이클을 수행하였다. 제어된 기공 유리(controlled pore glass; CPG) 비드에 부착된 알카인-기능화된 DNA(DNA1)와 새로 증류된 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran; THF)에 현탁된 1 μ mol의 아자이드-기능화된 펩타이드(azide-functionalized peptide) 200 mL를 이 용액에 첨가하고, 48 시간 동안 60°C에서 커플링 반응을 진행했다. 이후, CPG 비드를 THF로 세척하여 미반응 펩타이드를 제거하고 질소 퍼징 하에 건조시킨 후, 55°C에서 5 시간 동안 암모니아 용액(28%, 1 mL)에서 DNA 탈보호를 수행했다. CPG 비드를 여과하고, 용액을 개방된 바이알에 밤새 방치하여 암모니아를 제거하였다.

[0071] 1-5. DNA 1-펩타이드-DNA 2 삼중 블록 접합체에서 DNA 나노시트(NS)의 자기 조립

[0072] DNA NS는 선행 논문 'Shine K. Albert et al., "Janus Nanosheets with Face-Selective Molecular Recognition Properties from DNA-Peptide Conjugates", Small 2021, 17, 2006110'에 기재된 제조 방법에 따라 DNA1-펩타이드-DNA2 접합체에서 자기 조립되었다 (도 7 참조). DNA1-펩타이드-DNA2 삼중 블록 접합체(10 μ M)를 0.3 M PBS 완충액(pH 7.4)에 넣은 후, 1 분 동안 볼텍싱하고 실온에서 24 시간 동안 인큐베이션하였다.

[0073] 1-6. DNA 나노시트에서 Rh 복합체 및 FDH의 고정화

[0074] DNA1-펩타이드-DNA2 삼중 블록 공중합체에서, 페닐알라닌이 풍부한 펩타이드의 높은 방향성 자기 조립은 각 면에 2 개의 다른 DNA 가닥으로서 DNA1 및 DNA2로 덮인 야누스형 나노시트를 형성한다. 2차원 형성 구조는 투과전자 현미경(transmission electron microscopy; TEM) 및 형광 현미경을 통하여 확인할 수 있으며(도 8 참조), 야누스 성질은 선택적 나노입자 부착에 의해 확인되었다.

[0075] Rh 복합체와 FDH는 염기서열 특이적 DNA 혼성화를 통해 4 개의 다른 구성으로 DNA NS에 고정화되어 촉매 활성에 대한 무기 촉매 및 효소의 고정화 및 공간 조직의 효과를 조사하였다 (도 9 참조). NS1 및 NS2는 별도의 바이알에 있는 NS 용액(DNA1-펩타이드-DNA2 농도: 0.12 mM)에 DNA1'-Rh(0.1 mM) 또는 DNA2'-FDH(1U)를 추가하여 준비하였다. 상기 용액들을 35°C에서 5 분 동안 유지하고 밤새 실온으로 천천히 냉각시킨 후, 4,000 rpm에서 3 분 동안 원심분리하여 혼성화되지 않은 DNA2'-FDH 및 DNA1'-Rh를 제거하였다. 원심분리 후 침전물들을 수집하여 100 μ L의 0.3 M PBS 완충액에 재분산시켰다. DNA2'-FDH(1U) 및 DNA1'-Rh(4)(0.1 mM)를 100 μ L NS 용액(0.3 M PBS 중 0.12 mM)에 첨가하여 복합체 4 및 반대쪽 면에 고정된 FDH를 갖는 NS3를 제조하였다. DNA1'-FDH(1U)와 복합체 4(0.1 mM)를 NS 용액(0.2 mM)에 첨가하여 동일한 면에 복합체 4 및 FDH를 갖는 NS4를 제조하였다. 용액은 NS1 및 NS2에 사용된 것과 동일한 정제 과정을 수행하였다.

