

MOF를 이용한 극미량의 고폭화약 탐지

이 준 웅^{*,1)}

¹⁾ 한국과학기술정보연구원 ReSEAT 사업팀

MOFs for the Detection of High Explosives

Junwung LEE^{*,1)}

¹⁾ ReSEAT Team, Korea Institute of Science and Technology Information, Korea

(Received 28 October 2014 / Revised 13 April 2015 / Accepted 12 June 2015)

ABSTRACT

MOFs(Metal-Organic Frameworks) are new kinds of materials comprised of metal ions and functional organic ligands, and have large pores in its rigid structures which give the materials various functionalities, including gas absorption, separation, drug delivery etc. Recently photoluminescence properties of MOFs and possibilities of its application to high explosive sensing technologies are drawing attentions from scientists and engineers, because these methods are simple, cheap and easy to perform detection operations. In this article the author reviews the mechanisms of photoluminescence of MOFs, the detection methods of high explosives using MOFs and recent research progresses based on the papers published mainly during last 10 years.

Key Words : MOF(금속-유기물 골격), Photoluminescence(광발광), Electron Transfer(전자전이) Explosive Detection(고폭화약 탐지), Nitroaromatic Compound(니트로방향족 화합물)

1. 서론

고폭화약 탐지는 국토보안의 핵심 기술이다. 전 세계적으로 번지고 있는 테러로 무고한 민간인들의 피해가 점증하고 있고, 동남아와 아프리카의 내전을 치른 국가들에 매설된 대인지뢰로 매일 많은 어린이들이 팔과 다리를 잃고 있는 것이 엄연한 현실이다 우리나라는 한국전 당시 매설되었던 지뢰들이 휴전선을

중심으로 그대로 남아있어서 통일이 닥쳤을 때 이러한 지뢰들의 제거가 해결해야할 가장 시급한 과제가 될 것이 확실시 되고 있다. 고폭화약에 의한 테러나 미 발견된 지뢰를 탐지하는 핵심기술이 고폭화약 탐지 기술이다. 현재 금속지뢰의 경우 매설된 금속을 탐지하는 다양한 물리적 방법이 소개되고 있지만, 최근 대인지뢰 용기가 플라스틱이나 목재가 이용되고 있어서 물리적 방법에는 한계가 있다¹⁾.

화약을 담고 있는 용기인 금속을 탐지하는 기술 외에 현재 가장 널리 사용되는 방법은 개과 동물들의 후각을 이용하는 방법인데, 동물이 쉽게 피로하고 비

* Corresponding author, E-mail: dalmaioikr@kisti.re.kr
Copyright © The Korea Institute of Military Science and Technology

용도 많이 든다는 단점이 있다. 개과의 후각을 바이오 모방(biomimic)한 전자코 기술이 연구되고 있어서 앞으로 실용화가 기대된다. 이온이동도, 이온트랩이동도 등을 기반으로 한 분광분석 방법과, 형광폴리머를 이용한 탐지 기술들도 소개되고 있고, 이 밖에도 내용물의 밀도 차를 탐지하는 X-선 방법과 의심되는 물질에 중성자를 조사해서 감마선의 감쇄 신호로부터 화약을 탐지하는 물리적 방법들이 있지만, 이러한 물리적 방법들은 장치가 거대해서 휴대할 수 없고 비용이 많이 든다는 단점들이 있다.

20세기 말 형광 폴리머 기반 고품화약 탐지 기술이 소개되었으나, 아직 극미량의 고품화약을 탐지하는 데는 한계가 있다. 2000년대 초반 큰 기공을 갖는 고체 결정인 MOF의 광발광(PL : Photoluminescence) 특성을 이용한 고품화약 탐지기술이 등장하였고, 이의 실용가능성이 커지면서 과학자들의 관심을 끌기 시작하였다.

유기물 리간드 중에는 외부의 빛에 들뜬 다음 이완되면서 형광을 발하는 분자들이 있는데, 전자 주개 특성을 갖는 이러한 유기 분자들을 리간드로 사용하면 고품화약의 주성분인 니트로 그룹과 같은 전자 받개 분자들로 전자가 전이되면서 형광이 소광된다. 이러한 특성을 이용한 고품화약 탐지 연구가 중국과 미국을 중심으로 점점 활발해지고 있다.

MOF는 금속 양이온들과 여러 개의 결합 위치를 갖는 유기 리간드들 간의 자기조립에 의해서 1-, 2- 및 3-차원으로 확장된 배위 네트워크로 조립된 결정체이다. 유기물 리간드는 흔히 방향족 또는 콘주게이트 π 결합 성분들이 포함되는데, 이 성분들이 외부 장에 들뜨면 PL 현상이 일어난다. 금속 이온들도 PL에 기여할 수 있는데, 이 경우 란탄족 화합물^[2] 또는 다양한 유기물 클러스터들이 관여된다^[3].

MOF의 형광 특성을 이용한 고품화약 탐지 연구가 활발해지면서 극미량의 고품화약 증기를 탐지할 수 있는 다양한 MOF들이 소개되고 있어서 이의 실용화도 그리 멀지 않아 보인다. MOF의 구조와 명칭은 매우 복잡한데, 저자가 2014년에 작성한 ‘MOF를 이용한 고품화약 탐지’ 기술동향보고서에 자세히 소개해 놓았기 때문에 이를 참조하기 바란다^[1].

2. MOF의 고품화약 탐지 메커니즘

2.1 MOF의 발광 메커니즘

발광이란 열을 기반으로 하지 않는 에너지 소스로부터 에너지를 흡수하여 빛을 발하는 현상으로서 형광단(fluorophore : 빛에 의해 들뜬 후 이완되면서 빛을 발하는 화학성분)이 들뜬 단일항 상태(singlet state, S_1)가 바닥상태(S_0)로 이완되면서 빛을 발하는 형광(fluorescence)과 3중항 상태(triplet state, T_1)가 바닥상태(S_0)로 이완되면서 빛을 발하는 인광(phosphorescence) 등 두 타입이 있다^[4].

방향족 고리에 전자 끌기(electronwithdrawing) 특성의 니트로 그룹이 치환되면 π^* 전자궤도함수 에너지가 낮아져서 전자 받개가 된다. 즉, 니트로기의 치환 개수가 늘어날수록 환원퍼텐셜이 감소하는데, 예로, 니트로벤젠(21.15V) > DNT(20.9V) > TNT(20.7V) 순서로 감소한다^[4]. [DNT = dinitrotoluene]

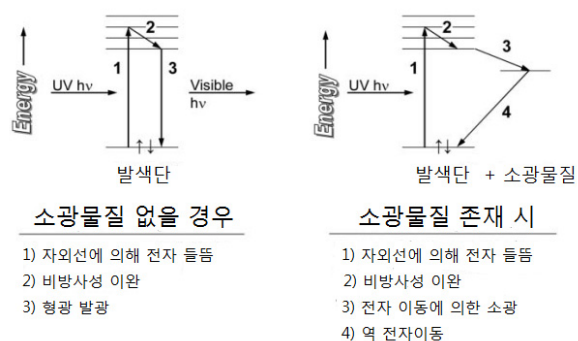


Fig. 1. Luminescence mechanism by electron transfer^[4]

반면에 콘주게이트 결합 구조를 갖는 화합물은 전자 주개 특성을 갖기 때문에 전자 끌기 특성을 갖는 니트로방향족 화합물로의 전자전이가 예측된다. 특히 발색단 리간드를 포함한 MOF와의 전자 주개-받개 상호작용에 의한 형광 변화를 이용하면 훌륭한 고품화약 탐지수단이 될 수 있다. 발광 특성을 나타내는 MOF들을 LMOF라고도 부른다.

