

CUOCC

제11호
2008년 9월

초고속광물성제어연구단

Center for Ultrafast Optical Characteristics Control

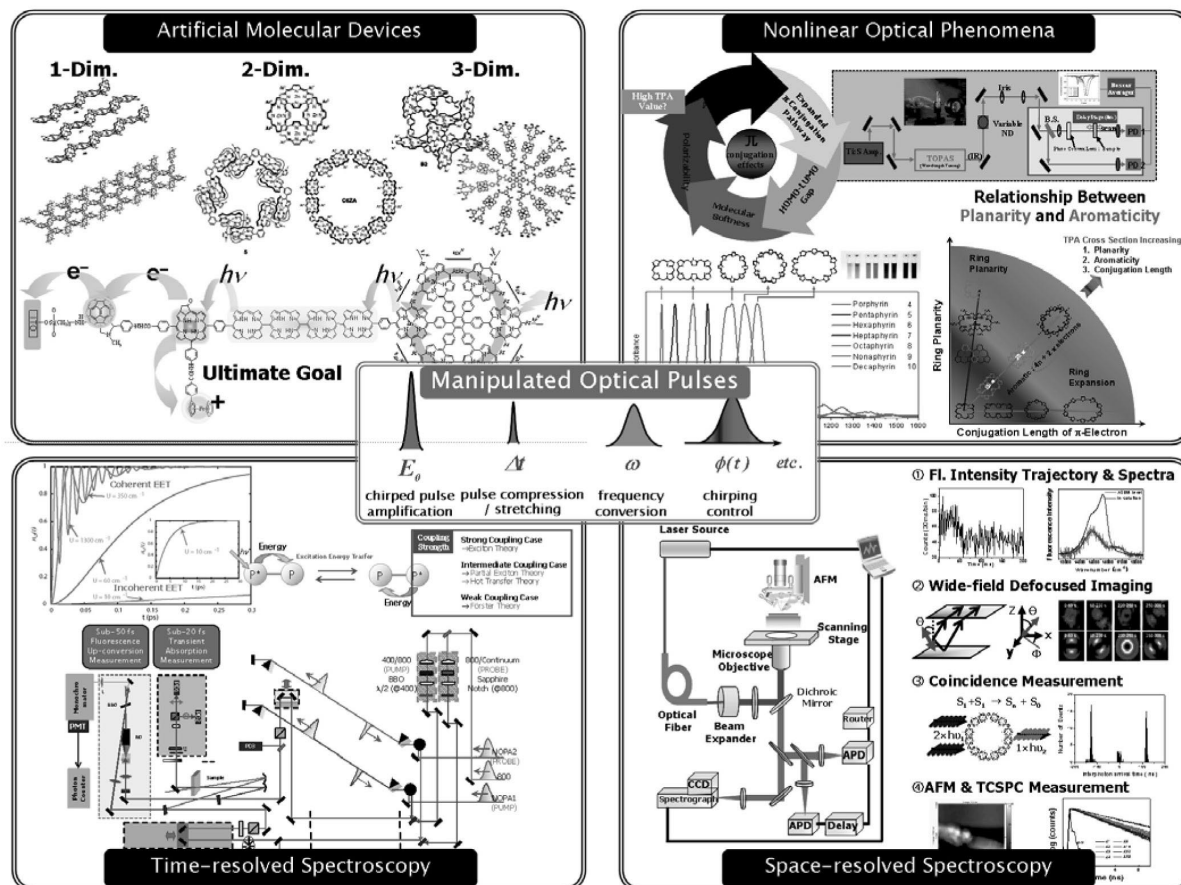
<http://chem.yonsei.ac.kr/~CUOCC>

15th Anniversary Meeting for Korean Society of Photoscience & 2008 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience

September 25 - 27, 2008, Ramada Plaza, Jeju



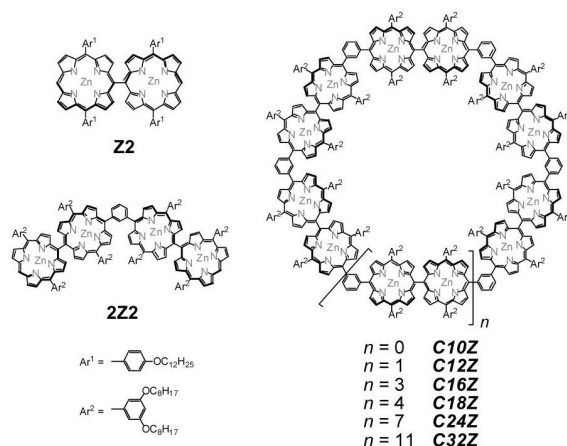
Main Strategy for Investigation of Molecular Devices



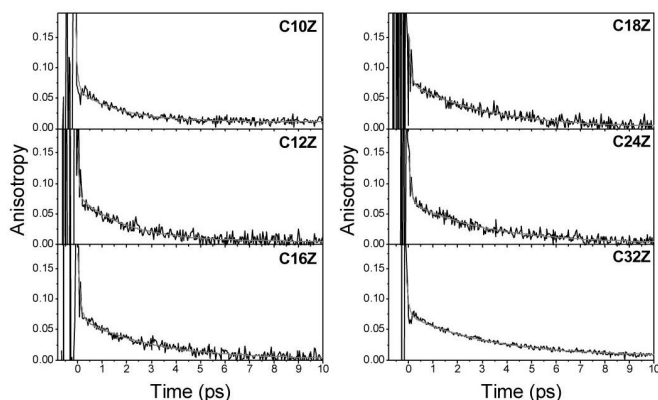
분자 광학 소자를 제작하는데 있어 사용되는 주요 전략은 집광, 에너지 전달, 광유도 전자 전달 과정과 같은 단일방향의 연속적인 반응으로 구성된 고효율의 자연계의 광합성 과정을 모방하는 것이다. 분자 소자가 갖고 있는 전자상태 특성에 따라 들뜬 상태 동역학, 들뜬 에너지 및 광유도 전자 전달 과정과 양자 수율이 결정되기 때문에 들뜬 전자상태에 있는 분자 어레이의 엑시톤의 상호작용을 이해하는 것은 분자 소자 개발을 위한 기초가 된다. 관심 있는 초고속 광학 현상을 관찰하고 능동적으로 제어하기 위해 에너지, 파장, 파동 벡터, 편광, 펄스 폭, 위상과 같은 변수를 인위적으로 조절할 수 있어야 하며, 광학 펄스 제어를 이용한 초고속 분광법의 응용은 분자 시스템의 광물성을 밝히는데 이바지하고 광 소자와 광학 조절 기술, 특히 특수한 분자 광소자를 개발하는 기술에 큰 진보를 가져올 것이다. 분자 시스템의 성질을 밝혀내기 위해서 초단파 레이저 펄스의 변수를 조절하는 초고속 결맞음 비선형 분광법을 이용하였다. 분자 시스템 내에서 일어나는 에너지 전달 현상을 연구하기 위해 레이저를 이용해 엑시톤을 형성시키고 들뜬 전자상태에서 일어나는 이중극자의 공간적 배향의 변화를 펄초 비등방성 형광과 순간흡수감쇠 측정을 이용했다. 엑시톤 상호작용의 동역학을 조사하기 위해서 구성 단위체간의 연결 길이와 이면각을 변화시킨 여러 homo-/hetero-dimer에 대한 연구를 수행했고, 분자간 상호작용으로 인해 변형되는 전자상태에서 빠른 에너지 이완과 전달과정이 관찰되었다. 이를 통해 분자간 엑시톤 상호작용을 이해하는데 있어서 1차원, 2차원, 3차원(선형, 원형, 상자 등)의 분자 어레이 단위체에 대한 체계적인 해석이 가능하게 되었다. 방향성을 갖는 분자 시스템에서 π -공액경로와 분자간 상호작용 조절을 통해 달라지는 이광자 흡수와의 상관관계를 밝혔고, 다양한 포피린 어레이 시스템과 확장된 포피린 분자들에 적용시켜 이론적 계산, 3차원적 분자 구조, 방향성, 그리고 비선형 광학 성질과의 관계를 밝혀내고 있다. 끝으로 단분자 분광 연구를 통해 원형 포피린 어레이에 비해 선형 포피린 어레이에서는 더욱 많은 구조적 이성질체가 존재하며, 이는 비발광을 유도해 형광수명을 단축시키는 효과를 나타낸다는 것을 밝혀 용액실험에서는 밝히지 못했던 선형 분자의 특이성을 밝혀냈다. 이러한 분자 수준의 에너지 전달과 전자 전달 과정의 기본적인 이해를 바탕으로 중합체, 나노입자, 자기 조립된 단층막, 분자 aggregate, 초분자 dendrimer와 같은 여러 시스템으로의 이해를 확장시켰다. 이러한 여러 시스템에 대한 분자적인 접근은 공간분해 분광학에서 morphology, domain structure, polymer interchain-interaction, size distribution, orientation과 관련된 기본적인 특성을 이해할 수 있도록 해 준다.

Excitation Energy Hopping Dynamics on Various Cyclic Porphyrin Arrays

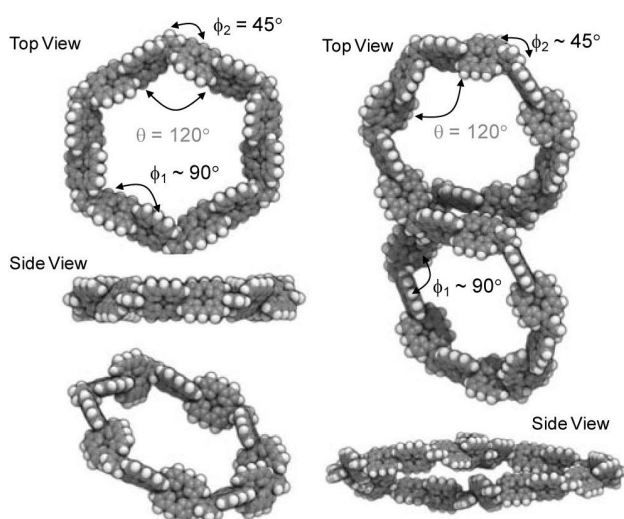
자연적인 광합성 시스템을 모방하기 위해 직접연결된 포피린 이합체 6개가 *m*-phenylene 연결고리로 연결된 **C12Z**에서의 에너지 이동에 관한 연구가 본연구단에서 수행된 이후, 단량체 유닛의 개수가 늘어남에 따른 에너지 이동의 상관관계를 보고자 더 큰 포피린 배열분자를 합성하였다. 화학적 구조를 보면 각각 단량체의 개수가 5, 6, 8, 9, 16개인 **C10Z** ~ **C32Z**에 해당한다. 이들 분자의 바닥전자상태 흡수 스펙트럼은 분자가 커질수록 흡수 밴드가 장파장으로 이동하며 그 세기는 매우 적고, 단량체에 해당하는 **Z2** 단위체의 흡수밴드와 모양이 거의 흡사하다. 또한 분자의 NMR 스펙트럼에서 분자의 크기가 커질수록 NMR 피크의 위치는 변화가 없고, 단지 반치폭이 증가함을 볼 수 있다. 이것은 **Z2** 유닛의 개수가 늘어나지만 단량체간의 3차원적 배향은 변하지 않다는 것을 의미하며 공간상 엑시톤 상호작용만이 작용함을 알 수 있으며 다양한 구조이성질체가 많아짐을 예측하게 해준다.



$$\tau_{\text{dep}} = \frac{\tau_{\text{hop}}}{4[1 - \cos^2(2\pi/N)]} = \frac{\tau_{\text{hop}}}{4[1 - \cos^2(\alpha)]}$$



Theoretically Proposed Structures of **C12Z** & **C24Z**



순간흡수 비등방성 실험을 한 결과, 얻어진 편광-의존 감쇠신호로부터 에너지 전달 속도를 얻을 수 있는데, 이 때 적절한 이론적 모델로서 **Fleming group**에서 제안한 정다각형 구조에서의 에너지 전달 이론을 본 연구에 맞게 수정하여 정확한 에너지 전달 속도를 구할 수 있었다. 만약 이들 분자배열이 한 평면상에서 원형인 구조로만 존재한다면, 예상되는 전이이중극자모멘트사이의 각도와 **Hopping site**의 개수는 표에서 나타난 것과 같이 각각 α_{flat} , N_{flat} 이어야 한다. 그러나, 관측된 비등방성 감쇠시간을 이용하여 얻은 실험적 값인 α_{flat} , N_{flat} 값은 분자의 크기가 작을 때는 예상값과 비슷하지만, 크기가 커지면서 예상값보다 작게 된다. 이 결과로 미루어 볼 때, 실제 분자의 구조는 평평한 원형의 이차원 구조가 아니라, 3차원적으로 다양한 구조 이성질체가 존재함을 말해주고 있다.

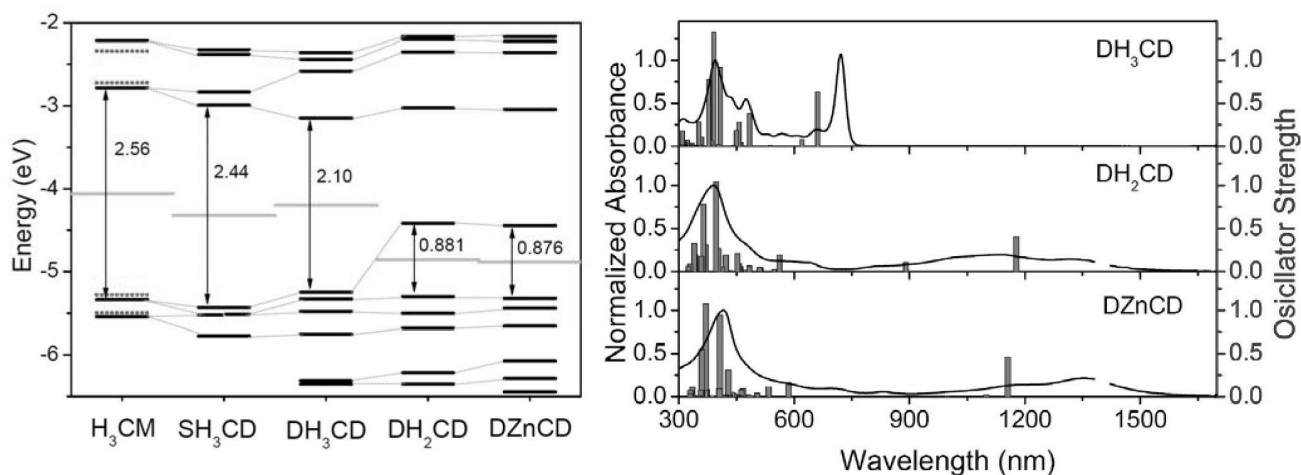
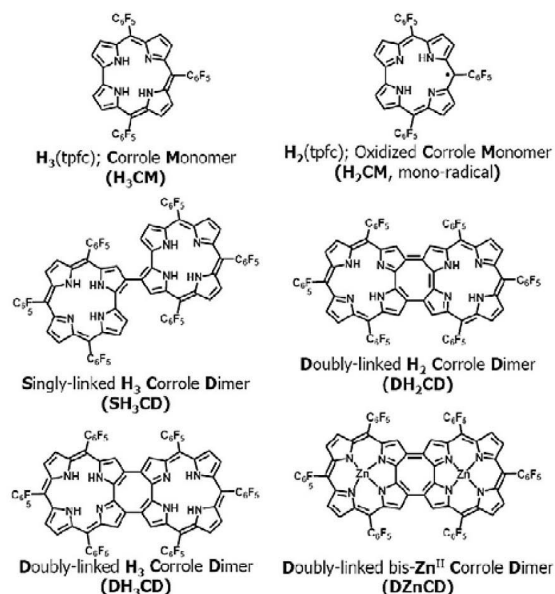
sample	τ_{dep} (ps)	α_{exp} (°)	N_{exp}	α_{flat} (°)	N_{flat}
C10Z	1.77	61.4	5.9	72	5
C12Z	1.93	57.2	6.3	60	6
C16Z	2.90	43.3	8.3	45	8
C18Z	3.10	41.6	8.7	40	9
C24Z	3.06	41.9	8.6	30	12
C32Z	3.29	40.1	9.0	22.5	16

분자가 커짐에 따른 다양한 구조 이성질체의 존재는 양자화학적 계산을 통해 얻어 낼 수 있으며, **C24Z**보다 큰 분자에서는 그림과 같은 매우 큰 비틀림을 가진 구조 이성질체가 대부분을 차지 할 것으로 예상된다. 이 들처럼 분자량이 매우 큰 분자들의 경우 X선 결정학 같은 실험이 매우 어렵기 때문에 정확한 구조를 밝히기 어렵지만 본 연구를 통해 간접적으로 구조적 정보를 얻는 것이 가능하다. 이러한 연구는 보다 효율적인 인공 광합성 구조체의 합성 전략에 도움을 가져다 줄 것으로 기대된다.

