

FPIES NEWSLETTER

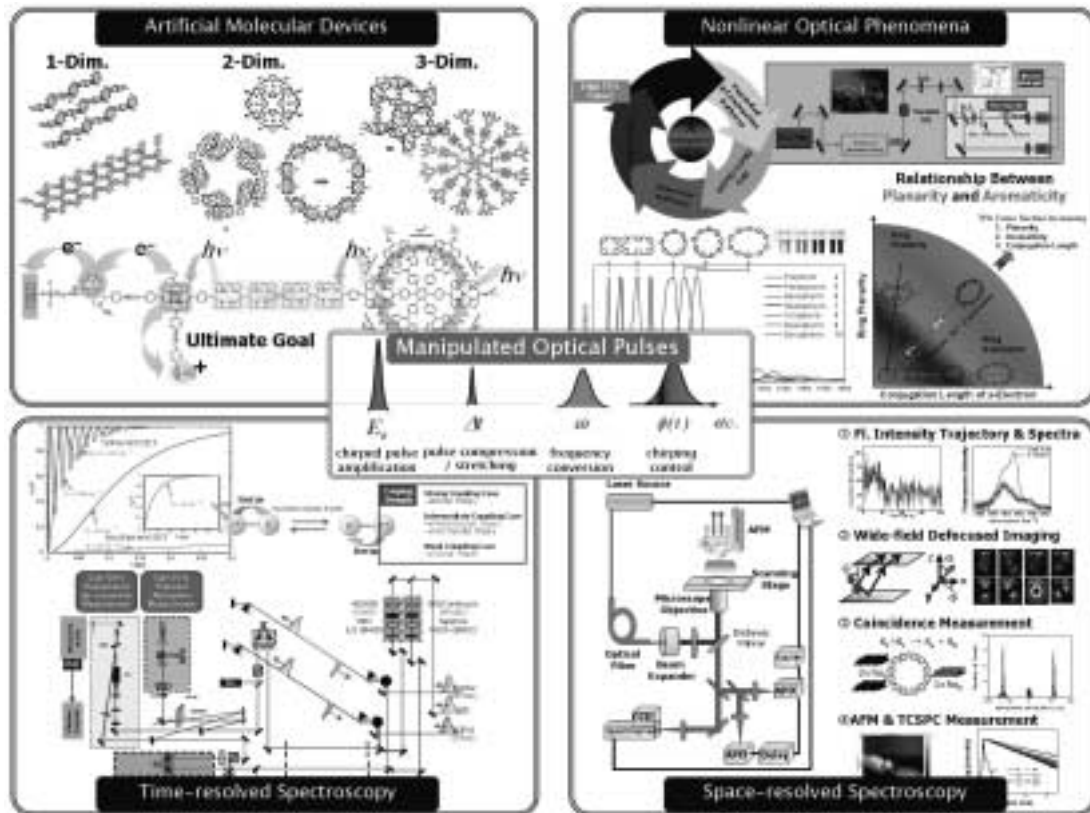
Vol.12, September, 2009

기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional π -Electronic Systems
<http://chem.yonsei.ac.kr/~fpies>



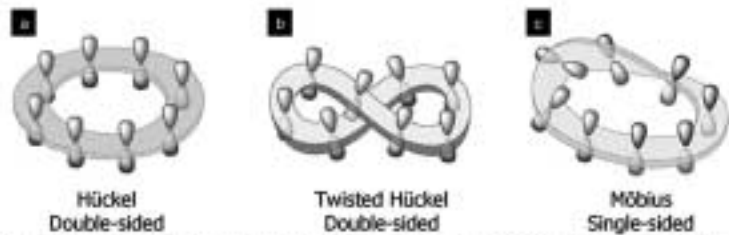
Main Strategy for Investigation of Molecular Devices



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. 광합성 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 응용실험에서는 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.

Möbius Aromatic Molecules

외비우스의 띠는 1858년 August Ferdinand Möbius와 Johann Benedict Listing에 의해 처음 발견되었다. 그 이후로 외비우스 띠의 기이하고 신비한 모습에 수많은 사람들이 매력을 느껴 관심을 가지었으며, 현재는 여러 가지 다양한 예술분야나 우리 주변의 실생활 속에서도 쉽게 그 모습을 접할 수 있다. 과학분야도 예외는 아니어서, 특히 많은 화학자들이 이러한 외비우스 띠 모양의 구조를 갖는 분자를 합성하는데 지대한 관심과 노력을 쏟아왔으며, 드물지만 성공적으로 합성된 외비우스 구조의 분자들이 보고되어 있는 지금까지도 그 시도들은 계속되고 있다. 하지만, 거시세계에서는 외비우스 구조를 만드는 것이 비교적 쉬운 것과는 달리, 분자 수준의 미시적 세계에서는 이를 달성하기란 굉장히 어려운 일이다.

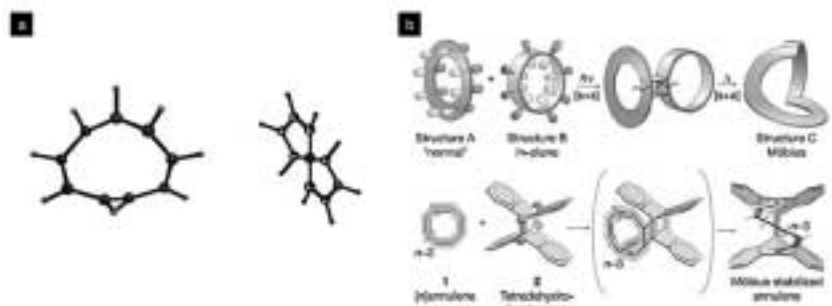


[그림 1] p오비탈 모식도를 이용하여 여러가지 유형의 파이 전자 공역(n -conjugation)을 묘사한 다이어그램. (a) 양면을 갖는 전형적인 Hückel 방향성. (b) 양면을 갖는 꼬인 Hückel 방향성. (c) 한면을 갖는 Möbius 방향성. (c)에서 180° p오비탈 상전이(phase shift)가 일어난다.