LMOF의 발광은 주로 이를 구성하는 콘주게이트 유기 리간드와 금속 이온 또는 클러스터들에서 오지만, 흡착된 게스트 분자로부터 나오는 경우도 있다. 방향족 성분이나 π 시스템이 포함된 유기 링커들은 견고한 분자 골격을 형성하기 때문에 LMOF를 합성하는데 흔히 이용된다. 이 링커들 내 π 전자들이 발광에 크

게 기여하는데, 이러한 발광 현상을 링커 기반 발광 또는 리간드-리간드 전하이동(LLCT : Ligand-to-Ligand Charge Transfer)으로 분류한다.

2.2 LMOF를 이용한 고폍화약 탐지 메커니즘

유기 발색단 분자들이 LMOF 내에 규칙적으로 배열되어 있고, 서로 인접해 있으면 이 분자들 간 상호작용으로 원래의 유기 분자와는 다른 광발광 특성을 나타낸다. MIT의 M. Dincă 그룹은 2011년에 기공성 MOF 내에 발광 기능성 리간드 tetraphenylethylene을 금속 이온들에 배위시켜 ‘매트릭스 배위-유도 발광 효과’(MCIE : Matrix Coordination-Induced Emission Effect)를 유도하였다⁵⁾.

이 경우 발색단인 tetraphenylethylene의 카르복시산염들이 Zn^{2+} 와 Cd^{2+} 이온에 배위되어 서로 먼 거리에 떨어져 있음에도 불구하고 발색단의 형광 지속시간은 밀집된 분자 응집체들과 맞먹는다. Dincă는 LMOF의 형광 특성이 분석대상물 함량에 의해 조절된다는 사실을 입증함으로써 MCIE 방법을 이용한 새로운 탐지물질 개발 가능성을 제시하였다⁵⁾.

리간드와 금속 센터 간 전하이동은 주로 d^{10} 전이금속 기반 LMOF에서 일어나는데, 리간드로부터 금속으로 전하이동(LMCT : Ligand to Metal Charge Transfer)과 금속으로부터 리간드로 전하이동(MLCT : Metal to Ligand Charge Transfer) 등 두 경우 모두 가능한데, LMCT는 $Zn(II)$ 와 $Cd(II)$ 화합물에서 주로 관찰되는 반면⁶⁾, MLCT는 $Cu(I)$ 과 $Ag(I)$ 에서 관찰된다⁷⁾. 이 메커니즘은 꼭 상호 배제되지 않고, 한 가지 이상의 발광 경로가 상호 경쟁하면서 공존하는 경우가 많다³⁾.

LMOF의 스펙트럼 변화를 탐지 신호로 이용할 수도 있는데, 가장 흔하게 관찰되는 변화는 형광 강도도 탐지 대상 분자의 전자적 특성에 따라 형광이 소광 또는 증강된다. 이러한 현상은 분석 대상물과 LMOF 간의 전자나 에너지 이동과 함께 분자 내 이온들 간의 상호작용이 조합해서 일어난다³⁾.

LMOF의 기공은 게스트 분자를 흡착할 수 있는 유용한 기능을 갖고 있다. 일단 게스트 분자가 기공에 흡착되면 기공의 유기물 벽 또는 금속 센터 가까이 접근하면서 LMOF와 상호작용이 일어난다.

게스트 분자로 유도되는 섭동은 호스트에게 광 흡수 및 방출을 포함한 다양한 물리화학적 특성들을 변화시킨다. 가시광선 색 변화는 특별한 장치가 필요 없다는 점에서 탐지에 가장 효율적인 신호로서, 게스트

용매 분자를 교환시켜 발광 스펙트럼을 이동시키는 방법으로 화합물의 색을 조절할 수 있다¹⁾.

2000년 대 초 여러 연구 그룹들은 고폍화약 또는 고폍화약과 유사한 니트로방향족 화합물들이 높은 전자친화도로 인해 강하게 소광되는 현상을 관찰하기 시작하였는데, 예로, *University of California*의 W. C. Trogler는 2006년에 polyacetylenes 등과 같은 유기폴리머 및 polysilanes, polymetalloles, 등 무기폴리머와 니트로화합물 간 redox 반응에 의한 형광 특성을 체계적으로 조사한 바 있다⁴⁾.

*Lanzhou University*의 W. S. Liu는 2013년에 Mn^{2+} 와 같은 상자성 금속 이온이 LMCT를 유도하고, 비 방사 경로를 통해 들뜬 에너지를 이완시켜 형광을 소광시킨다고 발표하였다⁸⁾. 반면에 벤젠과 같이 전자가 풍부한 물질들은 형광을 증강시키는데, 이는 이 물질들이 들뜬 상태에서부터 LUMO로 에너지를 전달할 수 있는 능력이 있기 때문이다⁹⁾.

발광을 탐지하는 또 다른 방법은 ‘켜짐 상태’를 탐지하는 것으로, LMOF가 분석 대상 분자와 결합할 때 이동된 발광 피크나 새로운 발광 피크 생성을 탐지한다. 탐지 대상 분자들이 LMOF와 선택적으로 결합하면 원래 낮은 강도나 또는 아예 발광을 하지 않던 LMOF에 강한 발광을 유도하는데, 이러한 현상을 게스트 유도 발광이라고 부른다¹⁰⁻¹²⁾.

발광 피크 이동이나 새로운 피크 생성에 초점을 맞추는 방법은 몇 가지 장점이 있다. 우선, 새로운 발광 피크 생성은 같은 피크의 강도 변화보다 탐지가 용이하다. 유사한 전자적 특성을 갖는 분자들은 유사한 패턴으로 강도에 영향을 미치는데, 예를 들면, 모든 니트로방향족 화합물들은 강한 소광제(quencher) 역할을 하기 때문에 순전히 형광 강도 변화만으로는 서로 다른 종류의 니트로방향족 화합물의 종류를 구별할 수 없는 경우가 종종 있다³⁾.

호스트 물질이 특정 탐지대상 분자와 강한 상호작용을 할 수 있도록 설계하면 발광피크 강도가 증강되는데, 이러한 부가적 신호를 이용하면 더 정확한 탐지가 가능하다.