[0076] 2. 실험

[0077] 2-1. 화학적 NADH 재생

[0078] NADH의 화학적 재생은 실온에서, 소형 자석 교반기가 장착된 3 mL 석영 셀의 인산염 완충액(pH = 7.0)에서 복합체 3(5 μ M), 포름산나트륨(1.0 M) 및 NAD⁺(0.5 mM)로 수행되었다. NADH 재생은 340 nm에서 흡광도를 측정하여 모니터링되었다($\epsilon = 6220 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$). 모든 실험은 3 회 수행되었으며 모든 반응성 데이터는 평균값으로 표시되었다.

[0079] 2-2. 광화학적 NADH 재생

[0080] NADH의 일반적인 광화학적 재생은 소형 자석 교반기가 장착된 3 mL 석영 셀에서 수행되었다. 0.5 mM의 NAD⁺, 5 μ M의 에오신 Y(eosin Y; EY), 및 1.5 M의 트리에틸아민(triethylamine; TEOA)을 인산염 완충액(pH = 7.0)에 넣어 복합체 3 또는 NS3(5 μ M)를 제조하고 실온에서 420 nm 컷오프 필터를 사용하여 용액을 조사하였다. NADH 재생은 340 nm에서의 흡광도에 따라 모니터링되었다.

[0081] 2-3. 광촉매 CO₂ 환원

[0082] 광촉매 CO₂ 환원은 CO₂ 분위기에서 소형 자기 교반기가 장착된 3 mL 광촉매 반응기에서 FDH를 사용하여 수행되었다. 복합체 3과 FDH는 광화학적 NADH 재생 및 CO₂의 포름산염 전환에 사용되었다. 반응 용액은 인산염 완충액(pH = 7.0)에 복합체 3(5 μ M), NAD⁺(0.1 mM), EY(2 mM), TEOA(400 mM) 및 FDH(1U)를 포함한다. 용액은 420 nm 차단 필터와 함께 1 SUN에서 아크 제논(Arc Xe) 램프를 사용하여 실온에서 48 시간 동안 조사되었다. 3 시간마다 반응기에서 샘플을 회수하여 여과하고, HPLC에 주입하여 16.4 분의 체류 시간에서 피크를 기준으로 포름산을 정

량화하였다. 다양한 농도의 포름산나트륨에 대하여 작성된 검량선을 사용하여 포름산을 정량하였다.

3. 결과

3-1. 화학 및 광화학 NADH 재생

NADH 재생은 완충 용액에서 포름산 나트륨을 사용하여 NS1 또는 자유 복합체 3(free complex 3)를 이용하여 수행되었다. NS1과 복합체 3은 모두 NAD^+ 에서 NADH로의 거의 완전히 전환을 나타내었다 (도 10 및 도 11 참조). 그러나 NS1을 이용한 재생 속도는 $40 \mu\text{M/h}$ 로서, 동일한 Rh 복합체 농도에서 복합체 3을 이용한 재생속도($143 \mu\text{M/h}$)보다 낮았다. 이는 고정된 촉매가 고정되지 않은 촉매보다 느린 반응 역학을 나타낸다는 종래의 연구 결과와 일치하며, Rh 복합체가 실제로 NS에 고정되어 있음을 뒷받침한다.

광화학적 NADH 재생 실험은 NAD^+ , 감광제로서 EY, 희생 전자 공여체로서 TEOA가 있는 상태에서 실온의 인산염 완충액에서 NS1 또는 자유 복합체 3을 사용하여 수행되었다. NS1 및 복합체 3을 2 시간 동안 사용하여 광재생된 NADH의 수율은 각각 약 36%와 65%였다 (도 12 및 도 13 참조). NS1을 이용한 재생 속도는 $0.12 \mu\text{M/h}$ 로서, 복합체 3을 이용한 재생 속도($0.25 \mu\text{M/h}$)보다 낮았으며, 고정화 촉매의 경우 낮은 수율 및 느린 재생 속도를 가짐을 확인할 수 있다.

3-2. 광촉매적 NADH 재생 및 효소적 CO_2 환원

광촉매적 CO_2 환원은 CO_2 분위기에서 FDH를 이용하여 수행되었으며, Rh 촉매를 사용한 NADH 광재생과 결합되었다. (1) NS1/FDH, (2) 복합체 3/NS2, (3) NS3, (4) NS4 및 (5) 복합체 3/FDH의 5 개의 다른 조합이 NAD^+ , EY 및 TEOA와 함께 사용되었다.