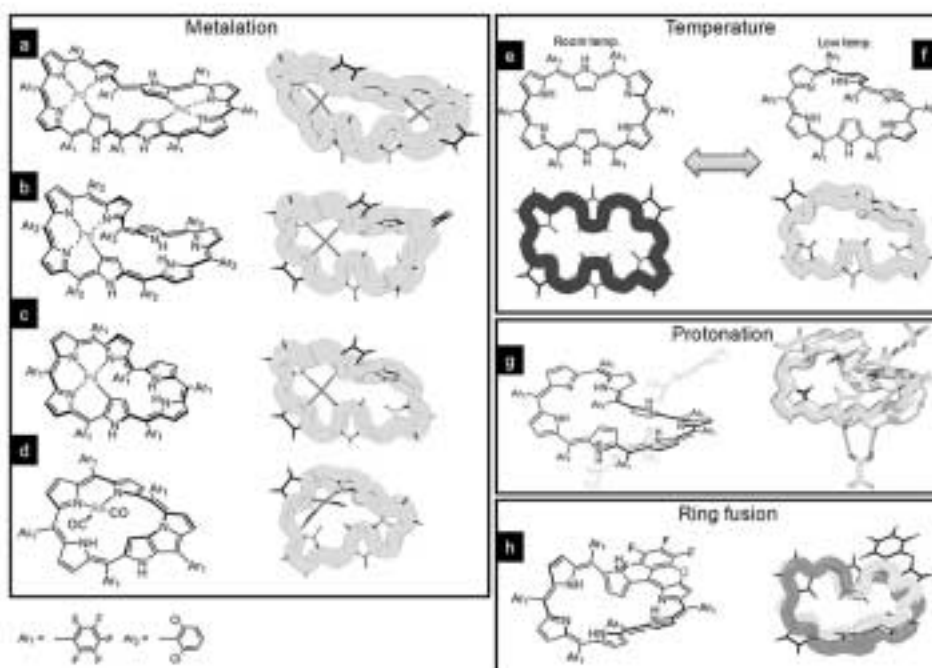
이러한 ‘외비우스 띠’ 개념이 방향성(aromaticity) 연구 분야에 도입된 것은 그리 오래된 이야기는 아니다. 방향성이라는 개념은 1825년 Faraday에 의해 벤젠이 처음으로 발견되면서부터 그 역사가 시작되었는데, 그 후, Hückel의 분자 오비탈 이론에 의해 벤젠의 전자 구조가 설명되면서, 이른바 Hückel의 $[4n+2]$ 규칙이라 일컬어지는 일종의 이론이 정립되게 된다[그림 1]. 이 이론에 의하면, $[4n+2]$ 개의 파이전자(π -el-

ectron)를 갖는 파이 공역(conjugation)된 분자는 닫힌 전자배열(closed electronic configuration)을 가지며 방향성(aromaticity)을 띠게 되지만, $[4n]$ 개의 파이전자를 갖는 경우 열린 전자배열(open electronic configuration)을 갖고 반방향성(antiaromaticity)을 띠게 된다. 일반적으로 벤젠과 같이 방향성을 띠는 분자들은 뛰어난 열역학적 안정성, 공역된 결합들 사이의 결합길이 동일화(bond length equalization), NMR 스펙트럼에서의 반자기성 고리전류 효과(diatropic ring current effect)형성, 독특한 자기적 성질 및 반응성 등을 나타내는 것으로 알려져 있다. Hückel의 법칙이 평면구조의 공역분자를 기반으로 한 것과는 달리, Heilbronner는 1964년에 외비우스 띠 모양의 꼬인 구조의 공역분자들에서도 파이 전자 개수에 따라 방향성을 예측할 수 있는 법칙을 적용시킬 수 있음을 이론적으로 제안하였다. 그의 제안에 따르면, $[4n]$ 개의 파이전자를 갖는 공역분자도 외비우스의 띠 구조의 p오비탈 공역을 유지한다면 방향성을 나타내며, 반대로 $[4n+2]$ 개의 파이전자를 갖는 경우에는 반방향성을 띠게 된다. 이는 Hückel의 법칙과 정반대되는 것으로 이른바 외비우스 방향성(Möbius aromaticity)이론으로 불리게 된다[그림 1]. 하지만 이러한 Heilbronner의 제안에도 불구하고, 그 후로 약 30년 동안은 외비우스 방향성을 나타내는 실제 분자는 보고 되지 않았다. 1996년, Schleyer에 의해 방향성을 쉽게 정량화할 수 있는 방법인 nucleus-independent chemical shift (NICS)계산이 도입되면서부터, 외비우스 방향성을 띠는 분자를 찾기 위한 시도들이 가속화되었는데, 특히, 순수하게 탄화수소로만 공역이 이루어져있는 여러가지 homoannulene 분자시스템들에서 그 연구가 활발히 진행되었다. 그 결과, 여러 개의 $(CH)_9^+$ 이성질체 중 하나가 외비우스 방향성을 갖는 분자임이 1998년 처음 보고되었다 [그림 2a]. 하지만, 이 분자는 bicycle[6.1.0]nonatrienyl 유도체를 합성하는 도중에 나타나는 중간체로서, 짧은 시간동안만 존재하는 것으로 알려져 있다. 이처럼 homoannulene 분자 시스템에서는 구조적 유연성으로 인해 여러가지 종류의 불안정한 구조 이성질체들이 낮은 에너지 장벽(energy barrier)을 사이에 두고 존재하므로 안정한 외비우스 방향성을 갖는 분자를 합성하고 이를 증명하기란 매우 어렵다.

사실상, 중성의 바닥상태에서 안정한 외비우스 구조를 가지며 외비우스 방향성을 나타내는 분자의 합성은 Herges에 의해 최근에서야 보고되었다 [그림 2b]. Herges와 그의 공동 연구원들은 하나의 분자구조내에 유연한 부분과 단단한 부분이 동시에 존재할 수 있도록 독창적인 합성방법을 제시하였고, 이를 이용하여 외비우스 구조를 갖는 안정한 상태의 [16]annulene을 합성하였다. 이와 더불어 X-ray 구조 및 다양한 이론적 계산들을 통하여 이 분자의 외비우스 방향성 성질이 함께 보고 되었다.



[그림 2] (a) $(CH)_9^+$ 분자의 여러 이성질체들 중 외비우스 방향성이 처음 보고된 이성질체의 구조. (b) 외비우스 방향성을 띠는 안정한 분자로 처음 보고된 [16]annulene의 합성 모식도.