2.3 LMOF의 센서 특성

LMOF들의 다양한 결정 구조, 쉬운 형상 변형, 영구적 기공, 체계적으로 조절 가능한 밴드 갭과 전자 구조 및 광범위한 물리-화학적 특성들은 센서 물질로 응용하는데 장점으로 작용한다. 이 중 가장 두드러진 점

은 LMOF의 기공이 흡착된 게스트 분자와 상호작용할 수 있는 천연의 공간이라는 점이다. 기공에 게스트 분자가 들어가면 게스트-호스트 상호작용이 증강될 뿐만 아니라, 게스트 분자들이 호스트 분자에 더 많이 결합되어 탐지 감도가 증강된다.

LMOF 골격 리간드에 루이스 산이나 염기 사이트 또는 열린 금속 사이트(OMS : Open Metal Sites)가 존재하면 탐지 대상 물질들에 대한 선택적 탐지 능력이 제고될 뿐 아니라, MOF의 전자적 특성을 정밀하게 조절할 수 있다. 일단 금속 센터와 연결 네트워크가 주어지면, LMOF를 구성하는 2차 빌딩유닛(SBU : Secondary Building Unit)의 크기와 유기 링커의 콘주게이트 정도를 변화시켜 밴드 갭을 조절할 수 있다. Argonne National Laboratory의 D. J. Liu 그룹은 2012년에 Zn-기반 MOF 내 SBU 클러스터의 크기 또는 유기물 링커의 콘주게이트 구조를 변경시켜 MOF의 밴드 갭을 조절하였다^[13].

골격 내 금속 센터나 이의 연결을 변화시키면 밴드 갭이 바뀐다. 이와 같은 조절 특성은 빛의 흡수 및 발광 특성과 직접 연관이 있기 때문에 탐지 분야 응용에 매우 중요한 요소이다. 견고한 골격에 유기물 링커를 고정시키면 링커들의 회전과 진동으로 야기되는 비 방사성 이완이 감소되어 강한 발광을 유도하는데, 묽은 용액 내에서 낮은 강도의 발광을 하는 링커들도 견고한 LMOF 구조에 조립시키면 강한 형광을 발하는 것이 그 예이다^[15].

3. LMOF를 이용한 고폭화약 탐지

3.1 고폭화약 탐지를 위한 LMOF의 설계 전략

MOF들로부터 센서 물질을 선별할 때에는 탐지 대상 물질에 대한 선택적 흡착 성능을 최우선으로 고려해야 한다. 표적 물질을 흡착하기 위해서는 기공을 분자 수준 정확도로 조립해야 한다. 즉, 기공보다 작은 분자만이 흡착되는 크기 전용(size exclusivity) 규칙을 따라야 하기 때문에 기공 크기 조절은 LMOF-기반 센서 설계의 핵심 요소이다.

기공의 소수성, 극성, 분극율, 산도와 같은 특성들을 화학적으로 조절하면 표적 분자만을 선택적으로 흡착하는 것이 가능하다. 예로, Zhejiang University의 B. Chen 등은 2009년에 루이스 염기 사이트(LBS : Lewis Basic Sites)를 기공 내에 결합시켜 금속이온을 탐지할

수 있는 LMOF를 합성한 바 있다^[14].

Indian Institute of Science Education and Research의 S. K. Ghosh는 2013년에 3D 구조의 LMOF인 $[Cd(ndc)_{0.5}(pca)] \cdot G_x$ 를 합성하여 TNP를 높은 선택성으로 탐지할 수 있다는 사실을 확인하였다. 이러한 선택적 탐지 특성은 전자 및 에너지전이와 함께 선택적 이온교환 특성의 결과이다^[15]. [pca = pyridinecarboxylic acid ndc = naphthalenedicarboxylate; G = guest molecule; TNP = 2,4,6-trinitrophenol]

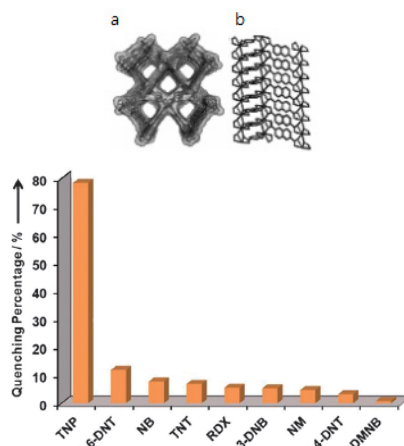


Fig. 2. a) Porous 3D structure of $[Cd(ndc)_{0.5}(pca)] \cdot G_x$ along c-axis, b) 1D channel lined with naphthalene moieties along the b-axis. (below) Percentage of fluorescence quenching obtained for different analytes at room temperature^[15]

LMOF의 형광 특성은 분석대상 분자와 LMOF 간 전자 및(또는) 에너지전이에 의해 결정되기 때문에 LMOF 설계 시에는 이러한 특성을 증강시키는 방법을 고려해야 하는데, 골격 내 콘주게이트 밀도가 높은 링커들을 도입하면 π - π 상호작용을 통해 방향족이나 콘주게이트 분자를 더 잘 끌어당긴다^[16].

LMOF 설계 과정에서 전자 주거나 전자 받게 그룹을 리간드 내에 도입하면 LMOF의 전도대(또는 LUMO)의 궤도에너지를 조절할 수 있다. University of Bath의 A. Walsh 그룹은 2013년에 MIL-125 $[TiO_2/1,4-bdc]$ 의 bdc 링커에 NH_2 를 결합시켜 MOF의 띠허격을 감소시킬 수 있었다. 즉, bdc 링커를 bdc- NH_2 로 대체하면 질소의 2p 전자들이 방향족 연결 유닛으로 이동하면서 MIL-125- NH_2 의 전도대가 적색 이동하여 밴드 갭이 감소한

다^[17]. [bdc = benzenedicarboxylate]

에너지 전이 측면에서 LMOF의 방출 스펙트럼과 특정 분석 대상 분자의 흡수 스펙트럼이 겹치면 LMOF의 형광 강도가 감소한다는 점도 설계과정에서 고려해야 한다. 전자-결핍 분자가 센서 물질의 빛을 소광시키고, 전자-풍부 표적은 증강시킨다는 사실이 입증되기는 했지만, 순전히 형광의 소광과 같은 발광 강도 변화만을 관찰해서는 정확하고 선택적으로 표적 성분을 탐지하기에 불충분하다. 특히 한 개 이상의 표적 분자들이 거의 같은 정도의 소광과 증강 효과를 나타낼 경우 표적을 탐지하기가 쉽지 않기 때문에 발광 진동수(또는 파장) 변화를 추가적인 파라미터로 이용하는 것도 바람직하다.

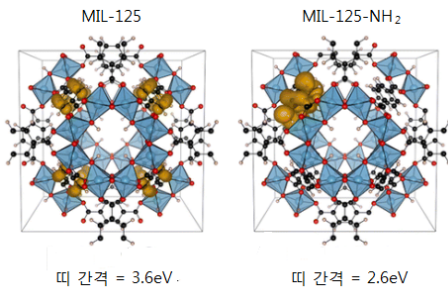


Fig. 3. 3D structures and band-gap of MIL-125(left) and MIL-125-NH₂(right)^[17]

형광 강도 변화만큼 일반적이지는 않지만, 표적과 센서 간 상호작용이 강하면 발광 파장의 이동을 수반하기 때문에 형광 강도와 함께 진동수 변화를 함께 측정하면 감지할 수 있는 신호가 1D로부터 2D로 확장되어 감도와 선택성이 크게 제고된다^[2]. 따라서 이 두 변수들을 조합하면 표적 분자들을 2D 지도상에서 좀 더 정확하게 찾아내는 것이 가능하다^[18].