도 14를 참조하여 설명하면, (1) NS1/FDH에서 가장 높은 포름산염 수율을 얻었으며, (1) NS1/FDH, (3) NS3, (2) 복합체 3/NS2, (4) NS4, 및 (5) 복합체 3/FDH의 순서로 수율이 감소했다.

CO_2 전환을 위해 NS1/FDH로 얻은 턴오버 수(turnover number, TON)은 탄소 기반 재료, 금속-유기 구조체(metal-organic frameworks), 공유 유기 구조체(covalent organic frameworks) 또는 고분자의 광촉매 시스템의 TON보다 훨씬 높다. NS3의 활성과 비교하여 NS1/FDH의 활성이 더 높게 나타났으며, 이는 도 12에 나타난 바와 같이, 이중 시스템에 비해 단일 시스템의 더 높은 반응 역학 및 효율성의 일반적인 경향으로 설명될 수 있다. 나노 시트에 고정된 FDH는 고정되지 않은 FDH와 비교하여 감소된 촉매 효율을 나타냈으며, 이는 고정된 효소의 밀집으로 인한 기질의 비특이적 결합 및 트래핑은 반응 역학을 감소시킴을 확인할 수 있다. 복합체 3/FDH에 비교하여 복합체 3/NS2의 더 높은 반응성은, 반응 매질 상에서 나노 시트에 고정된 FDH의 작용기의 Rh 복합체에 대한 접근성이 좋지 않기 때문에 FDH에 의한 Rh 촉매의 비활성화 감소로 설명될 수 있다. 그러나, 복합체 3/NS2의 반응성은 NS1/FDH만큼 높지 않으므로, Rh 복합체의 고정이 FDH의 고정보다 더 효과적임을 확인할 수 있다.

반대쪽 면에 Rh 복합체와 FDH가 있는 NS3와 같은 면에 Rh 복합체와 FDH가 있는 NS4를 비교하면, NS3은 NS4보다 훨씬 더 높은 반응성을 나타냈다. CO_2 턴오버 수(TON)는 NAD^+ 를 기준으로 48 시간에 NS3 및 NS4에 대하여, 각각, 1150 및 580으로 계산되었다. 이를 통해, CO_2 전환을 위한 공동 촉매 반응과 관련된 두 촉매 사이에 최적의 거리가 있음을 확인할 수 있다. 또한 단순한 고정보다는 공간적 조직화가 전체적인 촉매 활성에 영향을 미치는 중요한 요인임을 알 수 있다. NS4에서와 같이, Rh 복합체와 FDH가 매우 근접하면 FDH의 작용기 배위를 통해 Rh 복합체가 비활성화될 수 있다. 또한, Rh 복합체의 광촉매 반응 부산물은 FDH를 손상시켜 안정성과 촉매 활성을 감소시킬 수 있다. NS3에서 Rh 복합체와 FDH는 CO_2 전환을 위한 반응 중간체의 효율적인 대량 수송에 충분히 가까운 거리이며, 금속 중심의 비활성화와 FDH의 광 손상을 피하기 위해 잘 분리된다. NS4는 상기 5 개의 구성 중 가장 낮은 초기값을 보였으나, 48 시간에서의 최종 포름산염 수율은 복합체 3/FDH 보다 높은 값을 확인할 수 있다. NS4는 상대적으로 큰 FDH에 의해 발휘되는 입체 효과로 인해 반응물에 의한 Rh 중심의 열악한 접근성에 의하여 초기 속도는 낮으나, 반응 시간이 지남에 따라 Rh 복합체 및/또는 FDH의 안정성이 NS에 고정화에 의해 개선되어 반응 수율이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