[그림 3] 다양한 외비우스 방향성 고리 확장 포피린 분자들. (a) metallo[36]octaphyrin (b) metallo[28]heptaphyrin (c) metallo[28]hexaphyrin (d) metallo[24]NFP, (e-f) mesoaryl[28]hexaphyrin (g) protonated[32]heptaphyrin (h) benzopyrane-fused[28]hexaphyrin

그러나, 얼마 후에 Schleyer 및 공동 연구원들에 의해 이 분자의 방향성이 다시 조사되었고, 결국 여러가지 구조적, 자기적 성질 연구를 통해, 이 분자의 큰 C-C-C-C 결합각도로 인해 효율적인 p오비탈의 연결이 불가능함이 증명되어 '꼬여있지만 방향성을 띠지 않는(twisted but not aromatic)' 것으로 밝혀졌다. 하지만, 이러한 논란에도 불구하고, Herges의 제안은 이후의 외비우스 방향성을 나타내는 분자 합성 연구의 기반을 제공하게 된다. annulene 분자 시스템에서 활발히 이루어져 오던 외비우스 방향성 분자 연구는 이제 다섯개 이상의 피롤 고리들로 이루어져 있는 고리

확장 포피린(expanded porphyrin) 분자 시스템으로까지 확대되어, 최근 몇 년간 이 분야에서 눈에 띄는 발전이 이루어지고 있다. Latos-Grażyński와 공동 연구원들은 di-*p*-benzi[28]hexaphyrin이 용매와 온도에 따라 분자 구조가 바뀌면서 Hückel 반방향성과 Möbius 방향성이 교대로 나타남을 X-ray 구조, NMR 실험 및 양자계산을 통하여 보고하였고, 또한 vacataporphyrin이라 불리는 butadieneporphyrin의 palladium(Pd) 합성체가 Hückel, Möbius 구조를 모두 보이며 X-ray구조, UV-VIS 흡수 및 NMR 실험, 양자계산을 통하여 이들 중 외비우스 반방향성이 나타남을 보고한바 있다.

본 연구실에서는 약 4-5년 전부터 본격적으로 고리 확장 포피린에 대한 분광학적 성질을 연구해 오고 있으며, 특히 최근 1-2년간 Möbius 방향성을 나타내는 고리 확장 포피린들을 합성하는 여러 가지 방법들을 개발하였고, 현재 이 분자들의 분광학적 특성을 밝히는데 주력하고 있다. 본 연구실에서 처음 발표한 외비우스 방향성 고리 확장 포피린 시스템은 10족 금속원소를 배워시킨 [36]octaphyrin, [32]heptaphyrin, [28]hexaphyrin 분자들이다 [그림 3a-c]. 이들은 각각 36, 32, 28개의 파이 전자를 가지고 있어 금속이 배워결합되기 전에는 Hückel의 $[4n+2]$ 법칙에 따라 반방향성을 나타내지만, 금속원소가 배워결합된 후에는 외비우스 방향성을 띠게 된다. 두 개의 Pd원소가 배워된 [36]octaphyrin은 X-ray 구조로 밝혀졌듯이, 적절한 결합각도를 이루며 외비우스 띠 형태를 보이며, ^1H NMR 스펙트럼에서 반자기성 고리 전류(diatropic ring current)가 뚜렷이 관측된다(일반적으로 chemical shift 차이($\Delta\delta$)의 크기로 고리 전류의 세기를 수치화함). 뿐만 아니라, NICS 계산 값이 -14.6 ppm으로 음의 값을 나타내어 이 분자의 외비우스 방향성 성질을 뒷받침한다(NICS 값이 음의 수치를 크게 가질수록 방향성이 크다는 것을 의미). 한 개의 Pd원소가 배워결합된 [32]heptaphyrin, [28]hexaphyrin도 모두 metallo[36]octaphyrin의 경우처럼 X-ray구조, NMR실험, NICS계산 결과들로 이들의 외비우스 방향성이 증명되었다. 이와 더불어, 금속원소가 배워된 외비우스 방향성 분자들은 반방향성 분자들에 비해 잘 구분되는 UV-VIS 흡수 스펙트럼을 나타내었으며, 흡미흡계도 이광자 흡수 단면적(two-photon absorption cross-section) 값($\sigma^{(2)}$)이 방향성을 갖는 분자들에서 그렇지 않은 분자들에서보다 더 큰 값을 보이는 경향을 관측하였다[표 1]. 이로 인하여, 비교대상이 되는 $[4n]/[4n+2]$ 고리 확장 포피린 쌍에 한하여, 이광자 흡수 단면적 값이 방향성을 정량적으로 측정하는 하나의 실험적 수단으로 사용될 수 있는 가능성을 제시하였다.

이후, 계속된 연구를 통해 rhodium(Rh)이 배워결합된 [24]N-fused pentaphyrrolic(NFP) 고리 확장 포피린의 합성과 그것의 외비우스 방향성을 보고하였다[그림 3d]. 앞선 금속배워 고리 확장 포피린들과 마찬가지로 [24]NFP에서도 금속배워를 통한 반방향성에서 방향성으로의 변화가 관측되었으며, 이는 X-ray구조, ^1H NMR 스펙트럼, NICS 및 BLA(bond length alternation, 0에 가까울수록 이중-단일 결합길이의 차이가 작음을 의미) 계산값 등을 통해 증명되었다[표 1]. 특히, 이 분자는 지금까지 보고된 고리 확장 포피린 분자들 중 외비우스 방향성을 띠는 가장 작은 분자라는데 의미가 있다. 금속배워결합을 이용하여 Möbius 구조의 분자를 합성한 것을 시작으로 또 다른 접근법을 모색하던 중, 본 연구실에서는 이미 이전에 합성된 바 있는 mesoaryl[28]hexaphyrin을 재조사하게 되었고, 이 분자시스템에서 온도에 따른 Hückel/Möbius구조 간의 평형(equilibrium)상태가 존재함을 알아냈다[그림 3e,f]. 상온에서는 이 분자의 ^1H NMR스펙트럼이 약한 반자기성

[표 1] Möbius방향성 고리확장 포피린 분자들의 실험적, 계산적 수치들

	No. of π -electrons	BLA (Å)	HOMA	NICS (ppm)	$\Delta\delta$ (ppm)	$\sigma^{(D)}$ (GM)
Metallo[36]octaphyrin	36	0.113	0.67	-14.6	11.12	6400
Metallo[32]heptaphyrin	32	0.099	0.61	-12.2	9.97	4200
Metallo[28]hexaphyrin	28	0.118	0.57	-15.7	5.90	5500
[28]hexaphyrin(Low-Temp.)	28	0.079	0.85	-15.2	-	9100
[24]Rh(I)NFP ₂	24	0.08	0.508	-16.1	8.23	1500
Protonated[32]heptaphyrin	32	-	-	-9.5	-	6600
Benzopyrane[28]hexaphyrin	28	-	0.73	-11.8	6.41	5400

고리전류를 보이다가, 온도를 낮추어 $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 가 되면 강한 반자기성 고리전류가 나타나는 것을 관찰하였는데, 이것은 상온에서는 평평한 형태의 Hückel반방향성 구조와 교여있는 Möbius방향성 구조가 공존하며 빠르게 서로간의 구조 변화를 보이다가, 낮은 온도에서는 이 구조변화가 느려져 대부분이 더 안정한 구조인 외비우스 방향성 분자로 존재한다는 것을 의미한다. 게다가, X-ray 결정분광학 실험에서도 평평한 구조와 교인 구조 모두가 발견되었고, 이를 바탕으로 계산된 NICS 및 HOMA (harmonic oscillator model for aromaticity, 1에 가까울수록 방향성이 큼을 의미)값 역시 외비우스 방향성이 이 시스템에 존재함을 뒷받침해 주었다. 놀랍게도, 이 분자의 이광자 흡수 단면적 값과 들뜬상태수명시간(excited-state lifetime)이 온도가 낮아짐에 따라 모두 크게 증가하는 특징을 보였는데, 이는 방향성과 분광학적 성질간의 어떤 상관관계가 존재함을 암시하는 것이다.