Effects of Structural Restriction and Interchromophoric Interaction on the Photophysical Properties of Directly-linked Corrole Dimers

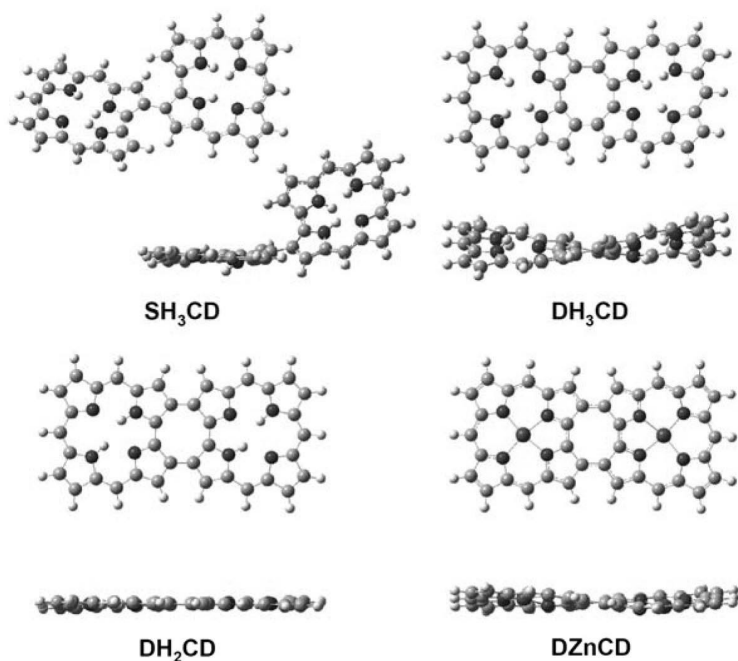
코롤(corrole)은 네 개의 피롤(pyrrole)로 구성된 분자로 대표적인 방향 거대 유기 분자이다. 약 20년 전, 단순하면서도 수율이 높은 새로운 합성 방법이 개발되면서 많은 코롤 유도체들에 관련된 연구가 활발하게 이루어 지고 있으며, 특히 산화 환원 반응에 사용되는 촉매, 센서, 태양광 전지, 광포집 분자 구조체에 관련된 연구가 진행되고 있다. 하지만, 대부분의 코롤 연구가 응용에 초점이 맞춰져 근본적인 코롤의 특성에 대한 연구는 단순한 광물리적 특성의 보고 수준에 머물러 있다.

본 연구는 체계적으로 준비된 코롤 이합체(dimer) 및 그 단위체(monomer)를 대상으로 시간 분해 분광법과 이론적 계산을 적용시켜 코롤 이합체에서 새롭게 발견되는 광물리적 특성의 기원을 정량적으로 비교 분석 하였다. 코롤 이합체는 링커의 개수에 따라 단일 링커 및 이중 링커 코롤로 나뉘고, 또한 일반적(normal) 코롤과 산화된(oxidized) 코롤로 나누어진다. 직접 연결된 코롤 이합체의 분자 궤도는 코롤 단위체 사이의 거리와 상대적 배향에 따른 분자간 상호작용에 영향으로 단위체의 경우보다 더 넓게 벌어지는 것을 확인 할 수 있었다.



변형된 분자 궤도 함수를 이용한 양자 계산으로 코롤 이합체의 전자 상태를 시뮬레이션 할 수 있었고, 시뮬레이션된 전자 상태가 정류상태 흡수 스펙트럼과 잘 일치하고 있다. 이를 통해 새롭게 발견되는 코롤 이합체의 전자 상태가 분자 상호 작용에 의해 변형된 분자 궤도에 의한 것이라는 것을 알 수 있다. 특히 일반적 코롤과 산화된 코롤은 전자가 채워지는 분자 궤도 함수 큰 변화가 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이중 링커로 연결된 일반적 코롤 이합체 (DH₃CD)는 HOMO-LUMO 전이가 허용되면서 큰 진동자 세기(oscillator strength)를 갖게 되고, 720 nm에 강한 흡수 밴드를 갖게 된다. 반면, 산화된 코롤 이합체는 산화반응으로 두 개의 전자가 줄어들기 때문에 일반적 코롤 이합체의 HOMO가 LUMO로 바뀌게 되면서, HOMO-LUMO 에너지 차이가 급격히 감소하게 된다. 이로 인해 근적외선 영역에 해당되는 전자 전이가 가능해 지면서, 근적외선 영역에 넓은 흡수 밴드가 나타나게 된다.

변형된 전자 상태로 인해 들뜬 상태 지속 시간이 영향을 받게 되면서 전반적으로 코롤 이합체들은 단위체에 비해 짧은 들뜬 상태 지속 시간을 갖게 된다. 들뜬 상태 지속 시간의 감소는 코롤 이합체에서 많이 유도된 전자 상태가 에너지 이완 과정에 참여하면서, 이완 경로가 다양해지면서 나타나는 현상으로 보여진다. 결과적으로 가장 전자 상태 변형이 큰 산화된 코롤 이합체들은 가장 짧은 7~8 ps의 들뜬 상태 지속 시간을 보이며, 빠른 에너지 이완 과정은 정류상태에서 형광이 관찰되지 않는 것과 잘 일치 한다.



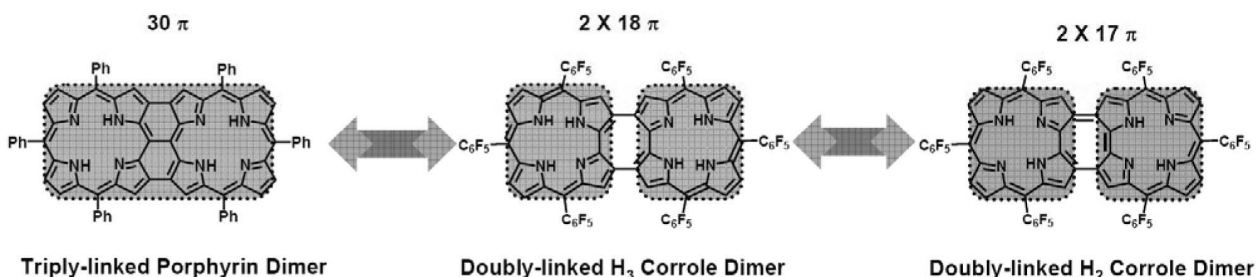
코롤은 *meso*-탄소가 포피린에 비해 하나 부족해 내부 공간이 좁고, 반면 내부에는 총 3개의 수소가 존재하기 때문에 수소 사이에 반발력이 강하게 작용하면서 편평성이 떨어지게 된다. 코롤 이합체는 두 개의 코롤 단위체가 직접 결합하면서 구조적 변형이 심하고, 그로 인해 광물리적 특성 또한 영향을 받게 된다. 특히, 이중 링커로 연결된 코롤 이합체는 **ruffle** 구조를 갖게 되면서, 동시에 내부 수소의 위치가 바뀌게 된다. 반면, 산화된 코롤 이합체는 코롤 내부에 수소가 하나씩 줄어들면서 편평도가 크게 향상된다는 것을 확인할 수 있었고, 중앙에 아연이 치환되어도 전체적인 편평도는 큰 변화 없이 유지된다는 것을 알 수 있다.

에너지적으로 가장 안정화된 코롤 단위체의 구조와 이합체를 이루고 있는 코롤의 구조를 비교해 보면, 이중 결합 이합체가 되면서 구조적 변형이 나타난다는 것을 확인할 수 있었고, 특히 이중 결합이 있는 중앙 부위에서 강한 구조 변형이 있다는 것을 알 수 있었고, 그로 인해 팔각형 중앙 부분은 전자 교류를 막는 장애물 역할을 한다.

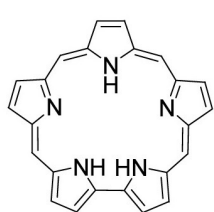
	ΔE_{S-T} / eV	Spin State	δ_{xxxx} / 10^3 au	Two Photon Absorption		
				Wavelength / nm	Concentration / M	σ^2 / GM
DH ₃ CD	1.512	6.305×10^{-4}	2100	1400	0.26	1100
DH ₂ CD	0.1384	5.731×10^{-1}	4540	2100	0.13	3700
DZnCD	0.1900	1.392×10^{-2}	9217	2100	0.16	4600

산화된 코롤 이합체는 두 개의 라디칼을 가지고 있기 때문에, 비결합 특성을 가지고 있는 두 개의 라디칼이 어떻게 상호 작용을 하느냐에 이합체의 특성은 크게 영향을 받게 된다. 라디칼을 전혀 가지고 있지 않는 일반적 코롤 이합체는 단일항과 삼중항 에너지 차이가 ~ 1.5 eV로 크고, 전자 스핀 상태도 0에 가깝다. 하지만, 산화된 코롤 이합체는 단일항과 삼중항 에너지 차이가 약 1/10정도로 줄어들었고, 스핀 상태도 최대 900배 이상 증가했다. 이러한 차이는 산화된 코롤 이합체가 두 개의 라디칼이 약하게 상호작용을 하고 있는 이라디칼(**biradical**) 영역에 존재하고 있다는 것을 간접적으로 보여주고, 가까운 거리에서도 두 라디칼의 상호 작용이 약한 이유는 아마도 전자 교류를 막고 있는 팔각형 중앙 부분 때문일 것이다. 특히 삼중항과 단일항의 혼합으로 존재하는 이수소 코롤 이합체에 비해 아연 코롤 이합체는 뚜렷한 단일항 이라디칼(**biradical**) 특성을 가지고 있기 때문에 가장 큰 비선형성을 가질 것이라는 것을 예측할 수 있다. 이를 확인하기 위해 이론적 계산과 이광자 흡수 실험을 통해 산화된 코롤 이합체가 비선형성이 크게 향상되었다는 것, 특히 아연 코롤 이합체에서 계산되고 측정된 값이 가장 크게 나오는 것을 확인할 수 있었고, 이러한 비선형성의 증대는 단일항 이라디칼에 의한 것이라는 결론에 도달할 수 있었다. 추가적으로 코롤 이합체에서 나타나는 뚜렷한 방향성(**aromaticity**)과 반방향성(**antiaromaticity**) 특성은 이합체를 구성하고 있는 코롤 단위체들의 특성이 그대로 유지되면서 나타나는 특성이라는 것을 밝혀냈고, 이것 또한 전자 교류가 차단되면서 가능한 현상이다.

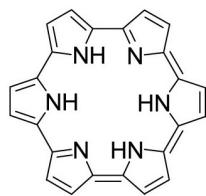
결과적으로 산화된 코롤 이합체에서 적절한 라디칼 상호작용이 가능했던 것은 전자 교류를 차단하는 팔각형 중앙 부분이 있어 가능했고, 고유한 특성을 유지한 코롤 단위체의 특성이 이합체의 특이한 광물리적 특성을 이끌어 냈다.



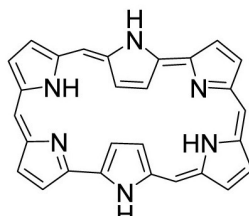
Comparative Photophysics of Aromatics and Antiaromatics in Expanded Porphyrins



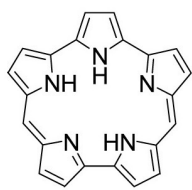
1 Sapphyrin
22- π , -14.9 ppm



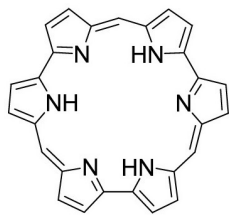
2 Cyclo[6]pyrrole
22- π , -11.4 ppm



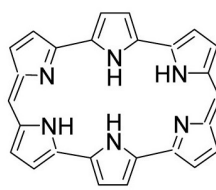
3 Rubyrin
26- π , -15.8 ppm



4 Orangarin
20- π , +42.9 ppm

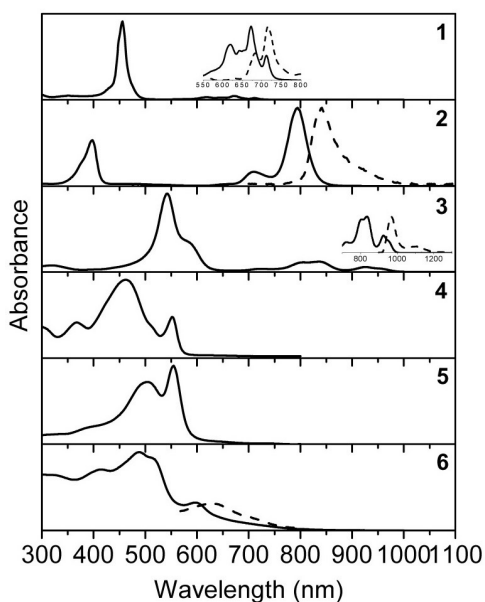


5 Rosarin
24- π , +36.7 ppm



6 Amethyrin
24- π , +17.1 ppm

다양한 형태의 확장포피린중 피롤이 5 개나 6 개인 것들은 주로 상온, 용액상에서 평평한 구조를 띄고 있으며 π 전자의 개수가 $4n+2$ 혹은 $4n$ 개로써, 방향성 (aromaticity)에 대한 연구를 하기에 적합한 분자로 알려져 왔다. 지금까지의 방향성은 주로 X-선 결정학으로 알려진 구조를 바탕으로 NMR, MCD 등의 실험적 방법과 DFT 계산을 통한 네 가지 측면(에너지, 구조, 자성, 반응성)의 지표 분석을 통해 이루어져 왔는데, 본 연구에서는 최근 수 년 간, 확장 포피린의 분광학 실험을 통해 밝혀진 방향성, 반방향성의 공통적 특성을 근거로, 이광자 흡수 계수와 들뜬상태 동역학이 방향적과 비방향적을 구분할 수 있는 정성적 지표가 될 수 있음을 밝히고자 한다.