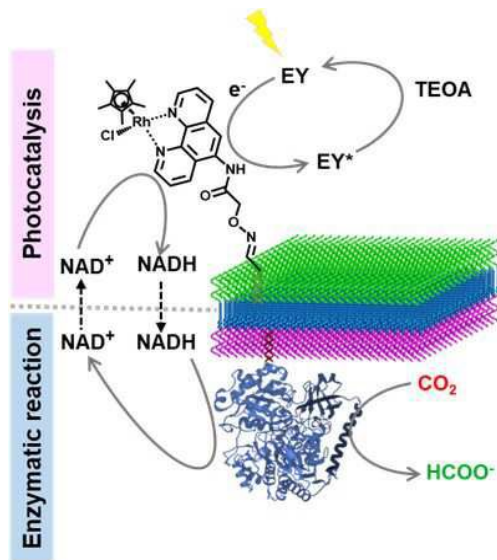
종합하면, Rh 복합체와 FDH의 분리가 전반적인 촉매 활성을 크게 향상시키고, Rh 복합체만 고정하는 것이 FDH만 고정하는 것 또는 Rh 복합체 및 FDH 모두를 고정하는 것보다 더 효과적임을 나타낸다. 또한, 촉매 고정화는 다단계 CO_2 전환 반응(도 14 참조)에서 촉매 효율을 크게 향상시키지만 NADH 재생 반응(도 12 참조)의 효율을 감

소시킨다. 이러한 결과는 다단계 반응에 관여하는 촉매의 공간적 조직화의 중요성을 나타낸다.

3-3. NADH 재생 및 CO₂ 환원 메커니즘

NS3에 고정된 Rh 복합체 및 FDH에 의한 NADH 광재생 및 포름산염 생성 메커니즘은 하기 반응식 3으로 나타내었다.

[반응식 3]



NADH 재생 반응에서 광여기된 증감제(EY*)는 2 개의 전자를 전달하여 Rh(III)-H 종을 제공하며, 이는 NADH를 재생하기 위해 NAD⁺로 수소화물 전달을 담당한다. 희생 전자 공여체인 TEOA는 산화된 EY에 전자를 공급하여 EY를 재생시킨다. NADH는 NADH 산화와 효소적 CO₂ 전환이 동시에 일어나는 DNA 나노시트의 다른 면으로 수송된다. DNA 나노시트의 선택적 고정화를 통한 광촉매 반응으로부터 효소 반응의 분리는 광손상으로부터 효소를 보호하고 효소의 작용기에 의한 Rh 촉매의 가능한 비활성화를 감소시켜, Rh 기반 반 인공 CO₂ 전환에 대해 높은 TON을 유도할 수 있다.

4. 결론

NADH 재생과 CO₂ 전환의 공동 반응에 대한 두 촉매의 공간적 조직화 효과를 조사하기 위해 야누스형 DNA 나노시트에 DNA 변형된 Rh 복합체와 FDH를 4 개의 다른 조합(NS의 Rh 복합체(NS1), NS의 FDH(NS2), NS의 반대쪽 면에 있는 Rh 복합체와 FDH(NS3), NS의 같은 면에 있는 FDH와 Rh 복합체(NS4))을 구성했다. 고정되지 않은 Rh 복합체와 NS1(Rh 복합체로 고정된 NS)은 각각 NAD⁺를 NADH로 화학적 및 광화학적으로 전환할 수 있지만, 고정화에 의하여 반응 속도가 다소 감소됨을 확인하였다. NADH 재생과 CO₂ 전환의 결합된 촉매 반응에서 촉매가 고정된 4 개의 시스템 모두, 고정되지 않은 Rh 복합체 및 FDH보다 더 높은 CO₂ 전환 효율을 보였다. 또한 Rh 복합체와 FDH의 공간적 조직화는 CO₂ 변환 효율에 상당한 영향을 미쳤다. 반대쪽 면에 Rh 촉매와 FDH로 고정된 NS3는 동일한 면에 Rh 복합체와 FDH가 있는 NS4보다 훨씬 더 높은 반응성을 나타내어, 광촉매 시스템에서 생체 촉매를 분리하는 이점을 명확하게 확인할 수 있다. 또한, 고정되지 않은 FDH와 결합된 NS1이 가장 높은 반응성을 나타내어, 전체 촉매 효율을 향상시키기 위해서 광촉매 고정이 효소 고정보다 더 효과적임을 나타낸다. 고정되지 않은 FDH와 결합된 NS1은 NAD⁺를 기준으로 1,360의 TON을 나타내었으며, 이는 Rh 기반 광촉매/효소 결합 시스템을 사용한 포름산염 생산에 대해 종래의 연구에서 보고된 값 중 가장 높은 값이다.