이 밖에도 양성자화(protonation), 고리융합(ring fusion)방법으로도 외비우스 방향성 분자를 구현해낼 수 있었다. [32]heptaphyrin은 중성상태에서 ^1H NMR 스펙트럼이 반방향성을 보이다가 트리플루오르아세트산(trifluoroacetic acid, TFA)첨가 후에 뚜렷한 방향성을 보였는데, TFA산 분자들이 포함된 외비우스 π 형태의 X-ray구조가 발견되면서, 산첨가를 통한 방향성 증가는 이 분자의 구조 변화에 의해 발현된 외비우스 방향성 때문임이 밝혀졌다[그림 3g]. 뿐만 아니라, UV-VIS흡수 및 이광자 흡수 실험에서도 일관된 결과를 얻음으로써, 복잡한 합성과정을 거치지 않고도, '산첨가'라는 손쉬운 방법으로 분자 구조의 변화를 유도하여 외비우스 방향성 분자를 얻을 수 있음을 제안하였다. 또한 benzopyrane-fused[28]hexaphyrin분자합성 연구에서는 손쉬운 합성법을 통해 meso-aryl[28]hexaphyrin분자의 한쪽 피롤 고리를 메소(meso)위치의 phenyl 고리와 융합시킴으로써 금속을 배위결합시킨 [28]hexaphyrin정도의 Möbius방향성을 발현시킬 수 있음을 밝혔다[그림 3h].

지금까지 소개한 최근의 연구들을 바탕으로 본 연구실에서는 현재 고리확장 포피린에서의 다양한 방향성 관련 연구들을 진행중이며, 궁극적으로 파이전자가 공액되어있는 분자의 구조와 분광학적 특성, 방향성 간의 연관성을 밝히고자 노력하고 있다. 파이전자의 공액은 기능성 파이전자 분자 시스템의 핵심요소로서, 분자의 구조에 따라 공액 경로나 길이가 민감하게 변화하므로 정교한 분자 구조 제어 기술을 통한 물성 변화 연구는 매우 중요하다고 할 수 있다. 더 나아가 넓은 응용 범위로 인해 최근 많은 주목을 받고 있는 초분자(supramolecules)시스템, 분자집합(molecular aggregates) 및 기능성 나노 분자 시스템 등에서 중요 작용 메커니즘으로 알려져 있는 π - π stacking 역시 파이전자의 개수나 공액 경로에 의해 크게 영향을 받기 때문에 이들간의 관계를 밝힐 수 있는 연구가 반드시 이루어져야 한다. 그럼에도 불구하고 아직까지 분자의 구조와 방향성 그리고 그에 따른 분광학적 특성간의 관계를 체계적으로 연구한 예는 극히 드물다. 앞으로 이 분야에서 꾸준한 발전이 이루어져 많은 부분 밝혀지지 않은 파이전자의 특성이 드러나게 된다면, 파이전자의 공액 및 비편재화(delocalization)등 분자내, 분자간 파이전자의 작용에 대한 원론적인 설명이 가능해 질 것이라 예상된다.

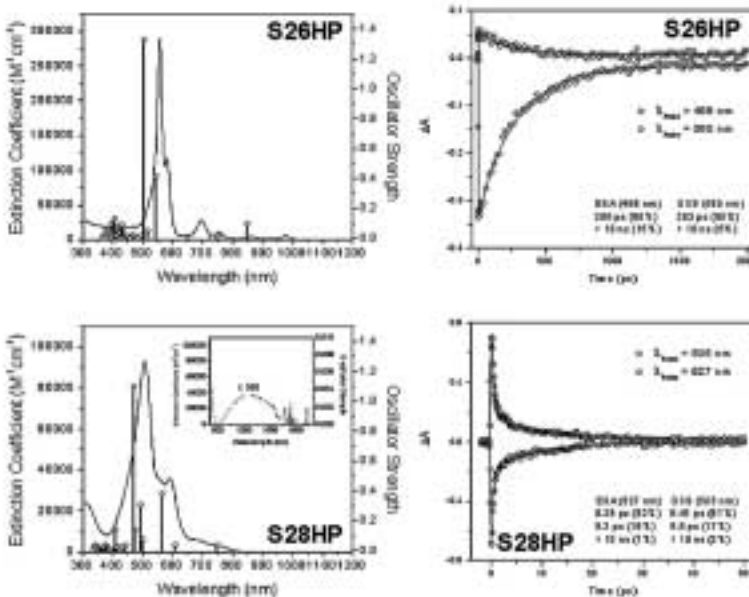
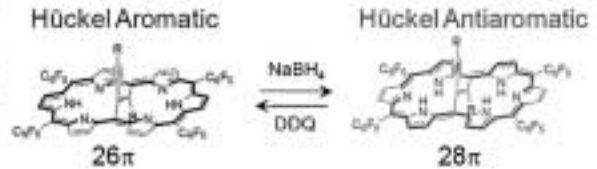
- 화학세계 10월호, '이달의 화합물' 中 -



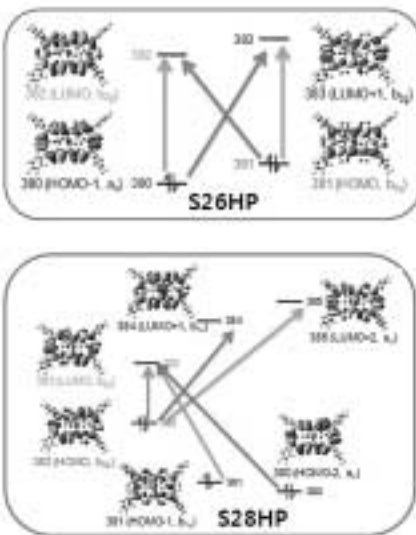
[그림 4] 각종 저널의 표지 및 우수 연구 결과로 소개되었던 고리확장 포피린 연구 논문들. (a) Nature Chemistry 초청 리뷰논문 (b) C&EN의 기사 (c) Science Editors' Choice 선정 (d) Angewandte Chemie 표지 논문 선정 (e) ChemComm 초청 feature article 표지 선정

Aromatic vs. Antiaromatic Effect on Photophysical Properties on Conformationally Locked *trans*-Vinylene Bridged [26]/[28]Hexaphyrins

분자 내 파이전자의 비편재로 인한 방향성 (aromaticity), 반방향성 (antiaromaticity)는 화학에서 가장 중요한 개념 중 하나로써 오랫동안 연구되어 왔다. 방향적인 Hückel 또는 Möbius-type의 분자들은 다양하게 합성되어 왔지만, 반방향적인 분자는 에너지적으로 불안하며 반응성이 매우 높기 때문에 비방향적 (nonaromatic)인 분자로 구조변형이 쉽게 일어나므로 그 합성이 극히 드물었다.