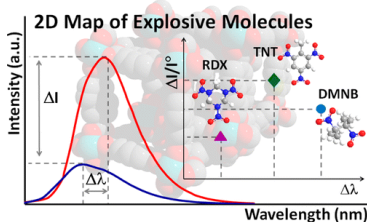


Fig. 4. (left) Wave length shift($\Delta\lambda$) and fluorescence intensity change(ΔI) of analytes. (right) Generation of 2D map^[18]

이론 및 컴퓨터 연구는 센서 형광의 근원, PL 반응 및 상호작용 사이트 등을 이해하는데 도움을 줄 수 있다. 예를 들면, 밴드 구조 계산으로 LMOF의 전도대와 표적 분자 LUMO의 상대적 위치를 알게 되면 전자이동 메커니즘을 규명할 수 있다^[2]. Ghosh는 2013년에 가장 낮은 LUMO를 갖는 표적 분자가 가장 강한 소광효과를 나타낸다는 사실을 발견하였고^[15], West Virginia University의 K. Odbadrakh는 2010년에 IRMOF-1에 흡착된 RDX의 물리화학적 특성을 밀도이론함수이론(DFT)으로 계산하여 기공 안의 결합 사이트는 리간드에 존재하는 반면, 표면에 흡착된 RDX는 대부분 금속 사이트와 상호작용한다고 예측하였다^[19].

University of Tennessee의 D. J. Keffer 등은 2010년에 양자역학계산, GCMC(Grand Canonical Monte Carlo Simulations) 및 분자역학 계산을 실시하여 IRMOF-1 내에 RDX가 흡착되면 RDX의 전하분포가 변한다고 예측하였다^[20]. 한마디로 전자이동 메커니즘과 표적 분자-LMOF 간의 상호작용의 이해가 효과적인 센서 설계에 핵심적 역할을 한다.

LMOF를 센서로 사용하기 위해서는 높은 감도와 함께 특정 분자에 대한 선택성이 탁월해야 한다. 현재 나날이 새로운 LMOF 센서들이 발견되고 있기 때문에 규모가 커진 LMOF 라이브러리로부터 LMOF들을 선별하면 표적 물질들을 정확하게 식별할 수 있는 LMOF들을 쉽게 찾을 수 있을 것이다.

3.2 Zn-기반 LMOF를 이용한 고폭화약 탐지

Rutgers University의 J. Li 그룹은 2009년에 Zn-기반 LMOF인 Zn₂(bpdc)₂(bpee) · 2DMF를 용매열 방법으로 합성하여 rPM3로 명명하였다. LMOF-111로도 불리는 rPM3을 상온에서 DNT와 DMNB 증기에 노출시키면 빛에 의해 들뜬 시료의 형광이 10초 이내에 80% 이상 소광되면서 적색이동하였다. DNT는 TNT 제조과정에서 필연적으로 발생하기 때문에 증기압이 낮은 TNT 보다는 DNT를 탐지하는 것이 합리적이다^[21]. [bpdc = 4,4-biphenyldicarboxylate, bpee = 1,2-bis(4-pyridyl)-ethylene, DMNB = 2,3-dimethyldinitrobutane, DMF = N,N-dimethylformamide]

DMNB에는 π - π 상호작용이 존재하지 않기 때문에 콘주게이트 폴리머로는 탐지되지 않는다는 점에서 rPM3의 DMNB에 대한 반응이 매우 중요한 의미를 갖는다. LMOF-111은 소광된 후 150 °C에서 1분간 가열하면 형광 특성이 쉽게 복구되기 때문에 센서 물질로

서 LMOF-111은 완벽에 가까운 재활용 물질로 볼 수 있다^[21].

J. Li는 2011년에 LMOF-121 $[(Zn_2(oba)_2(bpy) \cdot DMA)]$ 을 합성하여 서로 다른 전자적 특성을 갖는 다양한 표적 화약들의 탐지 특성을 체계적으로 조사해 본 결과 표적 분자에 전자가 결핍되면 LMOF-121의 형광을 소광시키는 반면, 전자가 풍부하면 형광을 증강시키는데, Li는 이렇게 확연히 구분되는 두 그룹의 표적 분자의 특성을 들뜬상태의 전자이동 프로세스로 설명하였다^[9]. [bpy = 4,4'-bipyridine, oba = 4,4'-oxybisenzolate), DMA = N,N-dimethylacetamide]

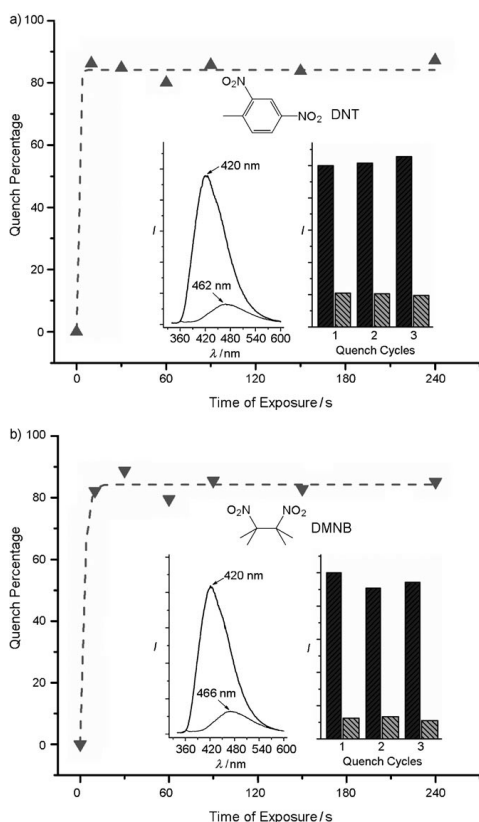


Fig. 5. Time-dependent fluorescence quenching of LMOF-111 by a) 2,4-dinitrotoluene(DNT) and b) 2,3-dimethyl-2,3-di-nitrobutane(DMNB; excitation wavelength = 320 nm). Insets: the corresponding fluorescence spectra before and after exposure to the analyte vapors for 10 s (left) and 3 consecutive quench/regeneration cycles^[21]

J. Li는 환원 퍼텐셜 실험과 컴퓨터 계산을 통해서 전자-결핍 표적이 들뜬 LMOF-121의 LUMO로부터 표적의 LUMO로 전자가 이동하고, 비방사성 이완이 뒤따르면서 형광이 소광되는 반면, 전자가 풍부한 표적을 만나면 들뜬 전자들이 표적의 LUMO로부터 LMOF-121의 전도대로 이동하면서 방사성 락 간격 방출 강도가 증강된다고 설명하였다^[9].