전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된

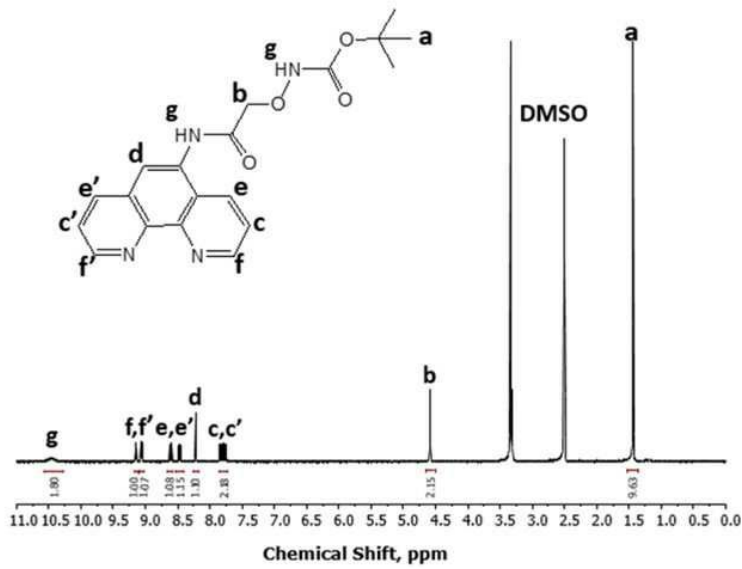
것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수도 있다.

[0102]

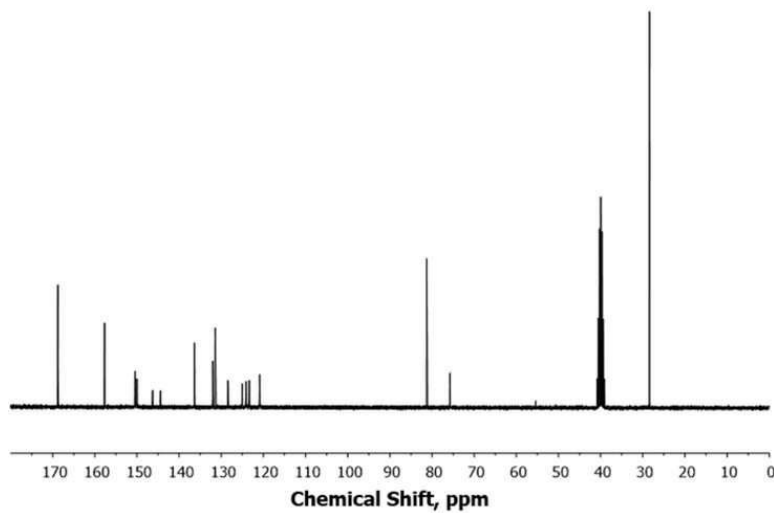
본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위, 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.