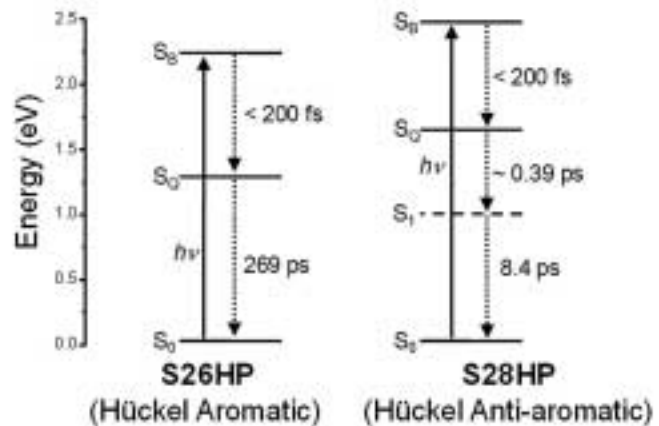


본 연구는 구조변형이 되지 않도록 메조 위치를 *trans*-vinyl기로 묶은 안경모양 **S26HP** (방향적, 26개의 π -전자)와 **S28HP** (반방향적, 28개의 π -전자)를 합성하여 방향성에 따른 들뜬 전자상태의 차이를 관측하였다. NMR 분광학 및 NICS (Nuclear-Independent Chemical Shift) 계산과 같은 자기적 특성과 X-ray 결정학 및 양자역학적 계산과 같은 구조적 특성을 통해 **S26HP**와 **S28HP**는 각각 매우 큰 방향성, 반방향성을 나타내었다. 전자적 바닥상태의 실험 및 계산을 통한 흡수스펙트럼은 이 둘간의 매우 다른 차이를 나타내었고, 반방향적인 **S28HP**는 IR 영역에서 단광자 흡수계수가 거의 없는 새로운 전자상태가 발견되었다. 순간흡수 분광학으로 얻어진 **S26HP** (269 ps)보다 짧은 **S28HP**의 들뜬 상태의 수명 (8.4 ps)은 그러한 낮은 에너지의 전자상태에 기인한 것이다.

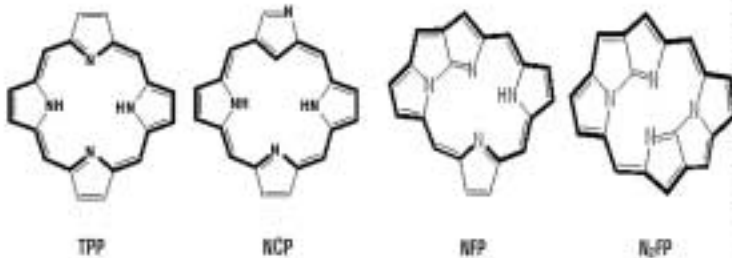


분자 오비탈들의 계산결과는 이러한 결과를 잘 예측해 주었다. **S26HP**의 경우 방향적인 일반적인 포피린과 같이 4개의 Frontier 분자오비탈들의 전자배치 변화만으로 가시광선 영역의 B-, Q-like밴드를 잘 표현해주는 반면, **S28HP**의 경우 6개의 분자오비탈들이 관여하며, HOMO-LUMO 직접전이에 의한 전이가 근적외선영역에서 관측된 밴드임을 말해준다. 또한 방향적인 **S26HP**의 세 배나 큰 이광자 흡수현상 계수는 낮은 에너지 영역에 세기가 큰 흡수밴드에 의한 전자적 특성 때문인 것을 알아냈다. 안경모양의 이들 분자와는 달리, 직사각형 모양의 **R26HP**는 방향성이 크지만, **R28HP**의 경우 Hückel-형 반방향적 구조와 Möbius-형 뒤돌린 방향성구조의 구조이성질체가 공존하는 것을 다양한 분광학적 실험을 통해 알 수 있었다.

이러한 결과들을 이용하여 포피린 계열의 분자시스템의 방향성에 따른 분자의 전자적, 구조적 성질을 일반화할 수 있을 것으로 기대된다. 현재 진행되고 있는 비평면성인 "8자 모양"의 헥사피린의 연구가 완료되면 구조, 파이전자, 방향성간의 상관관계에 대한 보다 자세한 정보를 얻을 수 있을 것이다.

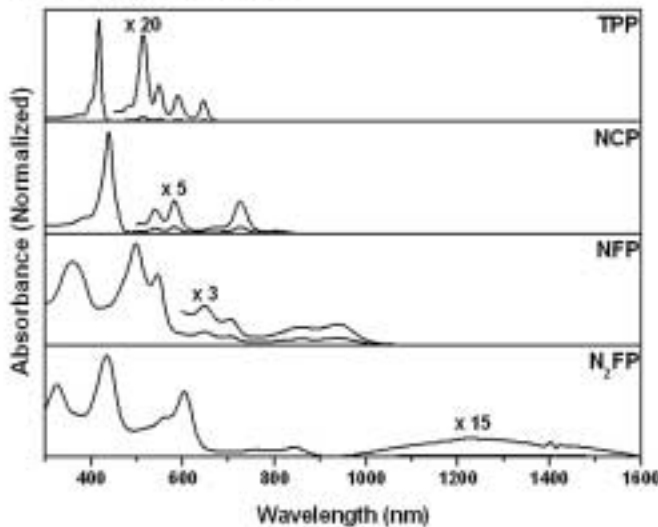


Comparative Spectroscopic Studies on Porphyrin Derivatives: Electronic Perturbation of N-confused and N-fused Porphyrins