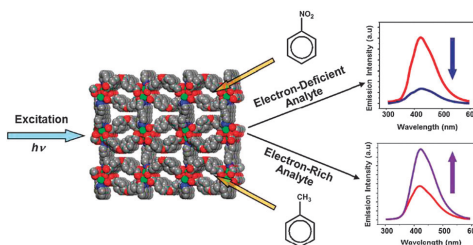


Fig. 6. An illustration of fluorescence response: quenching induced by the electron deficient nitrobenzene, and enhancement induced by the electron rich toluene^[9]

LMOF-121은 표적 분자들의 LUMO 에너지들을 바탕으로 각각의 분자들을 구별할 수 있을 뿐만 아니라 지방족 화합물보다는 방향족 화합물을 선호하는 경향이 매우 강한데, 이는 방향족 화합물들 내 전자궤도의 중첩이 지방족 화합물들보다 두드러지기 때문이다. 따라서 LMOF-121은 방향족 표적에 대한 선택성이 더 높다^[9].

J. Li는 2013년에 강한 발광특성을 갖는 일련의 MOF 들인 LMOF-131 $[Zn_3(bpdc)_3(bpy)_4 \cdot 4DMF \cdot H_2O]$, LMOF-132 $[Zn_3(bpdc)_3(2,2'-dmbpy)_4 \cdot 4DMF \cdot H_2O]$, LMOF-141 $[Zn_2(bpdc)_2(bpe)_2 \cdot 2DMF]$ 및 LMOF-151 $[Zn-(bpdc)(bpe) \cdot DMF]$ 등을 합성하여 전자 결핍 또는 전자 풍부 표적 분자들에 대한 PL 특성을 조사해 본 결과 위에 설명한 메커니즘에 의해 전자 결핍 표적을 만나면 형광이 소광되고, 전자가 풍부한 표적을 만나면 형광이 증강된다는 사실을 재확인하였다^[18]. [dmbpy = dimethyl-4,4'-bipyridine]

LMOF 결정 크기가 나노미터 수준으로 감소하면 반응시간이 획기적으로 감소한다. University of Utah의 L. Zang 등은 2011년에 나노미터 크기의 Zn-bcpa를 DNT와 TNT 증기에 노출시켜 본 결과 형광이 빠르게 소광되는 현상을 관찰하였다^[23]. [H_2bcpa = 9,10-bis-(p-carboxyphenyl)anthracene]

L. Zang은 π -콘주게이트 리간드인 bcpa를 Zn(II)와 배위시켜 강한 형광을 발하는 나노미터 규모의 배위 폴리머(NCPs : Nanoscale Coordination Polymers) 입자를 합성하였는데, 이 나노입자들은 DNT와 TNT 등과 같은 니트로방향족 고폭약은 물론 니트로메탄과 같은 니트로지방족 화약과도 상호작용하여 효과적으로 형광이 소광되었다^[23].

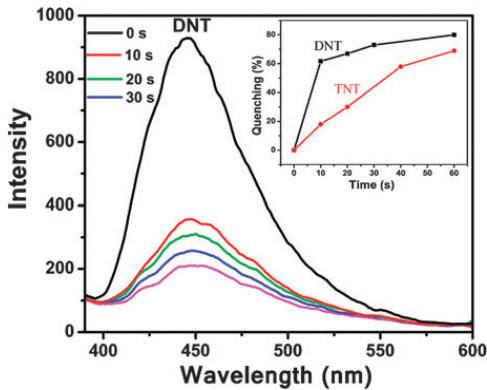


Fig. 7. Emission spectra of Zn-BCPA NCPs upon exposure to the saturated vapor of DNT(ca. 100 ppb) at various time intervals. The inset shows the time-course of emission quenching by saturated vapor of DNT and TNT(ca. 5 ppb)^[23]

S. K. Ghosh는 2013년에 π - π 중첩이 연속된 원통형 어레이가 포함된 LMOF[Zn_{1.5}(L¹⁰)(H₂O)] · 1.5BZ를 합성하였는데, 이 LMOF 내 인접한 2D 층들 사이에 벤젠이 흡착되어 갇히면 LMOF와 π 콤플렉스가 형성된다. 니트로벤젠과 같은 표적 분자들이 π 전자가 풍부한 LMOF 표면에 흡착되면 π 전자가 중첩된 초분자 와이어 효과에 의해서 LMOF를 소광시킨다^[16]. [L¹⁰ = 4,4',4''-(benzene-1,3,5-triyltris(oxy))-tribenzoate, BZ = benzene]

J. Li는 2014년에 Fig. 4에 소개한 2D 맵 도표를 이용해서 LMOF-202[Zn₂(hfdc)₂(bpy) · xDMA]가 RDX 재결정 용매인 cyclohexanone을 신속하고 선택적으로 탐지할 수 있었다. 즉, 게스트 분자가 제거된 LMOF-202 (LMOF-202'로 표시)를 cyclohexanone이 포함된 다양한 케톤 증기에 노출시키면 10초 이내에 형광 강도가 크게 증강될 뿐 아니라, 방출되는 형광의 주파수도 바뀌었다. 따라서 이 두 신호를 이용해서 작성한 2D 맵에

서 각 개 케톤들을 정확하게 확인할 수 있다^[3]. [hfdc = 9H-fluorene-2,7-dicarboxylic acid, bpy = bipyridine]

LMOF-201[Zn₂(ofdc)₂(bpy) · 2.5DMF · 1.25H₂O]의 밴드갭은 LMOF-202와 유사하지만, 기공이 거의 없기 때문에 케톤 증기에 불활성이다. 이는 LMOF의 기공도와 전자적 특성 둘 다 형광 반응에 중요한 인자이고, 기공도를 높이면 표적 분자들의 확산을 용이하게 하며, 전자적 특성을 조절하면 에너지를 효과적으로 이동시킬 수 있음을 의미한다. [ofdc = 9-oxo-9H-fluorene-2,7-dicarboxylic acid]

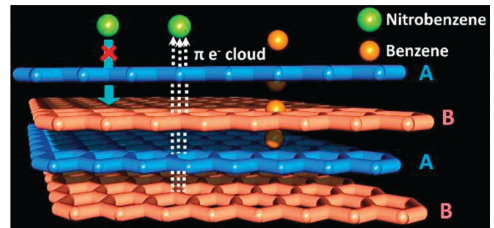
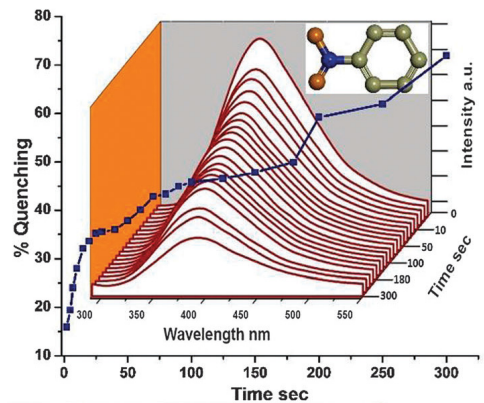


Fig. 8. (top) The time-dependent fluorescence quenching profile of a 2D MOF, [Zn_{1.5}(L¹⁰)-(H₂O)]1.5BZ, by nitrobenzene, (bottom) Supramolecular wire effect of [Zn_{1.5}(L¹⁰)(H₂O)]1.5BZ, displaying the flow of π -electrons between sheets, the possible diffusion of benzene, and the surface interaction of NB^[16]

표적 분자들의 전자 특성도 형광 증강에 중요한 역할을 한다. 예를 들면, LMOF-202'의 흡수 스펙트럼과 케톤들은 방출 스펙트럼이 넓게 중첩되어 에너지가 효과적으로 이동하면서 형광을 증강시키는 반면, LMOF-202'과 유사한 공극 구조를 갖고 있는 LMOF-201'는 표적 분자들에 같은 시간 동안 노출시켜도 LMOF-202'

에 비해서 PL 증강이 훨씬 약하다. 이는 LMOF-202²⁶과는 달리 스펙트럼 중첩이 상대적으로 줄어들었기 때문이다³¹.