도면

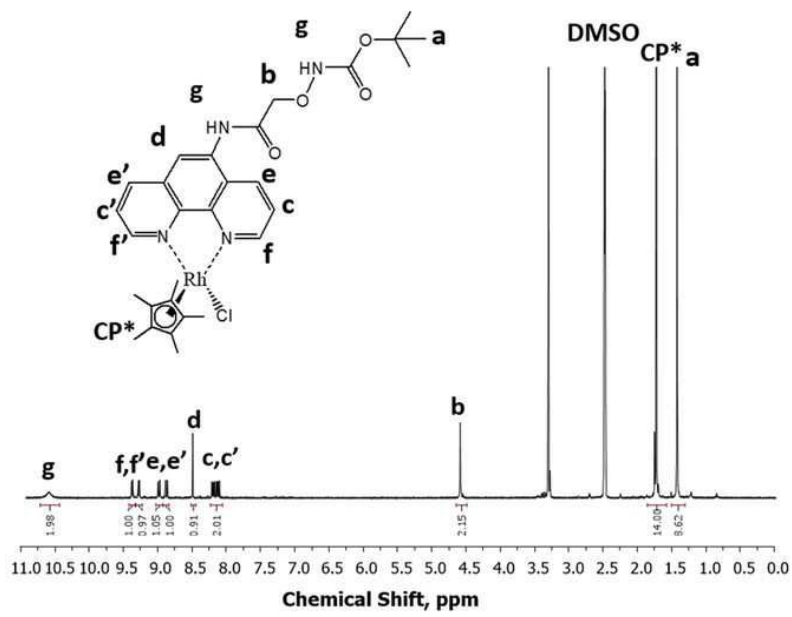
도면1



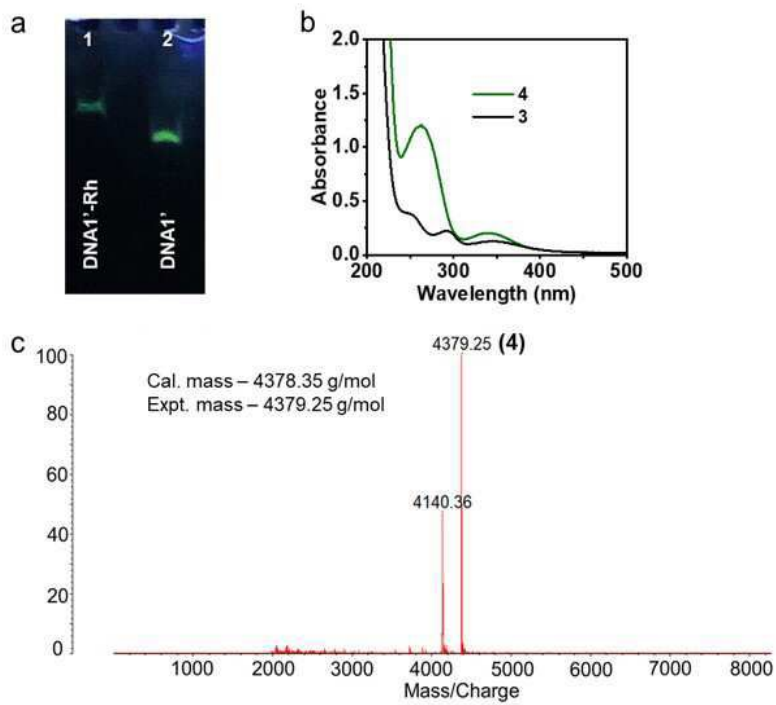
도면2



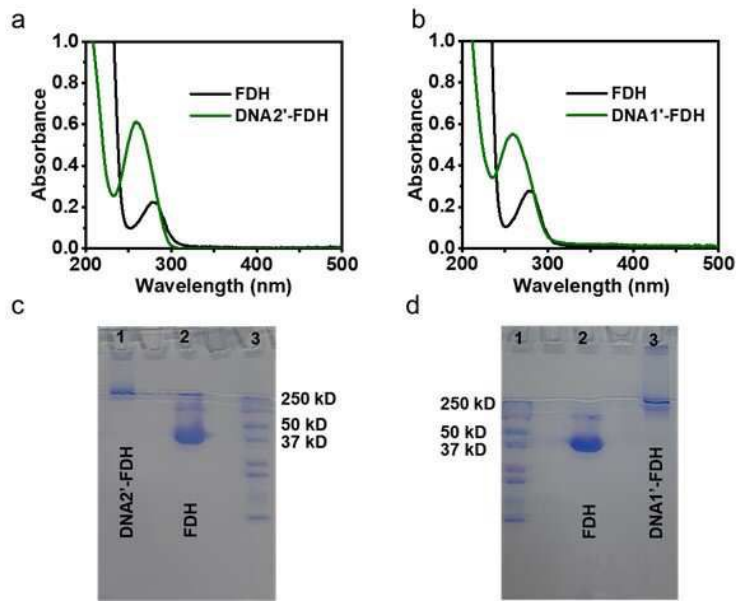
도면3



도면4