일례로, 왼쪽 위의 그림은 6개의 확장 포피린을 나타내었다. 그 중 **1-3**은 분자 내 π 전자의 개수가 $4n+2$ 를 만족하며 Hückel rule에 의해 방향적 분자로 볼 수 있고, NICS 계산을 통하여 방향성이 정량화되었다 (diatropic ring current). 반면에, **4-6**은 π 전자의 개수가 $4n$ 을 만족하므로 반방향적 분자로 볼 수 있으며 이 역시 NICS 계산이 반방향성을 뒷받침해 준다 (paratropic ring current). 이들의 분광학적 특성은 상당히 대조적으로 나타났는데, 그 특성을 반방향적 분자인 **4-6**을 중심으로 살펴보면, 이들은 공통적으로 **1-3** 보다 (1) 넓은 흡수 스펙트럼 (ill-defined), (2) 작은 형광 양자 수율 (very weak for amethyrin), (3) 작은 이광자 흡수 계수, (4) 매우 빠른 소멸 시간 (τ_s 및 τ_T)을 나타내었다. 이와 같은 반 방향성 분자의 공통적 분광학 특성들은 온도나 농도에 의해서는 변하지 않는 분자 고유의 성질로 여겨진다. 기존의 보고들에서도 비슷한 예를 찾아 볼 수 있는데 이와 같은 antiaromatics의 분광학적 특성은 포텐셜 에너지 표면(PES)의 겹침에 의한 conical intersection에서 그 이유를 찾아 볼 수 있다. (왼쪽 그림의 실선은 흡수 스펙트럼, 점선은 형광 스펙트럼들이며, 아래의 표에서는 **1-6**의 분광학적 특성 및 방향성을 요약하였다.)

	P	π e ^{-a}	NICS (ppm) ^b	λ_{abs} (nm) ^c	λ_{emi} (nm) ^d	$\sigma^{(2)}$ (GM) ^e	τ_s (ps) ^f	τ_T (μ s) ^g
1 Sapphyrin	5	22	-14.9	712	716	2900	2430	14.9
2 Cyclo[6]pyrrole	6	22	-11.4	794	842	2100	430	16.0
3 Rubyrin	6	26	-15.8	926	968	9100	560	146.0
4 Orangarin	5	20	+42.9	552	N	1200	8.7	N
5 Rosarin	6	24	+36.7	554	N	-	<30	~0.002
6 Amethyrin	6	24	+17.1	598	weak	3100	110	N

^aNumber of π -electrons in the monocyclic conjugation pathways. ^bNICS(0) values calculated at the B3LYP/6-31G* level.

^{c,d}Absorption and emission maxima. ^eTPA values. ^fSinglet excited-state lifetimes. ^gTriplet excited-state lifetimes.

2,5-Thienylene-Bridged Triangular and Linear Porphyrin Trimers

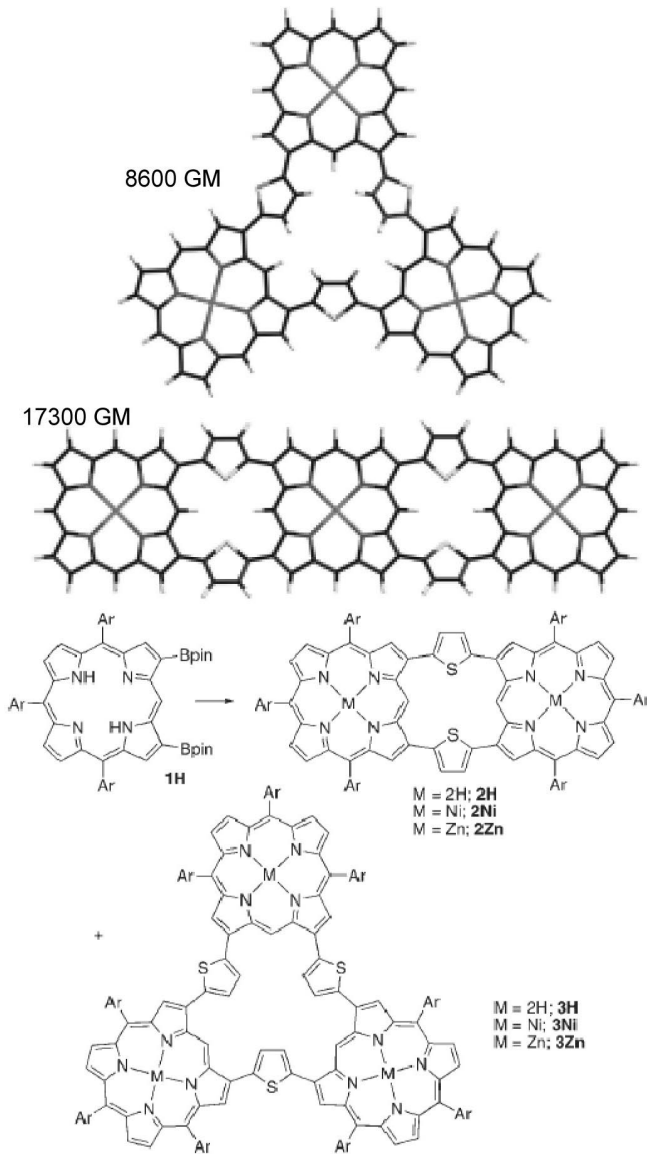


그림 1. 사이오펜 다리로 연결된 삼각형 삼합체와 선형 삼합체 포피린 배열의 최적화된 분자 구조 (위) 및 단량체로부터 유도된 이합체 및 삼합체의 개략적 구조 (아래).

	$\sigma^{(2)}$ (GM)	τ_S (ns)	Φ_F
Dimer	7020	1.75	0.008
Triangle Trimer	8600	1.38	0.056
Linear Trimer	17300	1.25	0.005

표 1. 이합체와 삼합체 분자의 이광자 흡수, 형광 소멸 시간 및 형광 양자 수율.

π 전자의 비편재 공액이 효율적으로 이루어진 포피린 단량체를 기본단위로 이용하여 결합한 거대 분자는 광전자 (optoelectronics) 및 광전하(photovoltaics) 소자, 광학 센서, 비선형 광학 소자 등의 다양한 응용성이 기대되어 연구가 활발히 진행되고 있다. 단량체를 거대분자로 조합하는 합성 방법은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 하나는 직접적인 공유결합을 이용하는 방법이고, 다른 하나는 수소 결합 등의 자기 조립 (self-assembly)을 이용하는 방법이다. 이 중 첫번째 방법은 단량체를 연결하는 방법과 배향에 따라, 파이 전자의 비편재 효율성의 차이에 의해, 높은 혹은 낮은 이광자 흡수 계수를 나타낼 수 있다는 것이 알려져 왔고 이에 대한 정보는 응용을 위한 분자설계에 중요한 단서가 될 것이다. 본 연구의 목표는 포피린 단량체를 사이오펜 (thiophene) 고리로 연결하는 방식에 따라 배향이 달라짐으로써 나타나는 이광자 흡수 계수의 변화 양상을 알아보는 것이다.

왼쪽 그림1 과 같이, 먼저 포피린 단량체의 베타 위치 중 두 탄소에 사이오펜 고리를 선택적으로 합성하고, 이들 단량체를 공유결합을 이용하여 이합체 (그림 1)와 두 종류의 삼합체 (삼각형, 선형)를 합성하였다. X-ray 구조를 통해, 본 이합체와 삼합체는 거의 평평하므로 이광자 흡수를 결정하는 요인으로 평면성의 기여는 유사하다고 볼 수 있었다. 이광자 흡수 계수는 선형 삼합체가 삼각형 삼합체 보다 훨씬 크게 측정되었다. 이는 구조에 따른 전하의 재분배의 차이와 분자의 장축방향에 의해 유도되는 전이 쌍극자에 의해 결정되는 초편극도(hyperpolarizability)에 의해 설명될 수 있었다.

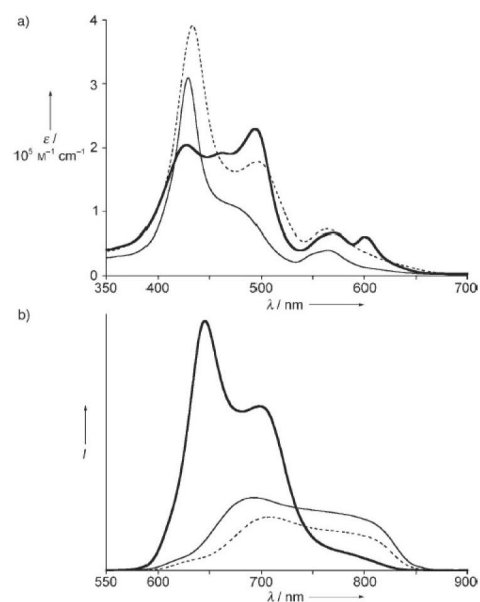
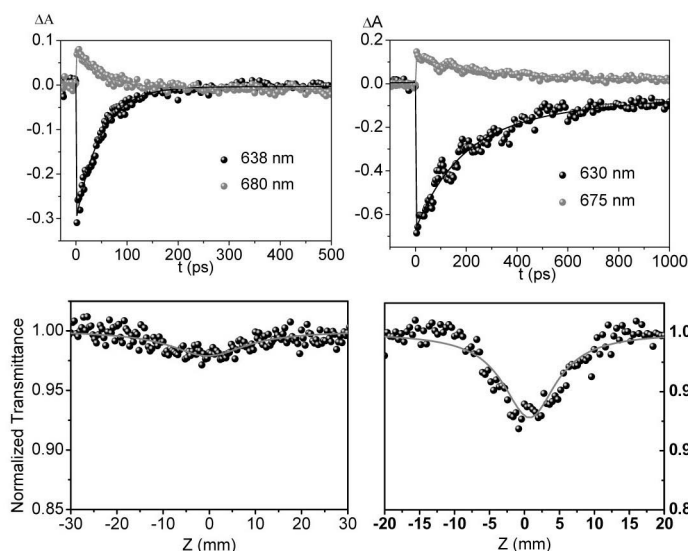
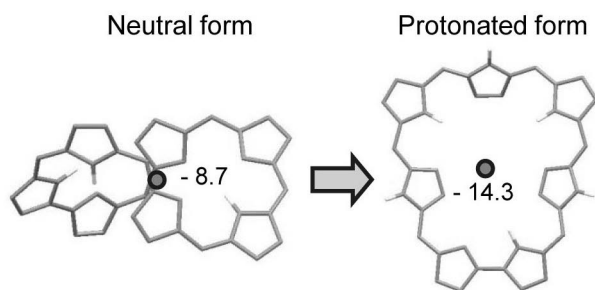
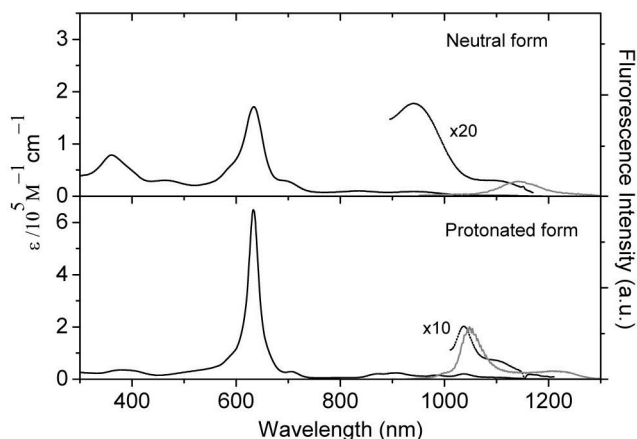


그림 2. 이합체 (—), 선형 삼합체 (---) 및 삼각형 삼합체 (···)의 정류 상태 흡수 및 형광 스펙트라.

Protonation of [30]Heptaphyrin : Effects on Photophysics and Aromaticity

다섯 개 혹은 그 이상의 피롤 고리로 이루어진 고리 확장 포피린(expanded porphyrin)은 포피린보다 더 큰 공동(cavity)과 확장된 파이 공액(π -conjugation) 경로를 갖기 때문에 다양한 분야에 응용될 수 있는 가능성을 가지고 있으며 특히, 파이 공액 경로 길이를 손쉽게 체계적으로 조절할 수 있어 Hückel의 $[4n+2]$ 법칙에 의해 나타나는 방향성/반방향성(aromaticity/antiaromaticity) 연구에 적합한 분자 체계이다. 그러나 고리 확장 포피린은 일반적으로 피롤 고리가 증가할수록 구조적 유연성 때문에 중성상태에서 매우 뒤틀린 구조를 갖게 되어 이 유용성을 감소시킨다. 본 연구단에서는 이러한 분자의 뒤틀림을 제어할 수 있는 방법으로 산의 첨가에 의한 양성자화 방법을 제안하기 위해, 중성상태에서 매우 뒤틀린 구조를 갖지만 여기에 강한 산인 TFA (trifluoroacetic acid)를 첨가하면 펴진 구조를 갖는