3.3 Li-기반 MOF를 이용한 고폭화약 탐지*

Li 이온은 전기양성도가 높아서 수소 저장에 이용하면 MOF 내 Li 이온이 수소 분자들과 강한 상호작용을 유도할 뿐 아니라²⁴, 가장 가벼운 금속이기 때문에 Li가 포함된 MOF도 가볍다는 장점이 있다.

Li를 금속 빌딩블럭으로 사용해서 3D 구조의 MOF를 합성하는 연구는 희귀한 편이다^{25,26}. Stony Brook University의 J. B. Parise는 2009년에 Li⁺와 bpcd²⁻, 2,6-ndc²⁻, sdb²⁻, 2,5-pdc²⁻, 2,6-pdc²⁻ 및 3,5-pdc²⁻ 등과 같은 카르복시산염 리간드를 용매열 방법으로 반응시켜 Li-MOF들을 합성하여 UL-MOF라고 명명하였다²⁵. [sdb = sulfonyldibenzoate, H₂pdc = pyridine-3,5-dicarboxylic acid, UL = ultralight]

울산과기대의 문회리 팀은 2013년에 니트로벤젠이 포함된 단결정 내에서 니트로벤젠과 Li-LMOF-1 {Li₃[Li(DMF)₂](cpma)₂} · 4DMF · H₂O 간의 상호작용을 관찰해 본 결과 인접한 리간드들의 강력한 π-π 중첩으로 니트로벤젠이 기공 채널에 갇힌 다음 니트로 그룹과 리간드 내의 벤젠 고리 간의 상호작용이 일어나면서 단결정의 색 변화와 함께 강하게 소광되는 현상을 확인하였다²⁷. [H₂cpma = Bis(4-carboxyphenyl)-N-methylamine]

문회리는 형광 MOF를 제조하기 위해서 분자 내 전자 주개와 받개 공존해서 리간드 내 전하이동(ILCT : Intraligand Charge Transfer)을 유도할 수 있는 유기물 빌딩블럭 H₂cpma을 설계하였다. H₂cpma 내 N-methylamino 주개 그룹으로부터 카르복시산염 받개 그룹으로 전하이동이 가능하기 때문에 H₂cpma는 LMOF 합성에 우수한 후보 리간드이다. 문회리는 DMF 내에서 Li(NO₃) · 6H₂O와 H₂cpma를 용매열 방법으로 반응시켜 옅은 황색의 Li-MOF-1 결정을 얻었다²⁷.

Li-MOF-1을 니트로벤젠과 DNT에 담가 본 결과 각각 옅은 황색과 적색으로 급격하게 변화였고, 벤젠과 톨루엔 내에서는 색이 변하지 않았다. 따라서 Li-MOF-1 (화합물 1)이 방향족 니트로화합물들을 선택적으로 탐지할 수 있다는 사실이 확인되었다²⁷.

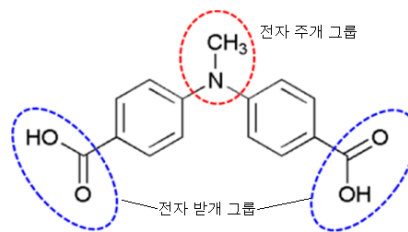


Fig. 9. Structure of organic ligand H₂cpma, showing both electron donor and acceptor^[27]

Li-MOF-1은 결정 유닛 한 개 당 3개의 니트로벤젠 분자를 흡착해서 1 ≧ 니트로벤젠이 생성된다. Fig. 10. 은 1과 1 ≧ 니트로벤젠의 IR 스펙트럼을 비교한 것인데, 1 ≧ 니트로벤젠의 경우 1532 cm⁻¹[ν_a(NO₂)], 1347 cm⁻¹[ν_s(NO₂)] 및 852 cm⁻¹[ν_s(C-N)]에서 추가적인 피크가 나타났는데, 이는 니트로벤젠에서 나타나는 전형적인 피크들이다. [a = asymmetric, s = symmetric]

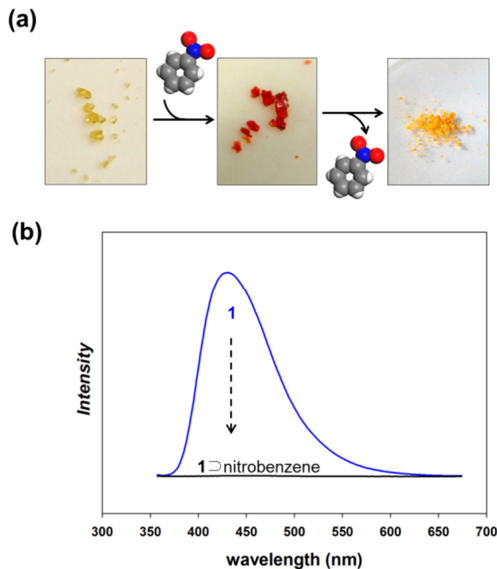


Fig. 10. Detection of NB in 1. (a) Photographs of 1, 1 ≧ nitrobenzene, and 1 regenerated by heating. (b) Fluorescence spectra of 1 and 1 ≧ nitrobenzene^[27]

1을 니트로벤젠에 담그면 니트로벤젠과 1 내부 표면과 상호작용으로 니트로벤젠이 1의 채널내로 쉽게 침투한다. 니트로벤젠을 흡착한 후에도 1은 단결정 특성이 유지되기 때문에 1 ≧ nitrobenzene 시스템의 호스

* 이 절은 울산과기대 문회리 팀이 2013년에 발표한 논문 (Ref. 27)을 바탕으로 작성하였음.

트-게스트 상호작용에 기인한 형광 소광으로 결정 색 변화를 직접 관찰할 수 있다.

3.4 Cd-기반 LMOF를 이용한 고폭화약 탐지

앞서 밝혔듯이 형광 반응은 주로 센서 물질과 표적 분자 간의 근거리 전자이동에 기인하기 때문에 효과적인 센서를 설계하기 위해서는 센서 물질의 밴드 구조의 조절이 매우 중요하다. 그러나 대부분의 LMOF들은 부도체 특성을 갖고 있고, 호스트-게스트 상호작용이 약해서 전자이동 프로세스는 MOF와 표적 분자의 전자 계도가 중첩될 경우에만 가능해서 LMOF-기반 센서 성능이 저하될 수 있다.