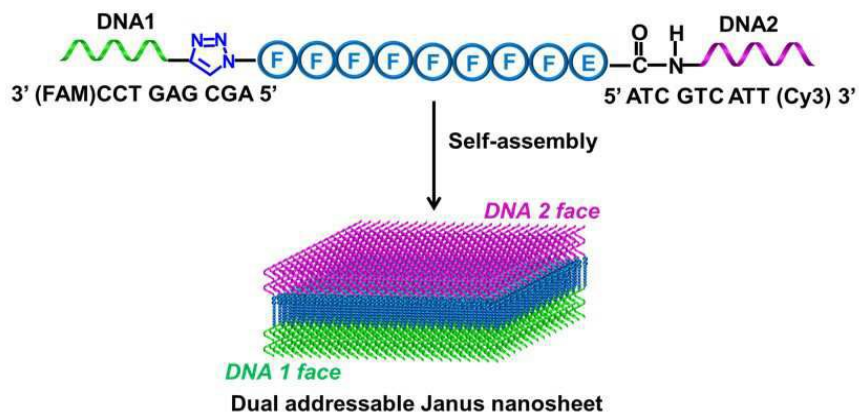
도면5



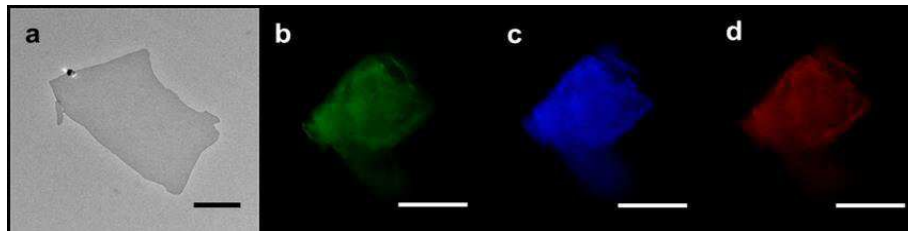
도면6



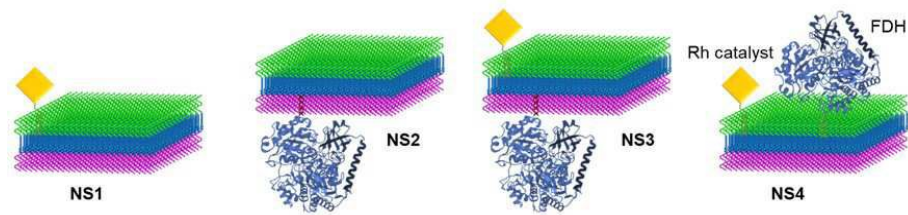
도면7



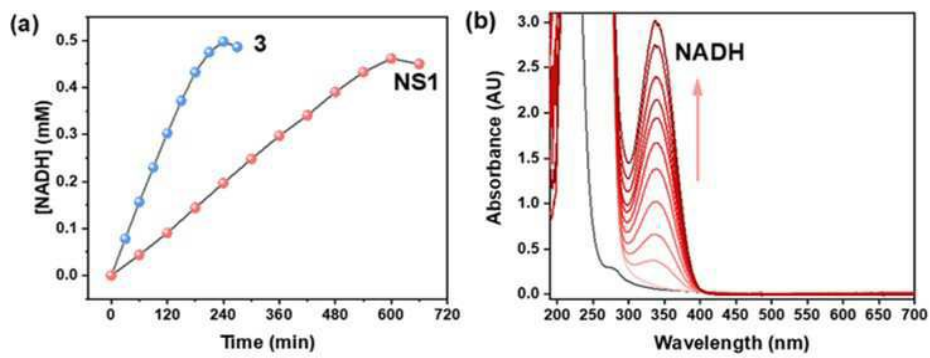