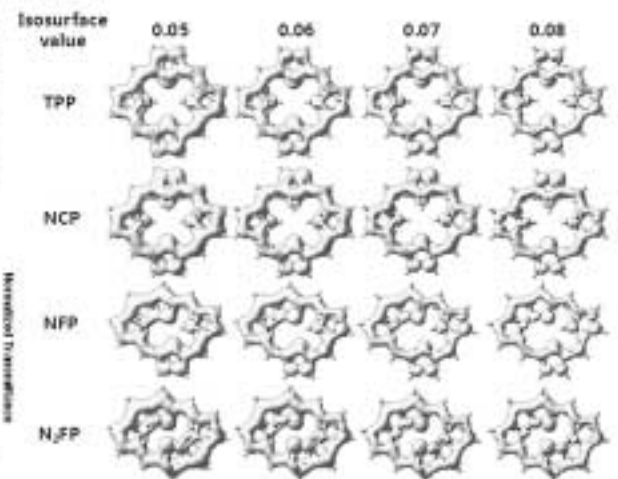
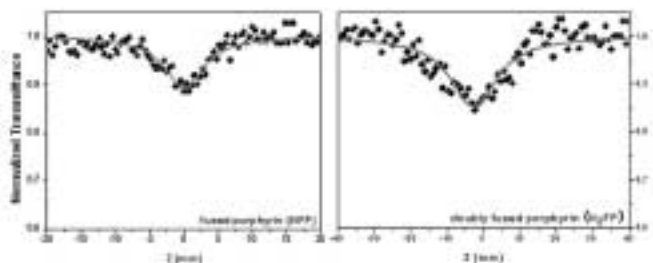
다섯 개 혹은 그 이상의 피롤 고리로 이루어진 고리확장 포피린(expanded porphyrin)은 포피린보다 더 큰 공동(cavity)과 확장된 파이 공액(π -conjugation)경로를 갖기 때문에 광센서 및 비선형 광학 물질로 응용되고 있다. 하지만 고리확장 포피린은 일반적으로 피롤 고리가 증가할수록 구조적 유연성 때문에 매우 뒤틀린 구조를 갖게 되어 이러한 응용성을 감소시킨다. 그래서 본 연구단에서는 분자의 뒤틀림을 제어하면서 확장된 파이 공액 경로를 갖는 네 개의 피롤 고리로

이루어진 포피린 크기의 다양한 유도체를 제안하여 이들의 분광학적 특성을 연구하였다. 포피린(TPP)과 비교해 하나의 피롤고리가 뒤집혀(invtrted) 연결된 confused 포피린(NCP), 이웃한 두 개의 피롤 고리가 융합(fusion)된 fused 포피린(NFP), doubly fused 포피린(N₂FP)이 그것으로 이와 같은 분자들을 이용하여 구조적 변화가 광물성에 미치는 영향을 연구하였다.



모두 18 파이 전자가 비편재화(delocalization)된 공액 경로를 가지는 분자이지만 confused, fused 포피린 분자들의 전자 구조(electronic structure)는 공동내에서 피롤 고리의 confusion, fusion과 같은 구조적 변화에 영향을 받아 포피린(TPP)분자와는 다른 정류상태 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 포피린과 비교해 confused, fused, doubly fused 포피린의 경우 갈수록 상대적으로 띠의 폭이 넓고 장파장 영역으로 이동한 밴드(Q-like band)가 관찰된다. 특히, fused 포피린 분자들의 경우는 상당히 장파장 영역(>1000 nm)까지 이동한 밴드(Q-like band)가 관찰된다. 이와 같은 현상은 일반적으로 18 파이 전자가 비편재화(delocalization)된 공액 경로를 가지는 분자에서 추가적으로 비편재화된 파이 전자의 도움 없이 나타나기 힘든 것으로 이로부터 fused 포피린 분자들에서는 추가적인 파이 전자의 존재를 예상할 수 있다. 따라서 공액 경로에 대한 정보를 얻고 이를 시각적으로 보여주기 위해 유발 전류 밀도의 비등방성(Anisotropy of the Induced Current Density) 계산을 진행했다.

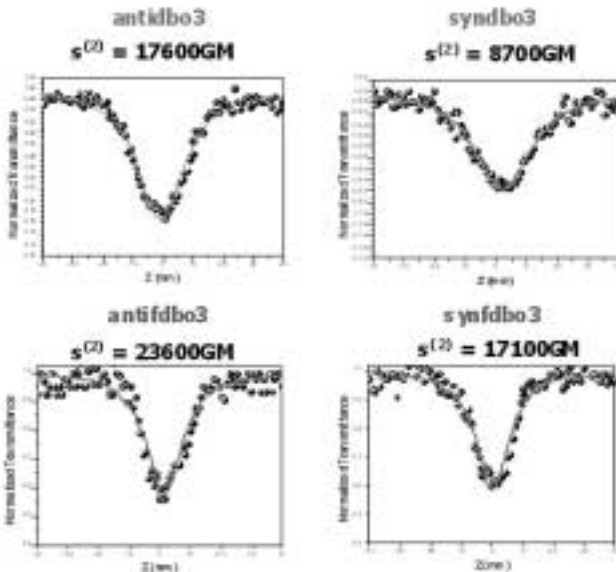
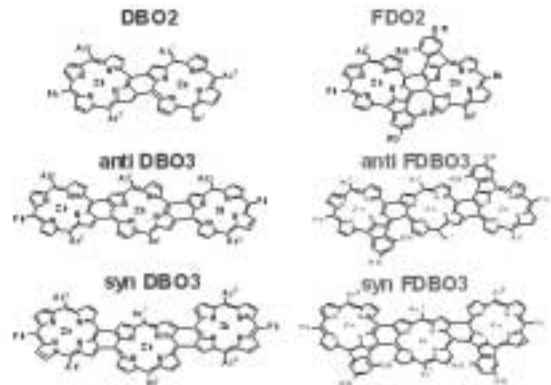
그 결과 포피린(TPP), confused 포피린(NCP)과 달리 fused 포피린 분자들에서는 18 파이 전자가 비편재화된 공액 경로에 추가적으로 참여하는 파이 전자가 융합된 피롤 고리 부분에 존재함을 확인할 수 있었다. 또한, open-aperture 펄스초 Z-scan 방법을 이용하여 이광자 흡수 단면적 값을 측정된 결과, 포피린(TPP), confused 포피린(NCP)들이 100 GM 미만의 값을 보인 것과 달리 fused, doubly fused 포피린은 상대적으로 증가된 2000, 3600 GM의 결과를 각각 관찰할 수 있었다.



이러한 모든 실험들의 결과들은 포피린 공동내에서 이웃한 피롤 고리 사이의 융합이 일어나게 되면 비편재화된 공액 경로에 추가적인 파이 전자가 참여해 전체적인 공액 길이를 증가시킨다는 것을 뒷받침 해주기 때문에 광센서 및 비선형 광학 물질로 응용이 유용하다고 제안할 수 있었다.