전자전달 프로세스와는 대조적으로 에너지전달은 원거리 프로세스로서 전도 매체가 필요하지 않기 때문에 이 두 인자의 최적화가 센서 성능 극대화에 핵심 요소이다. Ghosh는 2013년에 $[Cd(ndc)_{0.5}(pca)] \cdot xG$ 가 전자 및 에너지 이동 특성이 효과적으로 조합된 우수한 탐지 및 선택성을 갖는 센서 물질임을 입증하였다. 이 LMOF는 MeCN 내에서 TNP에 선택적으로 소광되는 반면, 다른 니트로 화합물에 노출시키면 형광 강도 변화가 거의 없다^[15].

TNP의 Stern-Volmer 소광상수($K_{SV} = 3.5 \times 10^4 \text{ mol}^{-1}$)는 우수한 콘주게이트 폴리머 센서와 비교될 정도로 매우 높다. 이렇게 높은 감도와 선택성은 몇 가지 인자들에 기인하는데, 우선, TNP는 Ghosh가 조사한 모든 표적 분자들 중에서 가장 낮은 LUMO 에너지를 갖고 있어서 가장 강력하게 전자를 받아들이며, 루이스 염기인 pca 사이트는 산성의 페놀 양성자와 효과적으로 상호작용을 할 수 있고, LMOF의 발광 스펙트럼과 TNP의 흡수 스펙트럼의 중첩이 다른 니트로 화합물들보다 훨씬 넓다. 따라서 이 MOF는 근거리 전자이동과 원거리 에너지 전달이 결합되어 소광 효과를 강하게 증강시킨다^[3].

Anhui University의 L. G. Qiu 등은 2012년에 자기희생판(Self Sacrificing Template)과 초음파 및 증기상 확산 방법으로 MOF 나노튜브(MOFNT)를 합성하였다. Qiu는 TEA 증기 존재 하에 초음파를 가하면서 $CdCl_2$ 와 H_3btc (리간드)를 반응시켜 30~50 nm 직경과 300~500 nm 길이의 MOF 나노막대를 우선 합성하였다^[28]. [TEA = triethylamine, btc-3 = benzene-1,3,5-tricarboxylate] 합성된 나노막대로부터 TEA를 제거한 후 반응을 진행시키면 나노막대 표면에 $MOF[Cd_2(btc)_2(H_2O)_2]$ 가 증착되고, 계속 반응을 진행시키면 TEA가 포함된 내부

의 MOF가 빠져나가면서 속이 빈 $Cd_2(btc)_2(H_2O)_2$ 나노튜브가 생성된다. 이렇게 합성된 MOFNT는 DNT 증기에 신속하고도 선택적이며 가역적으로 탐지반응을 나타내었다^[28].

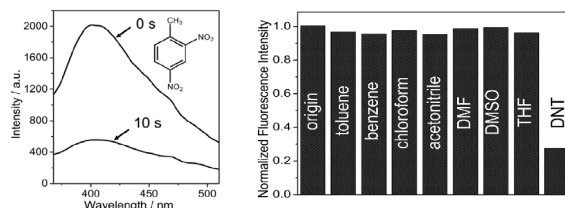


Fig. 11. (left) Fluorescence spectra of $[Cd_2(btc)_2(H_2O)_2]$ MOFNTs before(0s) and after(10s) exposure to 2,4-DNT vapors. (bottom) Variation of fluorescence intensities of MOFNTs before and after exposure to the saturated vapors of 2,4-DNT and several representative non-nitro analytes($\lambda_{exc} = 315 \text{ nm}$)^[28]

3.5 Eu- 및 In- 기반 LMOF를 이용한 고폭화약 탐지

Zhejiang University의 G. Qian 그룹은 2011년에 $Eu_2(bdc)_3(H_2O)_2 \cdot (H_2O)_2[MOF-1]$ 을 에탄올 내에 분산시켜 DNT와 TNT를 탐지하였다. 에탄올 내에 분산된 나노미터 규모의 MOF-1은 590, 617, 및 698 nm에서 형광 피크를 나타내는데, 이 피크들은 Eu^{3+} 이온의 전자 구조가 각각 $^5d_0 \rightarrow ^7f_1$, $^5d_0 \rightarrow ^7f_2$, $^5d_0 \rightarrow ^7f_4$ 로 전이됨에 따라 나타는 현상이다^[29].

MOF-1이 분산된 에탄올 용액에 150 ppm 정도 소량의 분석 대상물질들을 첨가하면 분석 대상물 종류에 따라 MOF-1의 형광 강도가 서로 다르게 나타난다. 즉, 벤젠, 톨루엔, 클로로벤젠, 페놀과 같은 분자들은 형광 강도에 거의 영향을 미치지 않는 반면, 니트로방향족 화합물들은 현저한 영향을 미치는데, 특히 용액 내에 소량의 2,4-DNT와 TNT만 존재해도 MOF 나노입자 형광이 현저하게 소광된다^[29].

마지막으로 Nanjing University의 H. B. Du 등은 2013년에 tetrakis-[(3,5-dicarboxyphenoxy)methyl]methane을 리간드[L]로 사용해서 $[In_2L][NH_2(CH_3)_2]_2 \cdot (DMF)_4(H_2O)_{16}$ 을 합성하였다. 음이온성 3D 골격 구조를 갖는 이 MOF를 상온에서 280 nm 피장으로 들뜨게 하면 강한 형광을 발하다가 니트로방향족을 탐지하면 형광이 효과적으로 소광된다^[30].

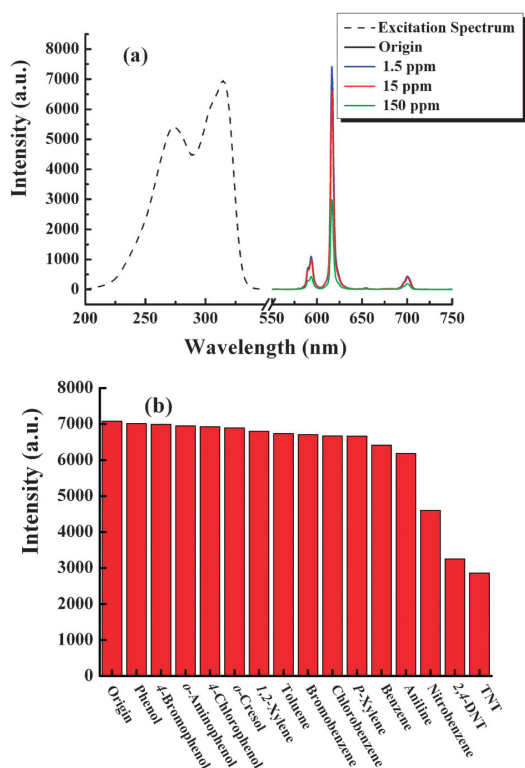


Fig. 12. (a) PL spectra and (b) the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ transition intensities of the ethanol solution of MOF-nanorods(excited at 315 nm and 617 nm)^[29]