도면8



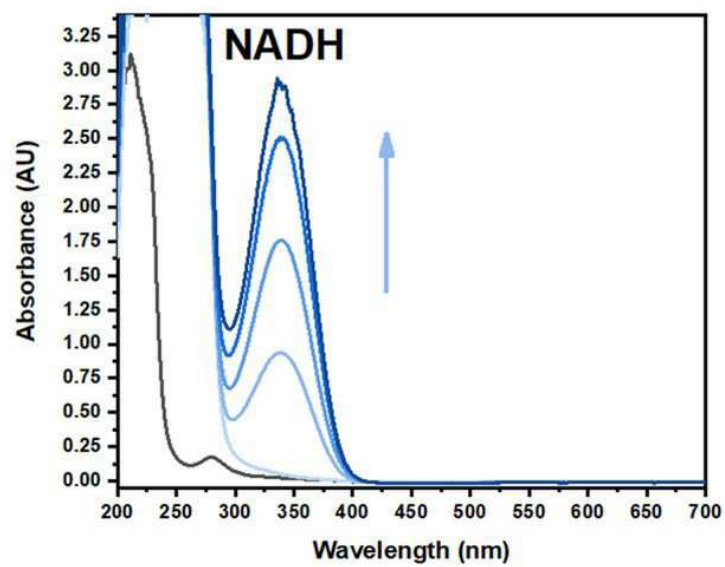
도면9



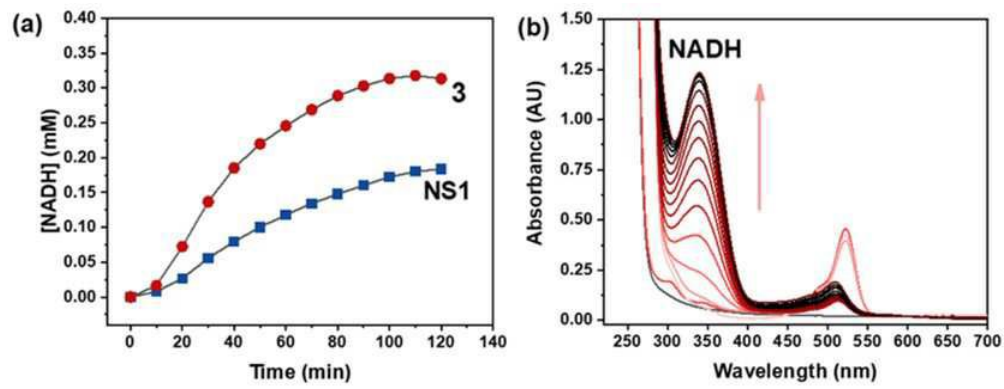
도면10



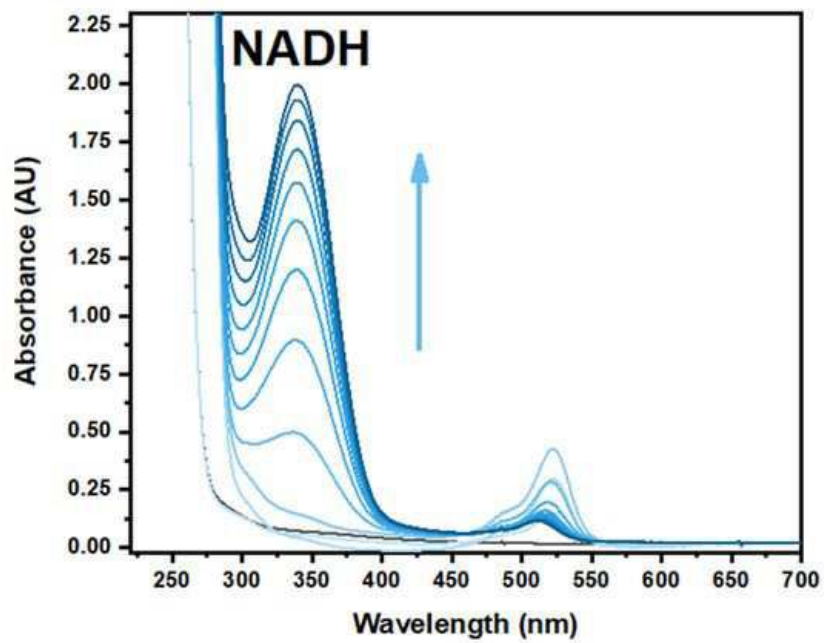
도면11



도면12



도면13



도면14