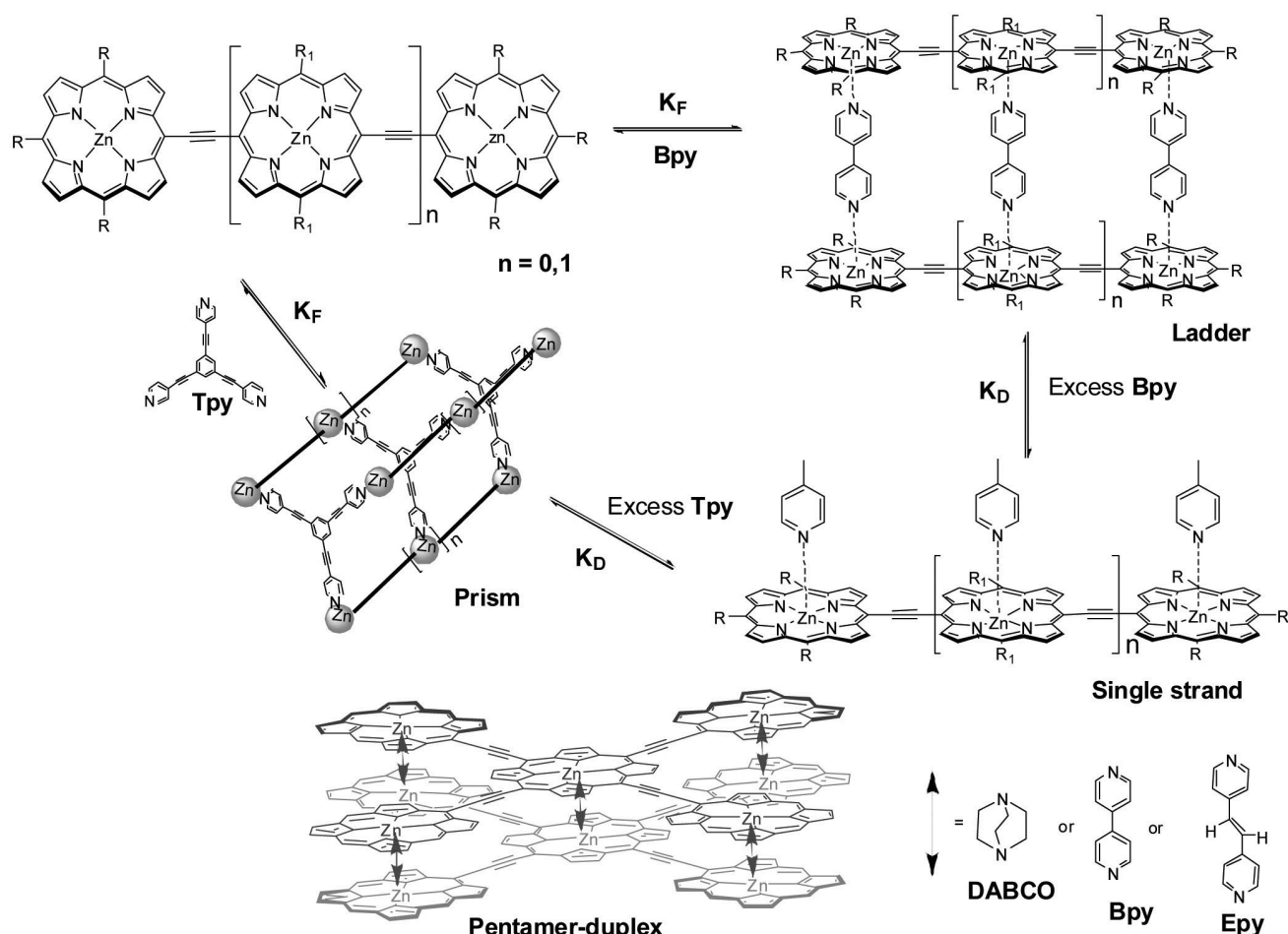


것으로 알려져 있는 *meso*-hexakis (pentafluorophenyl) [30]heptaphyrin (1.1.1.1.1.0) 분자를 이용하여 산첨가에 의한 양성자화가 분자의 광물성과 방향성에 미치는 영향을 연구하였다.

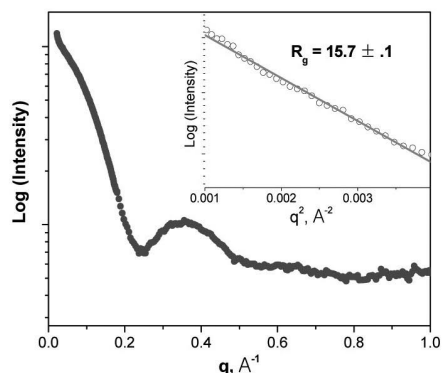
양성자화 되기 전의 정류상태 흡수 스펙트럼은 양성자화 된 후보다 상대적으로 띠의 폭이 넓고 장파장 영역에서 나타나는 밴드(Q-like band)가 약하고 뚜렷하지 않다. 또한 이 때 나타나는 형광 스펙트럼의 밴드도 폭이 넓으며, 가장 장파장 영역에 있는 흡수 봉우리와 형광 봉우리간의 에너지 차이를 나타내는 Stokes shift가 326 cm^{-1} 로 양성자화 된 후의 102 cm^{-1} 보다 더 크다. 이와 같은 현상은 뒤틀린 구조를 갖는 포피린들에서 전형적으로 나타나는 것으로 [30]heptaphyrin이 중성 상태에서는 뒤틀린 구조를 갖다가 양성자화 된 후 펴진 구조를 갖는다는 사실을 뒷받침해 주는 결과이다. 들뜬 상태에서의 광물성을 비교해 보기 위해 순간흡수 분광법으로 단일항 준위의 소멸시간을 관찰해 본 결과, 피코초 영역의 짧은 소멸시간과 나노초 단위의 긴 소멸시간이 모두 나타났다. 양성자화 되면서 짧은 소멸시간이 길어지고 (51 ps 에서 167 ps), 1 ns 이상되는 긴 소멸시간의 비율이 높아지는 것을 알 수 있었다. 이것은 분자가 양성자화되면서 산의 음이온과 수소결합을 이루어 구조적 유연성이 줄어들어 들뜬 상태에서도 구조변화가 크지 않게 되고, 이로 인해 내부전환(internal conversion)과 같은 비방사 과정

(nonradiative decay process)이 줄어들기 때문이다. 또한, open-aperture 펄스초 Z-scan 방법을 이용하여 이광자 흡수 횡단면 값을 측정할 결과, 양성자화되면서 1290 GM 에서 5680 GM 으로 증가하는 것을 관찰할 수 있었는데 이것도 역시 구조가 펴지면서 파이 전자의 비편재화(delocalization)가 강화되어 나타나는 것이라 할 수 있다. 이러한 모든 실험결과들은 양성자화가 되면서 분자의 방향성이 증가한다는 것을 뒷받침해 주기 때문에 양자계산을 통하여 방향성을 정량적으로 판단할 수 있는 척도인 NICS (Nucleus-Independent Chemical Shifts) 값을 구하였고, 양성자화 되기 전 (-8.7 ppm)보다 양성자화 된 후 (-14.3 ppm)에 더 작은 값(더 큰 방향성)을 나타내는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 연구를 통해 산첨가에 의한 양성자화 방법으로 분자의 구조를 변화시킬 수 있음을 제안하였고, 그에 따라 분자의 방향성 또한 변화시킬 수 있음을 보였다.

Supramolecular Assembly of Highly-Conjugated Multiporphyrinic Ladders and Prisms



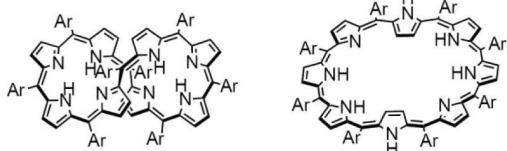
공유결합으로 연결된 다중 발색단 포피린 배열 방식 이외에, 자기조립으로 포피린을 연결할 경우, 리간드의 선택에 따라 비교적 쉽게 다양한 형태의 초분자를 유도해 낼 수 있다. 위의 그림처럼, 선형의 포피린 삼합체(trimer) 혹은 십자가 형태의 오합체(pentamer)를 기본 단위로 하여, 포피린의 중심 금속(아연)과 배위 결합을 할 수 있는 여러 가지 종류의 리간드(DABCO, Bpy, Epy 등)를 이용하면, 리간드의 금속 친화성에 따른 연합 상수(association constant)와 농도에 따라 능동 조절이 가능한, 사다리 형태와 삼각, 오각 프리즘 형태의 초분자를 형성시킬 수 있었다. 톨루엔 용액상에서 이 초분자들은 정류상태 흡수와 형광 스펙트럼들로부터 에너지적 구조를 확인할 수 있었고, 시분해 형광 실험을 통한 회전 확산 (rotational diffusion) 상수를 통해, 용매화된 부피(hydrodynamic volume)가 자기조립을 하지 않은 경우와는 다른 양상을 보였으며, X-ray scattering 실험(좌하 그림)을 통해 그 구조를 확인할 수 있었다.



SAXS (Small Angle X-ray Scattering) 측정 (좌) 및 이를 통해 최적화된 프리즘 형태의 포피린 삼합체의 구조(우).

특히, 초분자를 형성할 경우, 이광자 흡수 계수는 포피린 단량체의 수의 증가와 단순히 비례하지는 않는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 초분자를 형성할 때 필연적으로 나타나는 분자의 평면성의 감소에 의한 것으로, 초분자를 형성할 때 기본 단위체들간의 상호작용이 중요한 역할을 한다는 것을 보여준다. 결론적으로 본 연구에서는, 이광자 흡수 계수는 파이 공액 정도에 의해 예측될 수 있지만, 포피린 수의 증가와 함께 상호작용의 배향성이 중요하며 최적화된 구조가 필요하다는 것을 보여주었다.

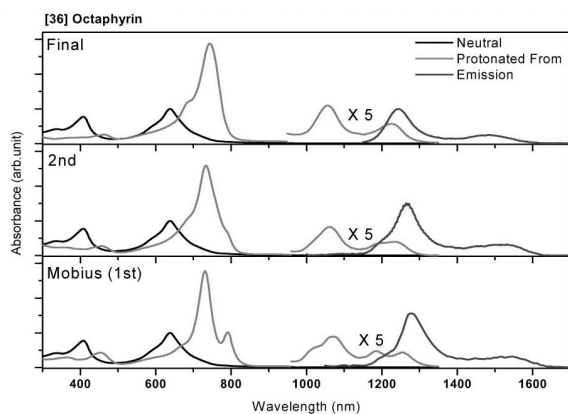
Möbius Structure on Protonated [36]Octaphyrin



X-ray crystal structures of [36]octa and [38]octaphyrin.

지금까지 포피린 및 확장 포피린에 대한 연구는 음이온 결합, 광센서 및 비선형 광학 물질로의 응용적 측면과 파이 전자 개수의 변화에 따른 물성 변화와 같은 순수 학문적 측면에서 활발하게 이루어져 왔으며, 이와 함께 산 첨가와 짝 음이온의 결합에 따른 구조적, 분광학적 특성 변화에 대한 연구가 여러 차례 보고 되어 왔다. 하지만 본 연구와 같이 확장 포피린 분자 체계에서 정량적이고 단계적인 산의 첨가를 통하여 분광학적 성질 변화를 유도하고, 이를 이광자 흡수 현상 및 들뜬 상태 동역학으로 밝혀 분자 구조 및 방향성의 변화를 관찰한 결과는 아직까지 보고되지 않았다.

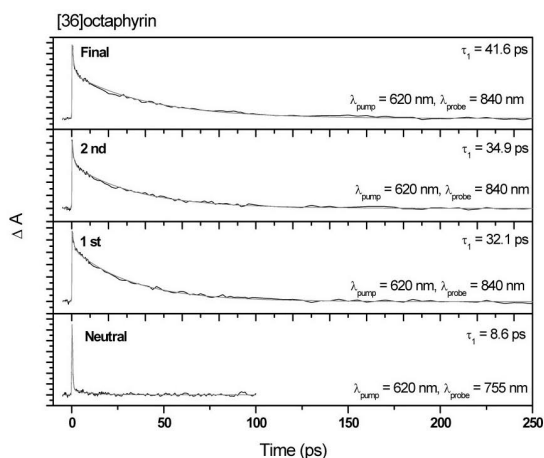
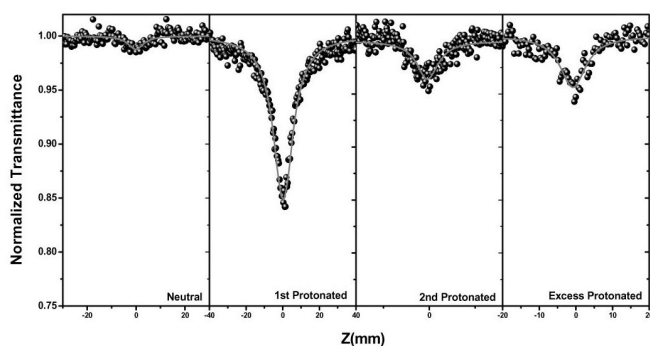
여덟 개의 피롤 고리를 포함하고 있는 octaphyrin 체계에서 36개 π -공액 전자를 가지고 있는 [36]octaphyrin은 중성 상태에서 '8' 자 형태로 꼬여 있으며, 이로 인한 확장 포피린 구조 안에서의 에너지 이완 경로의 증가 및 π -공액 전자 경로의 단절로 인하여 짧은 들뜬 상태 수명과 800 GM 미만의 이광자 흡수 현상을 보이게 된다.



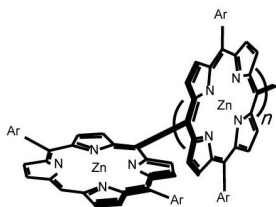
왼쪽 그림은 [36]octaphyrin의 중성 상태 및 산 첨가 단계에 따른 정류 상태 흡수 스펙트럼이다. 중성상태에서 비 대칭적인 분자의 구조를 반영하는 스펙트럼과 함께, 형광 또한 S_1 에서 S_0 로의 빠른 에너지 이완 경로를 반영하여 관찰되지 않는다. 그러나 산 첨가를 통한 분자 구조의 변화는 포피린 분자의 경우와 같은 (B, Q-like band) 정류 상태 흡수 스펙트럼의 변화 뿐만 아니라, 거울 상의 형광을 보이며, 이를 통하여 산 첨가로 인한 분광학적 성질 변화의 기초적 정보를 확인할 수 있다.

각각의 산 첨가 단계에서의 이광자 흡수 현상의 변화는 중성 상태에 비하여 크게 나타나며 (800 vs 5100 GM) 이는 분자의 구조 및 편평도의 변화에 따른 현상에 기인하고 있는 것으로 판단된다. 또한 산 첨가 단계에 있어 과량의 산을 첨가한 마지막 단계보다 0.1 M 농도의 산을 첨가한 첫 단계에서 가장 큰 이광자 흡수도를 보이는 현상이 특이하게 관찰되었다. 이는 36개의 π -공액 전자 체계의 분자가 Hückel의 방향성을 판단하는 기준인 $[4n+2]$ rule에 따라 반방향성을 보이지 않고, Möbius 구조를 통하여 Möbius $[4n]$ 방향성을 보인다는 사실의 증거가 될 수 있다. 이러한 이광자 흡수 현상의 증가와 더불어 분자 구조의 변화로 인한 에너지 소멸 경로의 감소를 확인하기 위하여 순간 흡수 분광법을 이용한 결과, 산 첨가에 따라 에너지 소멸 시간이 8에서 40 피코초로 느려지는 것을 확인하였다.

이러한 분광학적 사실들을 근거로 본 연구실에서는 확장 포피린의 이광자 흡수 현상을 증가시키는 방법으로서의 산 첨가 방법을 제안했으며, 더 나아가 정량적인 산 첨가를 통하여 Möbius 형태의 확장 포피린 단계에서의 분광학적 특징들을 확인하였다.