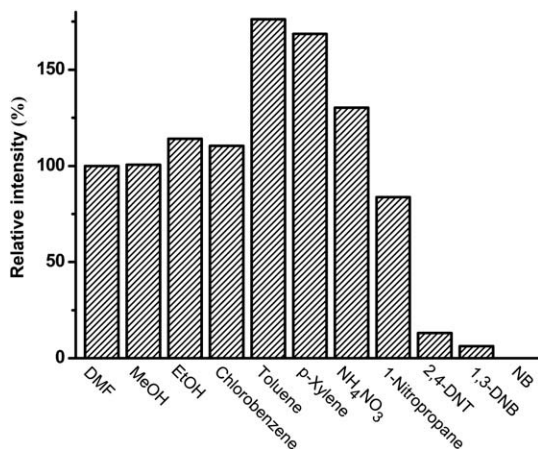


Fig. 13. Percentage of fluorescence quenching or enhancement after the samples were immersed $[In_2L][NH_2(CH_3)_2]_2 \cdot (DMF)_4(H_2O)_{16}$ solutions for 2 min at room temperature (excited at 280 nm)^[30]

4. 결론

고체상 결정인 MOF는 가스 저장, 분리, 촉매, 바이오의학 영상, 화합물 탐지 및 약물 전달에 널리 이용되고 있다. 특히 형광 특성을 갖는 MOF-기반 형광센서는 빠른 반응속도, 가역성 및 높은 선택성 때문에 큰 관심의 대상이 되고 있다. 탄탄족 및 전이금속 기반 MOF의 장점을 이용해서 증기, 양이온, 음이온, 유기물 소분자 및 바이오분자들을 탐지할 수 있는 센서들이 개발되고 있고, 특히 전자-결핍 분자들은 호스트 물질의 형광강도를 강하게 소광시키기 때문에 이러한 특성을 이용해서 방향족 화합물이 주류를 이루는 TNT, RDX 등과 같은 고품화약을 탐지하는데 효과적으로 이용할 수 있다.

TNT의 경우 증기압이 매우 낮아 LMOF로 탐지하기 어렵지만, 생산과정에서 부산물로 생성되는 DNT의 증기압이 상대적으로 높기 때문에 TNT 대신 DNT를 탐지할 수 있는 Zn-기반 LMOF 센서의 개발 가능성이 제시되었다는 점은 매우 고무적이다. 니트로방향족 화합물이 사용되지 않은 플라스틱 화약의 경우 생산 과정에서 의무적으로 포함시키는 DMNB를 선택적으로 탐지할 수 있는 LMOF들도 개발되고 있다.

현재 전 세계적으로 테러 활동이 확산되고 있을 뿐만 아니라, 지구 곳곳에 매설되어 발견되지 않고 있는 수많은 대인지뢰에 의한 피해가 엄청나기 때문에 MOF를 이용한 고품화약의 화학적 탐지 기술이 실용화 될 경우 MOF가 인류의 삶의 질을 개선하는데 획기적으로 기여할 것이다.

현재는 공항을 통과하는 고품화약의 탐지를 위해서 개과 동물의 후각을 이용하는 방법이 가장 흔히 사용되지만, 비용이 많이 들고, 동물이 쉽게 피로해서 탐지 가능 시간이 비교적 짧다. 이 밖에도 X-선이나 4중극자 원리를 이용하는 물리적 방법들도 있지만, 휴대가 불가능하고, 비용이 많이 든다는 단점이 있는 반면 MOF를 이용한 탐지 기술은 현장에서 쉽고 빠르면서 정확한 탐지가 가능하다는 점에서 이 기술의 중요성을 간과해서는 안 된다.

MOF를 이용한 고품화약 탐지는 아직 초기단계이지만, 탐지 메커니즘과 MOF 합성 기술이 어느 정도 성숙했다는 점을 감안해 볼 때 이 기술은 머지않아 야전에 매설된 지뢰나 공항을 통과하는 고품화약에서 증발되는 극미량의 증기를 탐지할 수 있을 정도로 발전할 것이다. 따라서 우리나라 과학자들도 이 분야에 더 많

은 관심을 가져야 할 것으로 보인다.

후 기

이 연구는 한국과학기술정보연구원이 미래창조과학부의 과학기술진흥기금과 복원기금으로 수행하는 ReSEAT 프로그램에 의해 수행되었습니다.

References

- [1] Lee, J. W., "Synthesis and Applications of MOFs," Tech. Report, KISTI, 2014.
- [2] Rocha, J. et al., Chem. Soc. Rev., 40, 926, 2011.
- [3] Hu, Z. et al., Chem. Soc. Rev., 43, 5815, 2014.
- [4] Toal, S. J. and Trogler, W. C., J. Mater. Chem., 16, 2871, 2006.
- [5] Shustova, N. B. et al., J. Am. Chem. Soc., 133, 20126, 2011.
- [6] Dai, J.-C. et al., Chem. Commun., 12-13, 2002.
- [7] Ni, J. et al., Dalton Trans., 41, 5280, 2012.
- [8] Ma, J.-X. et al., Chem. Eur. J., 19, 3590, 2013.
- [9] Pramanik, S. et al., J. Am. Chem. Soc., 133, 4153, 2011.
- [10] Shustova N. B. et al., J. Am. Chem. Soc., 135, 13326, 2013.
- [11] Xu, H. et al., Chem. Commun., 48, 7377, 2012
- [12] Li, Y. et al., Angew. Chem. Int. Ed., 52, 710, 2013.
- [13] Lin, C.-K. et al., Inorg. Chem., 51, 9039, 2012.
- [14] Chen, B. et al., Angew. Chem. Int. Ed., 48, 500, 2009.
- [15] Nagarkar, S. S. et al., Angew. Chem. Int. Ed., 52, 2881, 2013.
- [16] Chaudhari, A. K. et al., Cryst. Growth Des., 13, 3716, 2013.
- [17] Hendon, C. H. et al., J. Am. Chem. Soc., 135, 10942, 2013.
- [18] Hu, Z. et al., Cryst. Growth Des., 13, 4204, 2013
- [19] Odbadrakh, K. et al., J. Phys. Chem. C, 114, 3732, 2010.
- [20] Xiong, R. et al., Langmuir, 26, 5942, 2010.
- [21] Lan, A. et al., Inorg. Chem., 48, 7165, 2009.
- [22] Lan, A. et al., Angew. Chem. Int. Ed. 48, 2334, 2009.
- [23] Zhang, C. et al., Chem. Commun., 47, 2336, 2011.
- [24] Rao, D. et al., Chem. Commun., 47, 7698, 2011.
- [25] Banerjee, D. et al., Cryst. Growth Des., 9, 4922, 2009.
- [26] Abrahams, B. F. et al., Angew. Chem., Int. Ed., 49, 1087, 2010.
- [27] Kim, T. K. et al., Inorg. Chem., 52, 589, 2013.
- [28] Li, R. et al., Small, 8, 225, 2012.
- [29] Xu, H. et al., Chem. Commun., 47, 3153, 2011.
- [30] Xue, Y. S. et al., J. Mater. Chem. A, 1, 4525, 2013.