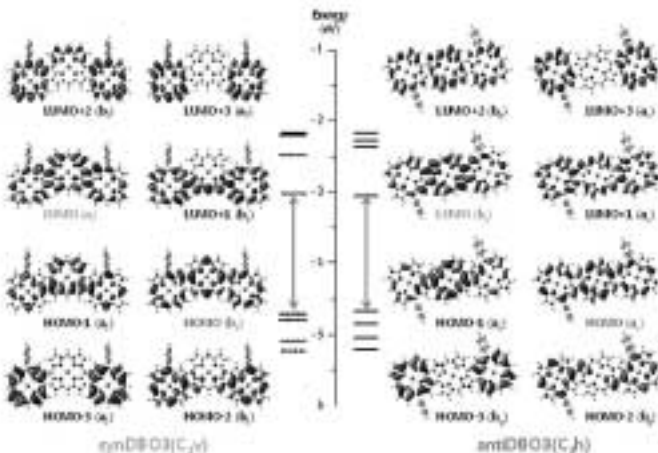
Photophysical Properties of Meso-beta Doubly Linked Zn(II) Porphyrin Array System

π -전자가 conjugation 된 포피린 분자배열은 광동역학 치료, 비선형 광학물질, 근적외선 영료 등 많은 응용가능성으로 인해 폭넓은 관심을 받고 있는 물질이다. 이와 같은 분자 시스템은 매우 큰 이광자 흡수계수를 가지는 것으로 확인되었으며, 기존에 수행된 meso-meso, beta-beta 상중으로 결합된 포피린 분자배열에서 10^5 이상의 매우 큰 값을 얻을 수 있었다. 본 연구에서는 meso-beta 이중결합된 포피린 분자배열에 대한 이광자 흡수현상에 대한 연구를 수행하였다. 또한 포피린 분자간 연결방식의 차이로 인해 달라지는 분자배열 모양에 따른 이광자 흡수현상의 이해와 포피린 분자배열에 벤젠고리를 fusion 시켰을 때 이광자 흡수현상의 변화를 관찰하였다.



Z-scan 방법을 이용하여 얻은 이광자 흡수현상은 포피린 배열의 수가 늘어날 수록 증가하는 경향을 나타내며, 이는 π -전자의 비편재화의 효과적인 증가에 의한 것으로, Q-band의 흡수영역이 근적외선 영역으로 이동하는 현상을 통해서 관측되는 HOMO-LUMO 에너지의 감소에 의해서도 확인할 수 있다. 또한 선형으로 연결된 anti type의 배열이 syn type 배열의 분자에 비해 더 큰 이광자 흡수계수를 가지며, 벤젠고리가 fused 된 시스템에서 더 큰 이광자 흡수계수를 가지는 현상을 관찰할 수 있었다. 벤젠고리가 fused 된 system의 경우, 분자 내 π -conjugation 경로의 증가와 분자구조의 강도가 증가함으로 인해 fused 되지 않은 system에 비해 더 큰 이광자 흡수계수를 가지게 된다.

분자배열 모양에 따른 이광자 흡수현상의 차이를 설명하기 위하여 양자 역학계산을 통한 frontier molecular orbital 분석과 분자의 대칭성(symmetry)에 따른 전이상태의 selection rule을 도입하였다. Anti type와 syn type 포피린 분자 배열의 molecular orbital 확인결과, anti type는 전자분포도가 전 포피린 배열에 거쳐 효과적으로 비편재화 되어 있는 반면, syn type는 anti type에 비해 전자분포가 편재화 되어있음을 확인할 수 있었다. 이와 같은 현상은 LUMO+1과 그 이상의 MO에서 두드러지게 관찰된다.



분자배열이 동일 평면상에서 평행한 구조를 가진다고 가정하였을 때, anti type는 C_{2h} 의 대칭성을, syn type는 C_{2v} 의 대칭성을 가진다. TDDFT 계산결과, anti type는 initial state와 final state가 상반된 parity를 가지는 transition이 단일광자 흡수를 보이며, 같은 parity의 경우 이광자 흡수의 selection rule을 보인다. 반면에 syn type는 반전 중심이 없는 non-centrosymmetric한 분자이므로, 단일광자 흡수와 이광자 흡수의 selection rule의 구분이 없으며, TDDFT 계산결과 선택규칙에 따라 허용된 이광자 흡수 현상을 확인할 수 없었다. 즉, 두 분자배열의 대칭성(symmetry) 차이에 의해 이광자 흡수계수의 차이가 난다는 것을 확인할 수 있었다.

Electron Delocalization in Triply Linked Porphyrin Arrays: Role of Antiaromatic Junction between Aromatic Porphyrin Units

세 개의 공유 결합으로 연결된 포피린 어레이는 나프탈렌 접합 구조로 인해 완전 평면 구조를 갖고, 이로 인해 효과적인 파이 전자 공역 길이의 확장을 통해 가시광선 및 적외선 영역을 흡수할 수 있고 우수한 비선형 흡수 현상을 보인다. 하지만 포피린 어레이들을 대상으로 접합 형태와 광물리적 특성 사이에 상관관계 및 나프탈렌 접합 구조가 어떤 역할을 하는지 아직 밝혀지지 않고 있다. 따라서 본 연구는 선형, 방사형, 사각형 포피린 어레이를 대상으로 이론적 계산을 통해 삼중점접합 구조로 인해 유도되는 분자간 상호작용을 정량화 하고, 특히 전자 비편재와 구조적 상관 관계를 밝히려 한다.

NICS (Nucleus Independent Chemical Shift) 와 AICD (Anisotropy of the Induced Current Density) 계산을 통해 포피린과 나프탈렌 접합 부위에서 서로 반대 방향으로 유도된 전자 고리 전류 흐름을 확인할 수 있었고, 이는 나프탈렌 접합 구조로 인해 강화된 포피린간 전자계도 함수 상호작용으로 인해 유도되었다는 것을 알아낼 수 있었다.