Radiative Coherence Length of **meso-meso** Directly Linked Porphyrin Arrays Probed by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy



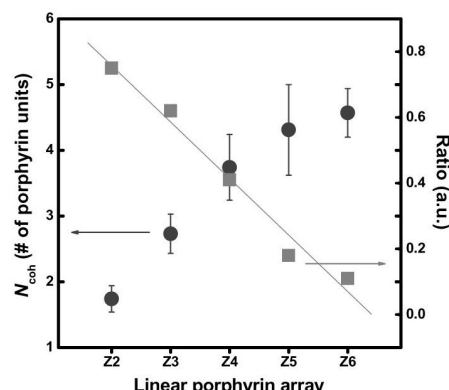
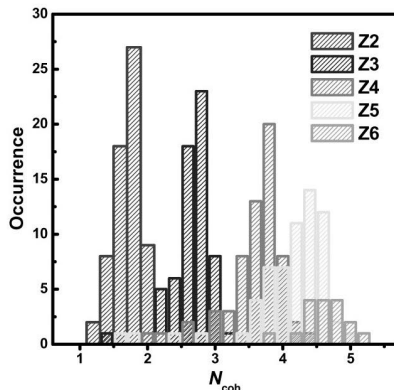
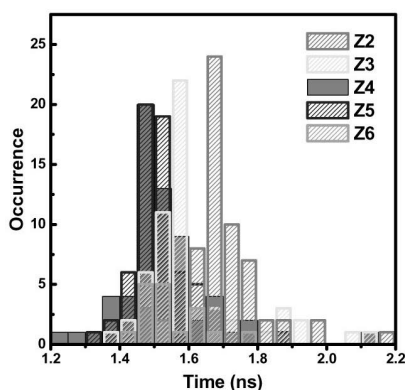
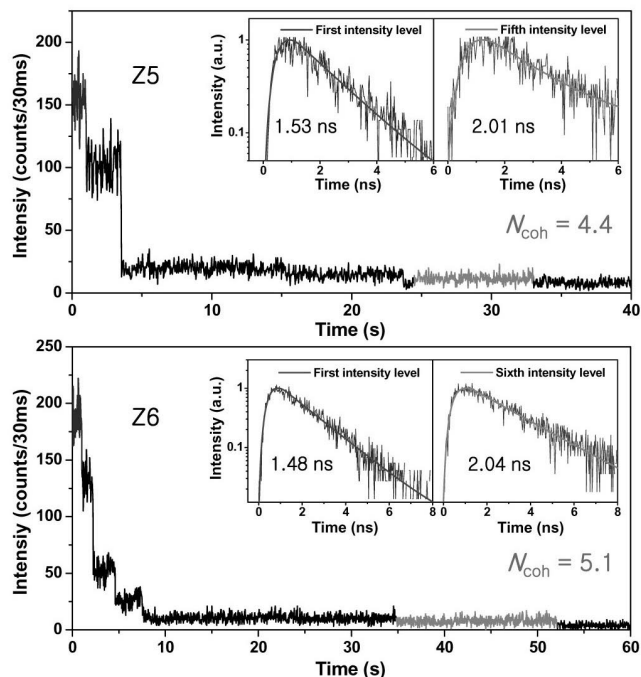
$$N_{\text{coh}} = \frac{k_{\text{rad, array}}}{k_{\text{rad, monomer}}} = \frac{\Phi_{\text{F, array}}/\tau_{\text{F, array}}}{\Phi_{\text{F, monomer}}/\tau_{\text{F, monomer}}}$$

단분자의 시간에 따른 형광 세기 추이를 중에서 선형 포피린 어레이를 구성하고 있는 포피린 분자의 개수와 형광 세기 레벨의 개수가 일치하는 형광 세기 추이에 대하여, 처음과 마지막 형광 세기 레벨에서의 형광 수명 시간을 측정 후 위의 식에 대입하면 단분자의 방사성 결맞음 길이에 대한 정보를 알아낼 수 있다. 오른쪽 그림은 **Z5, Z6** 단분자의 대표적인 형광 세기 추이와 처음과 마지막 형광 세기 레벨에서의 형광 수명 시간을 보여 주고 있다. 각각의 형광 세기 추이는 선명하게 5개, 6개의 형광 세기 레벨을 나타내며 처음과 마지막 형광 세기 레벨에서의 형광 수명 시간을 이용하여 방사성 결맞음 길이의 값을 구해 보면 각각 4.4, 5.1이라는 값을 얻을 수 있다.

본 연구단은 선형 포피린 어레이 **Z2, Z3, Z4, Z5, Z6**에 대하여 이와 같은 연구를 진행하여 아래와 같은 히스토그램을 얻었다. 양상을 실험에서는 excitonic delocalization 현상에 의해서 형광 수명 시간이 Z16 까지 짧아지고 방사성 결맞음 길이가 6-7 정도의 값을 나타내는 반면에, 단분자 실험에서는 형광 수명 시간 (아래 왼쪽 그림)이 Z4 이상에서 더 이상 짧아지지 않고 방사성 결맞음 길이 (아래 가운데 그림) 도 4~5 정도에서 포화되는 것을 관찰할 수 있었다.

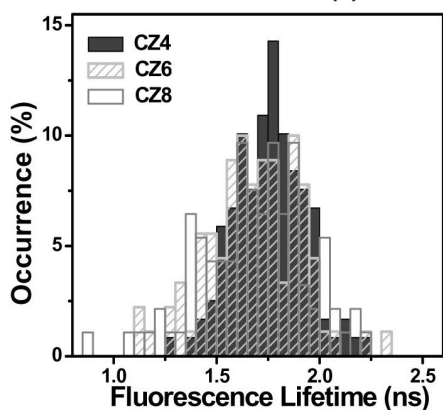
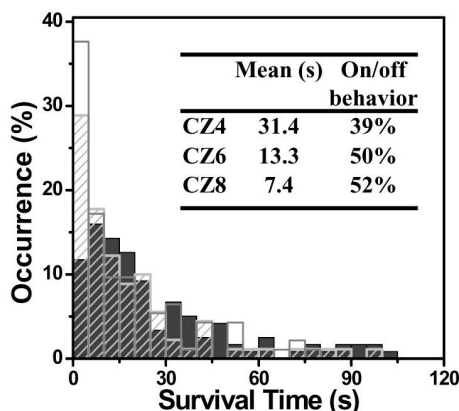
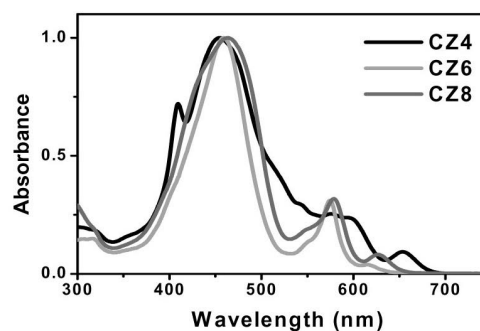
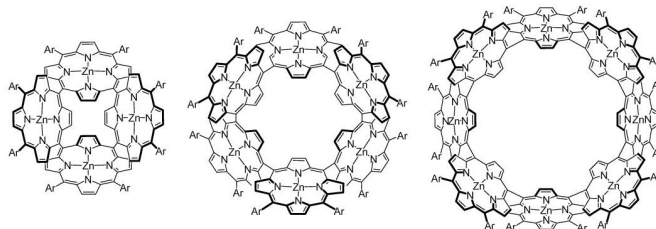
이와 같이 고체 상태에서 결맞음 길이가 더 짧아지는 것은 단분자를 둘러싸고 있는 나노 환경의 불균질성이 크고, 분자 시스템 자체 내에서 정적·동적 무질서도가 증가하기 때문이다. 또한 선형 포피린 어레이를 구성하고 있는 포피린 분자의 개수와 형광 세기 레벨의 개수가 일치하는 형광 세기 추이의 비율 (아래 오른쪽 그림)이 전체 형광 세기 추이에 대하여 선형적으로 급격하게 감소하는 것을 관찰할 수 있는데 이는 어레이가 길어질수록 photobleaching 메커니즘이 다양해지기 때문으로 이해할 수 있다.

메조 위치가 직접 연결된 선형 포피린 어레이 (왼쪽 그림)에서는 구성 분자 사이의 강한 상호 작용에 의하여 coherence가 나타난다. Coherence는 빠르고 효율적인 여기 에너지 전달 메커니즘에서 핵심적인 역할을 하므로 이러한 분자 시스템이 가지고 있는 결맞음 길이에 대한 정보를 얻는 것은 매우 중요한 연구라 할 수 있다. 본 연구단에서는 선형 포피린 어레이에 대한 단분자 분광학 연구를 통하여 방사성 결맞음 길이 (radiative coherence length)를 알아냄으로써 이 분자 시스템을 고체 상태에서 실질적인 분자 소자로 응용하기 위한 가능성을 타진하였다.



Probing the Exciton Delocalization of meso-meso Directly Linked Porphyrin Rings by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy

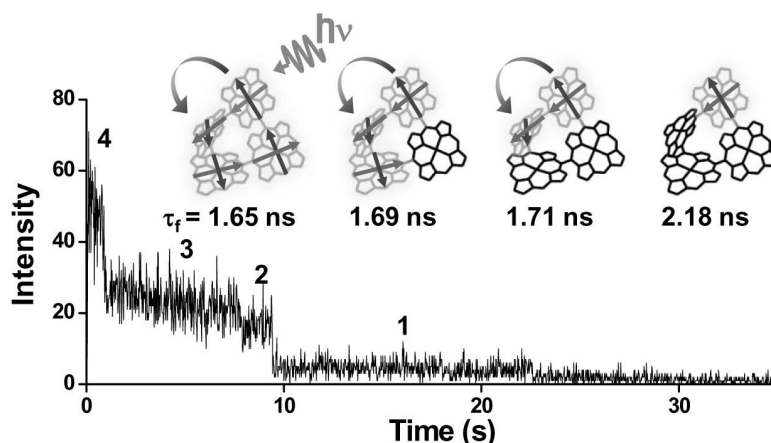
빠르고 효율적인 여기 에너지 이동 현상이 일어나는 자연계 광합성 시스템 빛-모으개 (light-harvesting) 복합체가 클로로필 분자체를 단위로 하여 원형 구조를 이루고 있는 것에 착안하여 포피린의 수가 단계적으로 증가하는 원형 포피린 고리 시리즈(CZ4, CZ6, CZ8)가 개발되었다. 이 분자는 포피린의 메조워치가 직접 연결되어 서로간의 상호작용이 강하며 따라서 여기 에너지 전달 시간도 매우 빠르다고 이 전 연구에서 관찰된 바 있다. 또한 CZ6>CZ8>CZ4의 순서로 이면각이 작을 수록 에너지 이동이 빠른 경향성을 나타내었다. 이러한 분자 시스템이 실제적인 분자 소자로 응용되기 위해서는 고체 상태에서 단분자의 특성을 파악하는 것이 필수적이므로, 본 연구단에서는 레이저 조사 공초점 현미경법을 이용하여 원형 포피린 시리즈에 대한 단분자 분광학 연구를 수행하였다.



CZ4에 대한 단분자 분광학 연구로 양상불 연구에서 볼 수 없는 각각의 특성을 관찰할 수 있었다. 고체 상의 여러 개의 형광체를 가지는 단분자 시스템에서 빛-모으개 분자소자로 응용하기 위해서는 단위체의 개수도 중요하지만 그 안에서 배열되어 있는 구조적 문제가 더 중요하다고 할 수 있다. 따라서 CZ4는 이러한 분자소자로 응용하기에 아주 적당한 분자 시스템이라 할 수 있다.

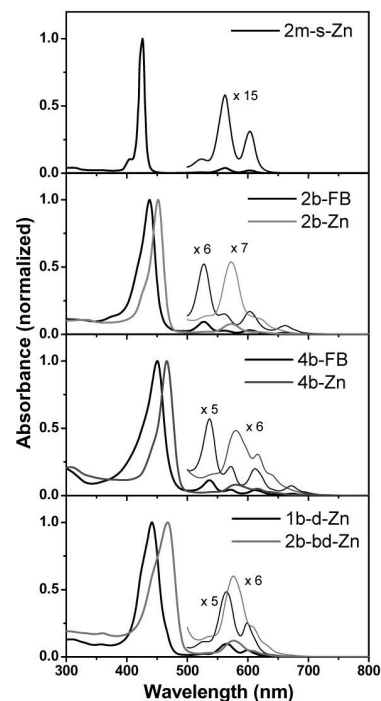
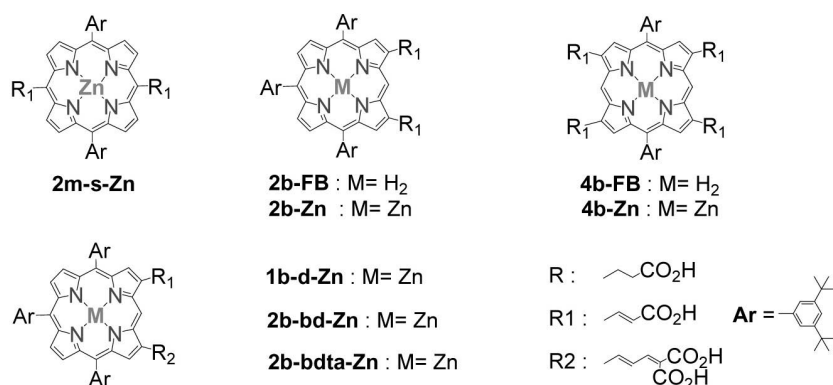
여러 개의 형광체를 가지는 단분자 시스템의 시간에 따른 형광 세기의 추이(Fluorescence Intensity Trajectory)에서 형광 소멸 시간(Survival Time)은 형광을 방출할 수 있는 형광체의 수에 비례한다. 그러나 본 실험에서는 형광체의 수가 4에서 8로 증가할 수록 형광소멸시간은 오히려 감소하였고, 이러한 경향성은 수 초간 빛을 방출하지 않는 off-state가 나타나는 빈도수에서도 나타나, CZ4, CZ6, CZ8 형광 세기 추이의 각각 39%, 50%, 52%가 on-off 거동을 보인다. 이는 포피린 고리가 커질 수록 포함된 포피린의 구조적인 유연성이 증가하여 비방사 과정(Nonradiative Process)이 증가하기 때문이다.

포피린 고리의 여기 상태 동역학을 관찰하기 위하여 시간상관 단일광자 계수법(Time-correlated Single Photon Counting)을 이용하여 형광 수명 시간(Fluorescence Lifetime)을 측정하였다. CZ4는 가장 긴 형광 수명 시간(1.75 ns)을 가지며, 가장 짧은 형광 수명 시간 분포를 나타내는 반면 CZ6, CZ8은 넓은 영역에 분포되어 구조적 다양성이 존재한다는 것을 알 수 있다. 이로부터 큰 포피린 고리들이 비방사 과정 경로를 가지고 있음을 알 수 있다. 특히, CZ4의 계단모양의 형광 세기 추이에서 각 층의 형광 수명 시간을 구하면 1.65 ns, 1.69 ns, 1.71 ns, 2.18 ns으로 하나의 포피린 단위체가 소멸 될 수록 증가한다. 이는 엑시톤의 비편재성에 의한 것으로 이 때 결맞음 길이(coherence length)는 2.7이 된다.

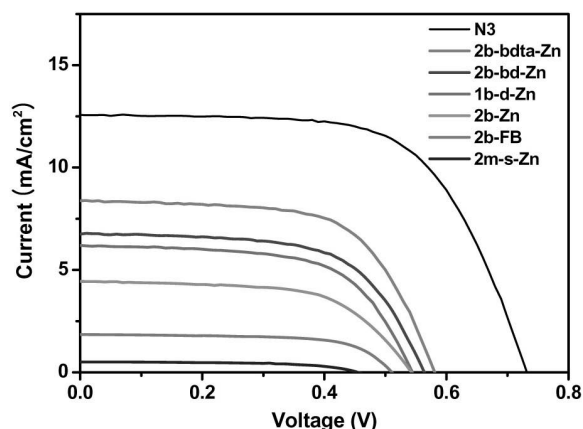
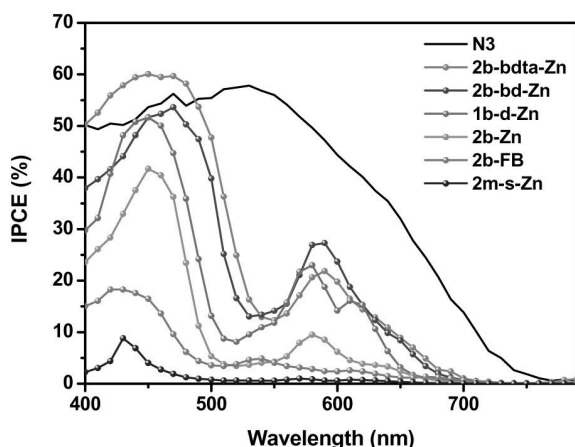


Photoelectrochemical Properties of Doubly β -Functionalized Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Nanocrystalline-TiO₂ Solar Cells

화석연료의 고갈과 지구온난화에 따른 기상변이 심화되면서 무공해 에너지에 대한 관심이 높아지고 있다. 그 중 가장 각광받는 에너지원은 태양광을 이용하여 무한한 에너지를 얻어낼 수 있는 인공태양전지 분야이다. 본 연구실에서는 염료감응형 태양전지연구의 일환으로써, 실제 자연계에서 광합성 단위체를 이루고 있는 클로로필 분자와 밀접한 분자인 포피린을 이용하여 태양전지 시스템을 구성하였다. 나노크기의 이산화티타늄 위에 포피린 분자가 흡착되면 빛을 흡수함으로써 포피린의 들뜬 상태 전자가 이산화티타늄의 전도띠로 전자를 전달하게 되고, 비어있는 바닥상태는 전해질의 산화화원 반응을 통해서 전자를 공급받기 때문에 반복적으로 전류를 생성할 수 있게 된다.

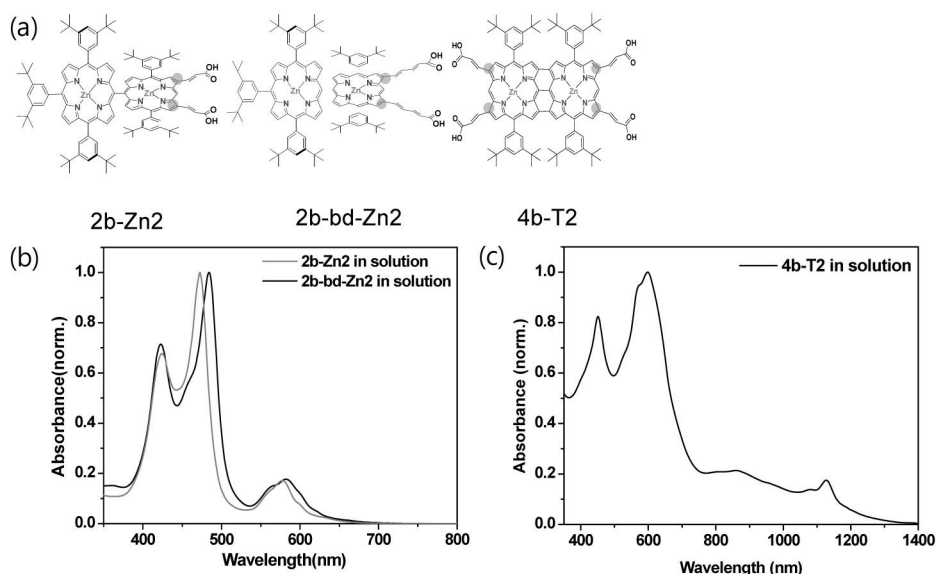


포피린 분자로 태양전지를 구성할 때에는 포피린과 반도체사이의 거리와 결합정도가 브릿지의 위치와 효율에 큰 영향을 미치게 된다. 포피린 분자의 베타위치에 브릿지를 연결시킬 경우에 지금까지 가장 높은 효율을 보여왔고, 본 연구실에서는 로듐 촉매를 이용한 새로운 합성법으로 베타위치를 변화시킬 수 있는 새로운 방법으로 포피린을 합성하여, 연결되는 길이와 카르복시산의 수를 자유롭게 변화시켜 다양한 분자를 디자인하였다. 베타 위치에 이중결합과 단일결합이 번갈아 존재하는 연결분자가 존재할 경우 파이공액전자의 경로가 확장됨에 따라 **S₂ band** 가 상당히 넓어지게 되고, **S₁ band** 의 흡광계수도 높아져서 넓은 영역의 태양 빛을 흡수하는 강한 장점을 가지게 됨을 발견하였다. 2개의 베타위치에 더 긴 브릿지를 붙인 **2b-bdta-Zn** 포피린 분자는 **400-500 nm** 에 걸친 넓은 **S₂ band** 를 나타내기도 하였다. 한 개 혹은 두 개로 브릿지의 개수를 조절하고, 메탈 이온이 있는 경우와 없는 경우, 브릿지의 길이에 따라 효율에 미치는 영향을 연구한 결과 브릿지의 개수가 한 쪽으로 많을 수록, 브릿지의 길이가 짧을 때보다 긴 경우가 더 높은 효율을 보이는 것으로 측정되었다. 이는 파이공액전자의 확장으로 인한 넓은 영역의 빛을 흡수하는 것 때문이며, 브릿지의 길이가 길수록 전하가 포피린으로 다시 재결합 되는 속도가 지연 됨을 발견하였다. 이러한 결과를 바탕으로 반도체상에서의 포피린 분자의 전자전달과 현상과 전자 재결합 현상이 펄스초 순간 흡수 분광법에 의해 연구가 진행되고 있으며, 동시에 포피린 분자를 집광 능력을 높일 수 있는 방향으로 분자를 디자인 하여 활발히 연구중에 있다.



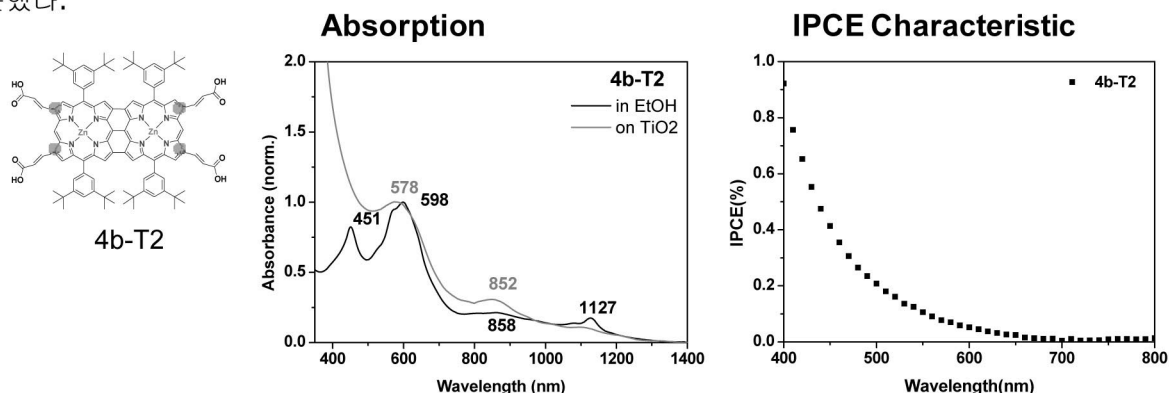
Photoelectrochemical Properties of Porphyrin Dimer for Dye-Sensitized Solar Cell

광합성의 주요 물질인 클로로필과 유사한 분자 구조를 갖고 있는 포피린은, 분자의 안정성과 더불어 합성기술의 개발에 따라 그 중요성은 커져가고 있다. 지금까지 수행되어온 포피린 단일체의 연구와 더불어, 본 연구실에서는 포피린 이합체에 대한 연구를 진행하였다. 포피린 이합체의 경우 엑시톤 결합 현상으로 인하여 흡수 스펙트럼이 가시광선 전 영역으로 넓어지게 되면 이로 말미암아 유기 태양전지에 적합한 dye의 이용 가능성을 보여준다. 포피린에서 카르복시 그룹이 결합되는 위치에 따라 포피린의 배향과 효율이 달라지게 되며, 본 연구에서는 포피린에서 전자밀도가 높다고 알려져 있는 베타 위치에 카르복시산을 연결하였고, 더불어 카르복시 그룹의 길이에 변화를 주어 π -공액 길이에 따른 전지 효율의 변화를 관찰하였다.



연구결과 두 분자 모두 흡수밴드에서 S_2 band의 분리를 나타내며 400~500nm까지 B-band가 나타남을 보였다. 2b-Zn2분자는 2.71%의 태양광전지 효율을 기록하면서 단일체보다 좋은 결과를 나타내었고 2b-bd-Zn2분자는 필름상태 흡수 스펙트럼의 결과적은 흡착량을 보이며 1.36% 라는 적은 효율값을 나타내었다. 이는 분자와 함께 사용되는 에탄올과의 용해도 차이로 생각할 수 있다.

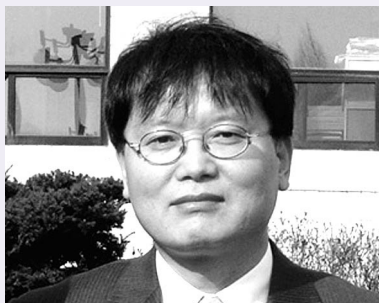
또 다른 이합체 연구에 사용된 전자 주개 시료는 포피린의 베타-베타, 메조-메조, 베타-베타 삼중 연결되어 포피린 단일체가 수평하게 연결되어 있는 포피린 어레이로써 포피린 두 개를 붙인 이합체의 경우에는 단일체에서는 나타나지 않았던 엑시톤 결합 현상에 의해 S_2 band의 분리가 나타나 시료의 흡수 스펙트럼은 400 nm 가시광선 영역에서 적외선 영역인 1400 nm까지 흡수를 보인다. 태양광 스펙트럼 전 영역에 걸쳐 빛을 많이 받을 수 있는 기대되는 분자이지만 이렇게 넓은 영역의 빛을 흡수 하다보니 이합체 분자의 에너지간격이 너무 좁아지고 LUMO 에너지 레벨이 낮아져 산화티타늄 반도체 물질의 전도성 띠와 에너지 레벨이 맞지 않는 현상을 보였고 또한 수 펨토초의 빠른 수명으로 인해 전자주입 과정이 이루어 지지 않아 기대에 미치지 못했다.



앞으로 작용기에 말론산 그룹으로 연결시키면 단순한 카르복실 그룹들에 비해 효과적인 전자 주입을 보여 주어 효율이 증가 할 것이라 예상된다 말론산이 연결되어있는 더블 작용기 포피린은 단일 연결되어있는 포피린 보다 산화 티타늄에 더 단단하게 결합되고 π -공액을 늘려 많은 전자 수송 경로를 연결하여 광전지의 효율을 높이는 데 효과적일 것으로 생각된다.

연구단 구성

연구단장



Director Prof. Dongho Kim
dongho@yonsei.ac.kr

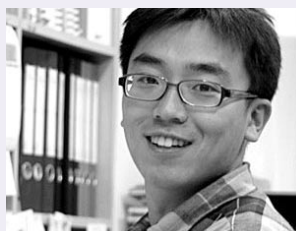
연구원



Post Doctor Shanmugam Easwaramoorthi
moorthi@yonsei.ac.kr



Post Doctor Sung Cho
supersaint@yonsei.ac.kr



Post Doctor Zin Seok Yoon
zsyoon@yonsei.ac.kr



Researcher Jong Kang Park
blueyann@yonsei.ac.kr



Ph.D. Candidate Min-Chul Yoon
femtochem@yonsei.ac.kr



Ph. D. Candidate Jae sung Yang
ip8315@yonsei.ac.kr



Ph. D. Candidate Kil Suk Kim
911kks@yonsei.ac.kr



Ph.D Candidate Jong Min Lim
austerritch@yonsei.ac.kr



Ph.D Candidate Hae Jin Yoo
yoohaejin@yonsei.ac.kr



Master Candidate Jae Yoon Shin
jyooni23@yonsei.ac.kr



Master Candidate Hye Ryun Lee
sptmxm3@yonsei.ac.kr



Master Candidate Pyo Sang Kim
terabithia@yonsei.ac.kr



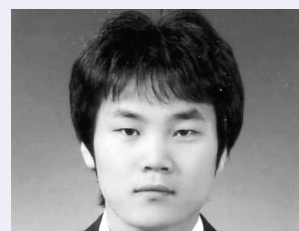
Master Candidate Jae Seok Lee
ljs@yonsei.ac.kr



Master Candidate Areum Lee
01198976472@yonsei.ac.kr



Master Candidate Ji Eun Lee
lucidzeun@yonsei.ac.kr



Master Candidate Ji Hang Heo
beathjh@yonsei.ac.kr

연구원 동정

본 연구실을 이끌고 있는 김동호 교수는 2007년 9월부터 2008년 1월까지 Northwestern 대학 Michael Wasielewski 교수 연구실에서의 연구활동으로 연구년을 수행하였다.

박사 과정 연구원인 조성과 윤진석은 각각 2007년 2월, 8월에 박사과정을 마치고 박사 후 연구 과정을 수행중이며, 윤진석 연구원은 2008년 1월 18일에서 2월 6일까지 Northwestern 대학 Wasielewski 교수 연구실에서 순간 흡광 현상 측정실험을 수행하였다

박종강 연구원은 2008년 2월 석사학위를 취득하였고 본 연구단에서 석사후 연구원으로 활동중이다. 석사과정 연구원인 노수범, 장소영은 각각 2007년 8월, 2008년 8월 석사 학위를 취득하였다.

석박사 통합과정인 양재성 연구원은 2008년 2월 5일 부터 2월 29일 까지 벨기에의 Katholieke Universiteit Leuven (Johan Hofkens's group)를 방문하여 confocal laser scanning microscope system 기술 습득에 관한 연수를, 임종민 연구원은 2008년 2월 11일부터 3월 3일 까지 일본 National Institute of Advanced Industrial Science and Technology 를 방문하여 고체상에서의 순간 전이 흡광 현상 측정에 관한 연수를 수행하였다.

석사과정 연구원인 이해련은 2008년 1월부터 7월 까지 한국과학기술연구원(KIST)의 김동영 박사님 연구실에서 포피린 단일 유도체 분자를 이용한 인공 광합성 소자 제작과 광물성 특성 연구를 수행하였다.

석사 과정으로 2008년 3월 입학한 김표상, 이아름, 이재석은 각각 자기 결합 포피린 중합체에서 발견되는 energy transfer 현상, Ethyne-bridged porphyrin 이합체, 삼합체, 오합체에 대한 단분자 분광학적 특성, 비선형 광학 성질에 대한 연구를 진행중이다.

이지은과 허지행은 2008년 9월부터 석사과정으로 본 연구실에 합류하여 각각 butadiyne-linked porphyrin 시리즈 단분자, Monolayer-protected gold nanoclusters 의 합성 및 nano material의 광물성을 연구하고 있다.

연구단 활동

2008년 7월 2-3일 춘천에서 개최되었던 '2008 대한화학회 물리화학분과 하계심포지엄'에 학회 참석 후 MT를 실시하였다 전 연구원이 참석한 본 행사를 통해 선후배들간의 우애를 돈독히 할 수 있는 기회로 삼을 수 있었으며 또한 서로간의 토의를 통해 애로사항 및 개선점에 대한 허심탄회한 대화를 나눌 수 있었다.

본 연구실은 2008년 5월 17일 교수님과 졸업생, 재학생이 한자리에 모여 '제2회 초고속광물성제어 연구단 홈커밍데이' 를 개최하였다. 이 행사에는 본 연구실의 수장인 김동호 교수님, 조선대학교 조대원 교수님, 서울대학교 정대홍 교수님, 경희대학교 양성익 교수님, 경희대학교 송재규 교수님, 기초 과학연구소 하정현 박사님, 삼성 코닝 신현중 선배님, 동양제철 김덕윤 선배님, 주식회사 신코 권정호 선배님, 장성문 선배님, 미국 노스웨스턴 대학 임종국 선배님, 삼성전자 박미라 선배님, 하이닉스 박진희 선배님, 삼성전기 고미경 선배님 등 본 연구실을 거쳐간 많은 선배들과 현재 연구실의 멤버들이 동참하여 행사의 취지를 빛내 주었다. 작년에 이어 개최한 이 행사를 통해 사제기간의 정과 선후배간의 우정을 돈독히 쌓을 수 있는 좋은 기념일이 되었다.

국내 · 외 연구논문발표 (2007.6-2008.)

1. Sung Cho, Min-Chul Yoon, Chul Hoon Kim, Naoki Aratani, Goro Mori, Taiha Joo, Atsuhiko Osuka and Dongho Kim **"Perturbation of Electronic States and Energy Relaxation Dynamics in a Series of Phenylene Bridged Zn(II)Porphyrin Dimers"** Journal of Physical Chemistry C **111**, 14881 - 14888 (2007)
2. Taku Hasobe, Kenji Saito, Prashant V. Kamat, Vincent Troiani, Hongjin Qiu, Nathalie Solladie*, Kil Suk Kim, Jong Kang Park, Dongho Kim, Francis D'Souza and Shunichi Fukuzumi **"Organic solar cells. Supramolecular composites of porphyrins and fullerenes organized by polypeptide structures as light harvesters"** Journal of Materials Chemistry, **17** 4160 - 4170 (2007)

3. Shigeki Mori, Kil Suk Kim, Zin Seok Yoon, Su Bum Noh, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka **“Peripheral Fabrications of a Bis-Gold(III) Complex of [26] Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1) and Aromatic versus Antiaromatic Effect on Two-Photon Absorption Cross Section”** Journal of the American Chemical Society **129**, 11344 - 11345 (2007)
4. Min-Chul Yoon, Zin Seok Yoon, Sung Cho, Dongho Kim, Akihiko Takagi, Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai, Takaaki Hori, Xiaobin Peng, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka **“A Hexagonal Prismatic Porphyrin Array: Synthesis, STM Detection, and Efficient Energy Hopping in Near-Infrared Region.”** Journal of Physical Chemistry A **111**, 9233 -9239 (2007)
5. Takaaki Hori, Xiaobin Peng, Naoki Aratani, Akihiko Takagi, Takuya Matsumoto, Tomoji Kawai, Zin Seok Yoon, Min-Chul Yoon, Jaesung Yang, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka **“Synthesis of Nanometer-Scale Porphyrin Wheels of Variable Size”** Chemistry-A European Journal **14**, 582 - 595 (2008)
6. Yasuo Tanaka, Shohei Saito, Shigeki Mori, Naoki Aratani, Hiroshi Shinokubo, Naoki Shibata, Yoshiki Higuchi, Zin Seok Yoon, Kil Suk Kim, Su Bum Noh, Jong Kang Park, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka **“Metalation of Expanded Porphyrins: A Chemical Trigger Used To Produce Molecular Twisting and Möbius Aromaticity”** ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION **47**, 681 - 684 (2008)
7. Eiji Tsurumaki, Shohei Saito, Kil Suk Kim, Jong Min Lim, Yasuhide Inokuma, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka **“Synthesis and Characterization of meso-Aryl-Substituted Subchlorins”** Journal of the American Chemical Society **130**, 438 - 439 (2008)
8. Ju-Won Seo, So Young Jang, Dongho Kim, Hee-Joon Kim **“Octupolar trisporphyrin conjugates exhibiting strong two-photon absorption”** TETRAHEDRON **64**, 2733 - 2739 (2008)
9. Zin Seok Yoon, Shanmugam Easwaramoorthi, Dongho Kim **“Zn(II)porphyrin Helical Arrays: A Strategy to Overcome Conformational Heterogeneity by Host-Guest Chemistry”** BULLETIN OF THE KOREAN CHEMICAL SOCIETY **29**, 197 - 201 (2008)
10. Youngmin You, Jangwon Seo, Se Hun Kim, Kil Suk Kim, Tae Kyu Ahn, Dongho Kim and Soo Young Park **“Highly Phosphorescent Iridium Complexes with Chromophoric 2-(2-Hydroxyphenyl)oxazole-Based Ancillary Ligands: Interligand Energy-Harvesting Phosphorescence”** INORGANIC CHEMISTRY **47**, 1476 - 1487 (2008)
11. Jong Kang Park, Zin Seok Yoon, Min-Chul Yoon, Kil Suk Kim, Shigeki Mori, Ji-Young Shin, Atsuhiko Osuka and Dongho Kim **“Möbius Aromaticity in N-Fused [24] Pentaphyrin upon Rh(I) Metalation”** Journal of the American Chemical Society **130**, 1824 - 1825 (2008)
12. Jaesung Yang, Mira Park, Zin Seok Yoon, Takaaki Hori, Xiaobin Peng, Naoki Aratani, Peter Dedecker, Jun-ichi Hotta, Hiroshi Uji-i, Michel Sliwa, Johan Hofkens, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim **“Excitation Energy Migration Processes in Cyclic Porphyrin Arrays Probed by Single Molecule Spectroscopy”** Journal of the American Chemical Society **130**, 1879 - 1884 (2008)
13. Kil Suk Kim, Jong Min Lim, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim **“Various strategies for highly-efficient two-photon absorption in porphyrin arrays”** Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews **9**, 13 - 28 (2008)
14. Zin seok Yoon, Dong-Gyu Cho, Kil Suk Kim, Jonathan Sessler, and Dongho Kim **“Nonlinear Optical Properties as a Guide to Aromaticity in Congeneric Pentapyrrolic Expanded Porphyrins : Pentaphyrin, Sapphyrin, Isosmaragdyrin, and Orangarin”** Journal of the American Chemical Society **130**, 6930 -6931 (2008)
15. Min-Chul Yoon, Rajneesh Misra, Zin Seok Yoon, Kil Suk Kim, Jong Min Lim, Tavarekere K. Chandrashekar and Dongho Kim **“Photophysical**

- Properties of Core-Modified Expanded Porphyrins: Nature of Aromaticity and Enhancement of Ring Planarity**” *Journal of Physical Chemistry B* **112**, 6900 - 6905 (2008)
16. Myeongwon Lee, Heeyoung Kim, Dongho Kim, Eunji Sim **“Coherence Length Determination of meso-meso Linked Porphyrin Arrays Based on Forward - Backward Pair Trajectory Analysis”** *Journal of Physical Chemistry A* **112**, 5040 - 5045 (2008)
 17. Yasuhide Inokuma, Shanmugam Easwaramoorthi, So Young Jang, Kil Suk Kim, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka **“Effective Expansion of the Subporphyrin Chromophore Through Conjugation with meso-Oligo(1,4-phenyleneethynylene) Substituents: Octupolar Effect on Two-Photon Absorption”** *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION* **47**, 4840-4843 (2008)
 18. Shanmugam Easwaramoorthi, So Young Jang, Zin Seok Yoon, Jong Min Lim, Cheng-Wei Lee, Chi-Lun Mai, Yen-Chun Liu, Chen-Yu Yeh, Josh Vura-Weis, Michael R. Wasielewski, and Dongho Kim **“Structure - Property Relationship for Two-Photon Absorbing Multiporphyrins: Supramolecular Assembly of Highly-Conjugated Multiporphyrinic Ladders and Prisms”** *Journal of Physical Chemistry A* **112**, 6563-6570 (2008)
 19. Jaesung Yang, Sung Cho, Hyejin Yoo, Jaehong Park, Wei-Shi Li, Takuzo Aida, Dongho Kim **“Control of Molecular Structures and Photophysical Properties of Zinc(II) Porphyrin Dendrimers using Bidentate Guests; Utilization of Flexible Dendrimer Structures as a Controllable Mold”** *Journal of Physical Chemistry A* **112**, 6869-6876 (2008)
 20. Jianxin Song, So Young Jang, Shigeru Yamaguchi, Jeyaraman Sankar, Satoru Hiroto, Naoki Aratani, Jae-Yoon Shin, Shanmugam Easwaramoorthi, Kil Suk Kim, Dongho Kim, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka **“2,5-Thienylene-Bridged Triangular and Linear Porphyrin Trimers”** *ANGEWANDTE CHEMIE-INTERNATIONAL EDITION* **47**, 6004 - 6007 (2008)
 21. Youngmin You, Hyun Sue Huh, Kil Suk Kim, Soon W. Lee, Dongho Kim and Soo Young Park **“Comment on aggregation-induced phosphorescent emission (AIPE) of iridium(III) complexes: origin of the enhanced phosphorescence”** *Chem.Comm.* 3998-4000 (2008)
 22. Yasuhide Inokuma, Shanmugam Easwaramoorthi, Zin Seok Yoon, Dongho Kim, and Atsuhiko Osuka **“meso-(4-(N,N-Dialkylamino) phenyl)-Substituted Subporphyrins: Remarkably Perturbed Absorption Spectra and Enhanced Fluorescence by Intramolecular Charge Transfer Interactions”** *Journal of the American Chemical Society* **130**, 12234-12235
 23. Yasuyuki Nakamura, So Young Jang, Takayuki Tanaka, Naoki Aratani, Jong Min Lim, Kil Suk Kim, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka **“Two-Dimensionally Extended Porphyrin Tapes: Synthesis and Shape-Dependent Two-Photon Absorption Properties”** *Chemistry-A European Journal* **14**, 8279-8289
 24. Jong Kang Park, Hye Ryun Lee, Jinping Chen, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim **“Photoelectrochemical Properties of Doubly β -Functionalized Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Nanocrystalline-TiO₂ Solar Cells”** *Journal of Physical Chemistry C* in press
 25. Jeyaraman Sankar, Shigeki Mori, Shohei Saito, Harapriya Rath, Masaaki Suzuki, Yasuhide Inokuma, Hiroshi Shinokubo, Kil Suk Kim, Zin Seok Yoon, Jae-Yoon Shin, Jong Min Lim, Yoichi Matsuzaki, Osamu Matsushita, Atsuya Muranaka, Nagao Kobayashi, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka **“Unambiguous Identification of Möbius Aromaticity for meso-Aryl Substituted [28]Hexaphyrins”** *Journal of the American Chemical Society* in press
 26. Jong Min Lim, Zin Seok Yoon, Jae-Yoon Shin, Kil Suk Kim, Min-Chul Yoon, Dongho Kim **“Photophysical Properties of Expanded Porphyrins: Relationship among Aromaticity, Molecular Geometry, and Nonlinear Optical Properties”** *Chemical Communications* in press

27. Jaesung Yang, Dongho Kim **“Single molecule spectroscopic investigation on various multiporphyrin systems as a molecular photonic device”** submitted

28. Hyejin Yoo, Jaesung Yang, Yasuyuki Nakamura, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim, **“Probing Exciton Delocalization of Directly meso-meso Linked Porphyrin Rings by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy”** submitted

29. Jae-Yoon Shin, Kil Suk Kim, Min-Chul Yoon, Jong Min Lim, Zin Seok Yoon, Satoru Hiroto, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim **“Protonation of meso-Hexakis(pentafluorophenyl) [30]Heptaphyrin(1.1.1.1.1.0) with Trifluoroacetic Acids: Effects on Photophysical Properties and Aromaticity”** submitted

30. Kil Suk Kim, Zin Seok Yoon, Annie Ricks, Jae-Yoon Shin, Shigeki Mori, Jeyaraman Sankar, Shohei Saito, Young Mee Jung, Michael Wasielewski, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim **“Temperature Dependent Molecular Locking of meso-Hexakis(pentafluorophenyl)[28]Hexaphyrins(1. 1. 1. 1. 1. 1) into Möbius Structures”** submitted

세미나 개최

2007.11.16

2nd International Symposium of Nano-Bio Molecular Assemblies

Atsuhiko Osuka

“Aromatic and Antiaromatic Switching in Porphyrinoids”

Joseph Hupp

“Self-Assembling Supramolecular Containers for Catalysis”

2008.07.17

Maarten Roelfaers (Ph. D. Student)

(Katholieke Universiteit Leuven, Belgium)

“Fluorescence microscopy: a versatile tool in catalysis research”

Gert De Cremer (Ph. D. Student)

(Katholieke Universiteit Leuven, Belgium)

“Bio- and redox catalysis studied by single molecule Fluorescence microscopy”

2008.08.22

제1회 Raman workshop

주재범 교수 (한양대 응용화학과)

“Application of Confoal SERS Microscopy to Highly Sensitive Biological Detection”

양인상 교수 (이화여대 물리학과)

“물리학 분야에서 비탄성 광산란 연구-초전도체 전자구조의 예”

정대홍 교수 (서울대 화학교육과)

“Two-Photon Emission Characteristic of Silver Nanowires”

2008.09.01

이석중 박사 (Northwestern University)

“Growth of Narrowly Dispersed Porphyrin Nanowires and Their Hierarchical Assembly into Macroscopic Columns”

2008.09.01

이석중 박사 (Northwestern University)

“Growth of Narrowly Dispersed Porphyrin Nanowires and Their Hierarchical Assembly into Macroscopic Columns”

국내 · 외 학술회의 발표

국제학술회의 초청 발표

Kim Dongho “Relationship between aromaticity and two-photon absorption phenomena in expanded porphyrins”, 12th International Symposium on Novel Aromatic Compounds, July 22-27 2007, Awaji Island, Japan

Kim Dongho “Aromatic-Antiaromatic Switching in Expanded Porphyrins: Molecular Twisting and Möbius Aromaticity”, 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience, November 22-25 2007, Gyeongju, Korea

Kim Dongho “Single Molecule Spectroscopic Investigation on Energy Migration Processes of Various Porphyrin Arrays”, 18th I-APS Winter Conference Sirata Beach Resort and Conference Center, St. Petersburg, January 3-6 2008, USA

Kim Dongho “Aromatic-Antiaromatic Switching in Expanded Porphyrins: Molecular Twisting and Möbius Aromaticity”, The 1st Kyushu Univ. Global-COE/Yonsei Univ. BK21 Joint Symposium on “Future Molecular System”, February 13-17 2008, Kyushu, Japan

Kim Dongho “Relationship between aromaticity and two-photon absorption phenomena in expanded porphyrins”, Kyoto Univ. Seminar, February 16- 17 2008, Kyoto, Japan

Kim Dongho “Aromatic-Antiaromatic Switching in Expanded Porphyrins: Molecular Twisting and Möbius Aromaticity”, Western Michigan University, March 24 2008, Kalamanzu, Michigan, USA

Kim Dongho “Aromatic-Antiaromatic Switching in Expanded Porphyrins: Molecular Twisting and Möbius Aromaticity”, Air Force Research Laboratory , April 4 2008, Ohio, USA

Kim Dongho “Aromatic-Antiaromatic Switching in Expanded Porphyrins: Molecular Twisting and Möbius Aromaticity”, Univ. California at Santa Barbara, Light Wave Technology, April 28 2008, California, USA

Kim Dongho “Relationship between aromaticity and two-photon absorption phenomena in various expanded porphyrins”, Fifth International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, July 6-11 2008, Moscow, Russia

Kim Dongho “Relationship between aromaticity and two-photon absorption phenomena in various expanded porphyrins”, 8th International Symposium on Functional

π -Electron Systems, July 21-25 2008, Graz, Austria

Kim Dongho “Single Molecule Spectroscopic Investigation on Energy Migration Processes of Various Porphyrin Arrays”, XXIIInd IUPAC Symposium on Photochemistry, July 28-August 1 2008, Goteborg, Sweden

Kim Dongho “Single Molecule Spectroscopic Investigation on Energy Migration Processes of Various Porphyrin Arrays”, Fifth Gordon Research Conferences, August 3- 8 2008, USA

국내학술회의 초청 발표

Kim Donho “Single molecule spectroscopic investigation on energy migration processes of various porphyrin arrays” 대한화학회 물리화학분과 하계심포지움, July 2-3, 2008, 춘천

Kim Dongho “Aromatic-Antiaromatic Switching in Expanded Porphyrins: Molecular Twisting and Möbius Aromaticity” 대한화학회 유기화학분과회 정기총회 및 심포지움, Feb. 21-22, 2008, 한국화학연구원

국제 학술회의 발표

1. 2007년 11월 22일부터 25일까지 한국 경주에서 열린 2007 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience에서 5건의 포스터를 발표하였다.

Yang Jae Sung Molecular Structures and Photophysical Properties of Zinc(II) Porphyrin Dendrimers controlled by using Bidentate Guests

Kim Kil Suk Charge transfer induced enhancement of near IR two-photon absorption of 5,15-bis(azulenylethynyl) zinc(II) porphyrins

Lim Jong Min Modified push-pull structure of smaragdyrin derivatives: Relationship between TPA cross section and Charge-transfer character

Shin Jae Yoon Conformational Control of [30]Heptaphyrin and [38]Nonaphyrin by Protonation for Enhancing Aromaticity

Lee Hye Ryun Application for Dye-sensitized solar cells of Carboxylic acid Porphyrins at beta-Positions

2. 2008년 1월 7일부터 9일까지 싱가포르 National University of Singapore에서 주최한 5th Asian conference on ultrafast phenomena에서 2건의 포스터를 발표하였다.

Cho Sung Energy relaxation dynamics and electronic interactions between corroles through cyclooctatetraene: combination of aromatic and antiaromatic macrocycles

Yoon Min-Chul Artificial light harvesting cyclic Zn(II) porphyrin arrays: excitation energy migration dynamics and structural properties

3. 2008년 2월 13일부터 2월 15일까지 일본 Kyushu University에서 주최한 The 1st Kyushu University Global-COE/ Yonsei University BK21 Joint Symposium on "Future Molecular Systems"에서 2건의 구두발표를 하였다.

Kim Kil Suk Photophysical properties of meso-aryl subchlorins

Yoo Hye Jin Single molecule study of directly meso-meso linked porphyrin rings

4. 2008년 4월 13일부터 16일까지 일본 아와지 섬에서 열린 2008 Focus on Microscopy에서 1건의 포스터를 발표하였다.

Yang Jae Sung Excitation Energy Migration Processes in Cyclic Porphyrin Arrays Probed by Single Molecule Spectroscopy

5. 2008년 6월 18일부터 19일까지 한국 서울에서 열린 Yonsei U - Chulalongkorn U The 2nd Joint Symposium에서 1건의 구두발표와 4건의 포스터 발표를 하였다.

Yoon Zin Seok Nonlinear Optical Properties as a Guide

to Aromaticity in Congeneric Pentapyrrolic Expanded Porphyrins: Pentaphyrin, Sapphyrin, Isosmaragdyrin, and Orangarin

Kim Kil Suk Temperature Dependent Conformational Dynamics of meso-Hexakis(pentafluorophenyl) [26] and [28] hexaphyrins : Identification of Möbius Aromaticity for meso-Aryl Substituted [28]Hexaphyrins

Shin Jae Yoon Aromaticity Retrieval of [30]Heptaphyrin (1.1.1.1.1.1.0) upon Protonation with Trifluoroacetic Acid

Lim Jong Min The Distortion Control of Expanded Porphyrin by Protonation - The Möbius Aromaticity of Protonated [36]Octaphyrin and [32]Heptaphyrin

Shanmugam Easwaramoorthi

Meso-oligo(1,4-phenyleneethynylene) substituted subporphyrins - Effect of conjugation length of the substituent on one - and two-photon absorption properties

6. 2008년 7월 6일부터 11일까지 러시아 Moscow에서 열린 International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines에서 2건의 포스터를 발표하였다.

Kim Kil Suk Photophysical Properties of meso-Aryl Subchlorins

Lim Jong Min The Distortion Control of Expanded Porphyrin by Protonation - The Möbius Aromaticity of Protonated [36]Octaphyrin and [32]Heptaphyrin

국내학술회의 발표

1. 2007년 10월 18일부터 19일까지 대구 EXCO에서 열린 대한화학회 제100회 총회 및 학술발표회에서 10건의 포스터를 발표하였다.

Cho Sung Perturbation of Electronic States and Energy Relaxation Dynamics in a Series of Phenylene Bridged ZnII Porphyrin Dimers

Jang So Young Octupolar Trisporphyrin Conjugates Exhibiting Strong Two-Photon Absorption

Yoon Zin Seok Excitation-state dynamics and Quantitative Aromaticity in orthogonally linked [22]Smaragdrin Monomer and Dimer

Yoon Min-Chul Ultrafast Photophysical Study of meso-beta, beta-meso Doubly-linked Ni(II)porphyrin Tapes

Yang Jae Sung Probing the Photophysical Processes in Zn(II) Porphyrin Dendrimers Rigidified by Bidentate Guests Using Single Molecule Spectroscopy

Park Jong Kang Control of Hückel and Möbius Aromaticity in [22], [24]N-fused Pentaphyrins

Kim Kil Suk Charge Transfer Induced Enhancement of Near IR Two-photon absorption of 5,15-bis(azulenylethynyl) zinc(II) porphyrins

Noh Su Bum Two Photon Absorption Properties of 1,4-Phenylene bridged [44],[46]Decaphyrins by Planarity Control upon Protonation

Shin Jae Yoon Conformational Control of [30]Heptaphyrin and [38]Nonaphyrin by Protonation for Enhancing Aromaticity

Lim Jong Min Modified push-pull structure of smaragdyrin derivatives: Relationship between TPA cross section and Charge-transfer Character

2. 2008년 5월 1일부터 3일까지 제주도 제주대학교 연구원에서 열린 제 7회 첨단 레이저 및 레이저 응용 워크샵에서 1건의 구두발표를 하였다.

Cho Sung Combination of Aromatic and Antiaromatic Macrocycles; Electronic Communication between Corroles through Cyclooctatetraene in Double-bridged Corrole Dimers

3. 2008년 7월 2일부터 3일까지 춘천 라데나 콘도미니엄에서 열린 2008 대한화학회 물리화학분과 하계심포지엄에서 5건의 발표를 하였다.

Shin Jae Yoon Aromaticity Retrieval of [30]Heptaphyrin (1.1.1.1.1.1.0) upon Protonation with Trifluoroacetic Acid

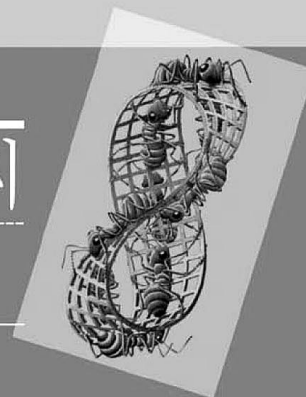
Yoo Hye Jin Probing the Exciton Delocalization of Directly meso-meso Linked Porphyrin by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy

Yoon Zin Seok Nonlinear Optical Properties and Quantitative Aromaticity in Pentapyrrolic Expanded Porphyrins

Lee Hye Ryun Photoelectrochemical Properties of Doubly b-Functionalized Porphyrin Sensitizers for Dye-Sensitized Nanocrystalline-TiO₂ Solar Cells

Jang So Young 2,5-Thienylene-Bridged Triangular and Linear Porphyrin Trimers

김동호 교수, '앙게반테 케미에' 지 VIP 페이지 및 표지로 선정돼



외비우스 띠 모양을 갖는 분자의 방향성 연구로

김동호 교수(화학과) 연구팀이 연구한 외비우스 방향성 화합물에 대한 논문이 권위 있는 화학 학술지인 '앙게반테 케미에(Angewandte Chemie International Edition)'지의 'VIP 페이지' (가장 뛰어난 논문) 및 '표지 논문'으로 선정됐다.

'앙게반테 케미에'지의 'VIP 페이지' 및 '표지 논문'에 실렸다는 것은 많은 사람들의 관심을 끌만한 획기적인 연구이며, 많은 사람에게 영향을 끼칠 수 있는 것을 의미한다. 특히 '앙게반테 케미에'지는 IF(논문 인용지수)가 높은 화학 학술지로 알려져 있다.

김동호 교수는 세계 최초로 확장된 포피린 분자에서 금속의 부분 치환에 의한 방법으로 외비우스 띠 모양을 갖는 분자의 방향성에 관한 연구 결과를 화학 분야에서 권위 있는 학술지인 '앙게반테 케미에'지의 2008년 1월호에 'Metalation of Expanded Porphyrins : A Chemical Trigger Used To Produce Molecular Twisting and Möbius Aromaticity'라는 제목의 논문을 실었다.

외비우스 띠 모양을 갖는 분자의 방향성에 대한 김 교수의 이번 연구는 일본 교토대학의 오스카 교수(화학과) 연구팀과 공동으로 이뤄진 것이다. 1964년 독일의 화학자가 외비우스 화합물의 존재 가능성에 대해서 처음으로 제안한 이후 많은 화학자들의 노력에도 불구하고 외비우스 띠 모양을 갖는 안정된 분자를 발견하지 못했다. 그동안 반응 중간체나 전이 상태가 불안정한 상태에서 방향성 외비우스 분자의 존재 가능성을 예측해왔을 뿐 실체를 발견하지 못했다. 하지만 김 교수 연구팀이 외비우스 띠 모양의 분자를 처음으로 발견했고 이광자 흡수 현상과의 상관관계를 지난해 하반기부터 여러 차례의 국제 학술회의 초청 강연을 통해 알리며 많은 화학자들의 관심을 끌었다.

또한 김 교수는 '미국화학회지(Journal of American Chemical Society Communication)'에 2008년 2월호에 'Möbius Aromaticity in N-Fused [24]Pentaphyrin upon Rh(II) Metalation'라는 제목으로 연구 결과를 발표했다. 여기서 김 교수는 외비우스 띠 모양의 분자가 얼마만큼 작으면서 안정된 상태를 유지할 수 있는가를 연구했다.



김동호 교수, SCI 논문 220여 편, 피인용 횟수 3,900회의
슈퍼 과학자

미국화학회 물리화학 학술지 편집위원에 선정돼

노벨상에 가장 근접한 교수로 평가받는 김동호 교수는 현재까지 발표한 SCI 논문이 220여 편에 달하며 논문들의 피인용 횟수가 3,900회에 이른다. 1999년 이달의 과학기술상, 2005년 Sigma-Aldrich상, 2006년 제1회 국가 석학으로 선정되는 등 우리나라를 대표하는 과학자라는 명성을 갖고 있다. 현재 한국과학기술 한림원 정회원, 화학과 BK21사업, 나노/바이오 분자 집합체 연구단 단장으로 활동하고 있다. 김동호 교수는 이와 같은 업적으로 지난해 8월 언더우드교수로 선정됐다.

이밖에 김 교수는 2008년 1월부터 3년 동안 100년 이상의 전통을 자랑하는 미국화학회(American Chemical Society)의 저명한 물리화학 학술지인 'Journal of the Physical Chemistry'의 'Editorial Board Member'로 선정됐다.



초고속광물성제어연구단

Center for Ultrafast Optical Characteristics Control

연세대학교 부설연구소 초고속광물성제어연구단

서울특별시 서대문구 신촌동 134번지

Tel. (02) 2123-2436, 7620 | Fax. (02) 2123-2434 | <http://chem.yonsei.ac.kr/~CUOCC>