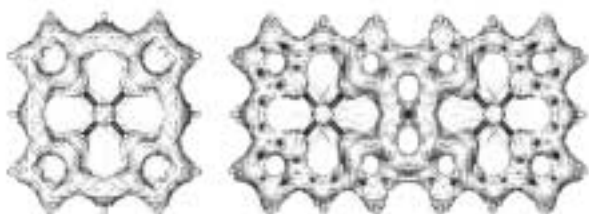
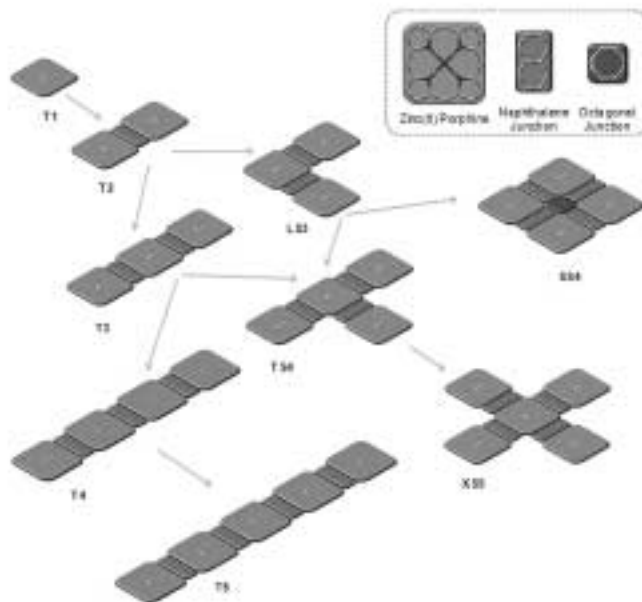


Figure 1. Induced Current Densities of T1 and T2.

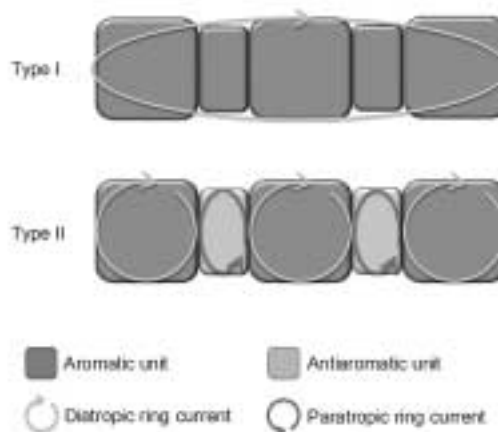
본 연구를 통해 선형 어레이가 가장 효과적인 전자 비편재를 보였고, 이것은 구조적 환경 균일성이 가장 우수하기 때문이다. 나프탈렌 접합구조에서 일어나는 반방향적 특성은 포피린의 방향성을 유지 및 강화시키는 역할을 하고 있고, 이로 인해 전자 비편재 또한 향상되는 결과를 가져왔다. 즉, 기존의 단일 고리 구조의 비편재(type I)와는 달리 방향과 반방향의 조합(type II)은 교차적 배열로 인해 각 단위체의 고유한 파이 시스템을 유지하면서 서로 연결된 새로운 형태의 전자 비편재를 가능하게 한다.

방향과 반방향의 조합은 풀러렌(C_{60})에서도 관찰 되는데, 다중 고리 분자의 경우 이러한 교차 전자 비편재가 일반적일 것으로 예상되고 있다. 따라서 본 연구를 확장해 다중 고리 분자에서 일어나는 전자 비편재가 일어나는 메커니즘을 체계적으로 밝히고, 이를 일반화 시키는 모델을 제시할 계획이다.



Scheme 1. Linear, Radial, and Square Porphyrin Arrays.

나프탈렌 접합구조는 평면구조를 유도해 포피린 간의 공명 효과를 효율적으로 만들어 에너지적으로 분자를 안정화 시키지만, 접합된 부분에서는 구조적 변형으로 인해 점차 환경적 균일성이 악화된다. 이로 인해 방사형 어레이에서는 중심 포피린이 다른 포피린으로 인해 둘러 쌓이게 되면서 상대적으로 불안정해지면서 주변 포피린들과의 상호작용이 약해지고, 결국 효과적인 전자 비편재화를 방해하는 요인이 된다.

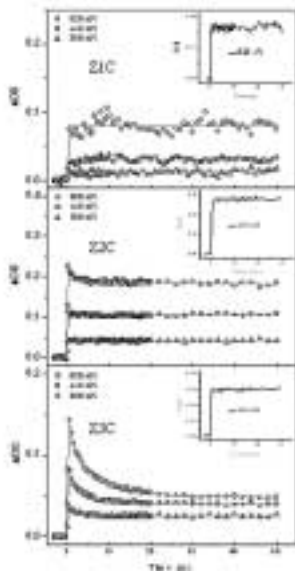
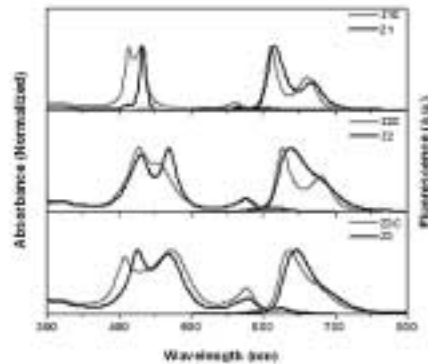
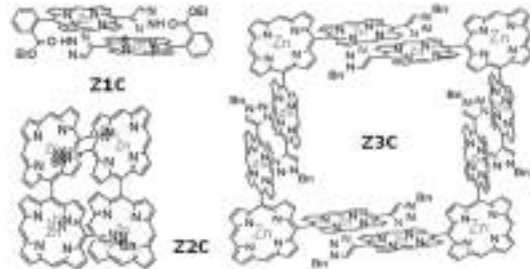


Scheme 2. Two types of Electron Delocalization.

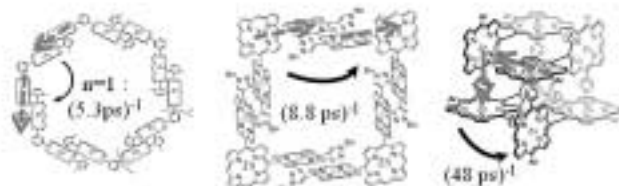
Excitation Energy Transfer Processes in Square-type Self-assembled Porphyrin Arrays

자연계의 광합성 광포집 (light-harvesting) 안테나 분자 시스템은 매우 효율적이고 빠른 에너지 전달현상을 나타내고 있으며 이를 모방하여 인공광합성 분자를 고안하는 연구는 분자전자소자의 개발에 있어 매우 중요한 역할을 한다. 이러한 인공 광합성 분자 시스템은 공유결합성 연결과 비공유결합성 연결을 이용한 두 가지 방법으로 합성되어왔고, 특히 비공유결합성을 통한 연결중에서 자기 조립 방법은 직접적으로 자연계의 안테나 분자 시스템의 연결을 모방하는 동시에 비공유결합성 연결보다 합성이 쉽고 보다 큰 거대 분자를 합성하는데 있어서 용이한 장점이 있어 이를 통한 분자 시스템 개발이 많이 진행되고 있다.

이러한 자기 조립을 통해 합성된 인공광합성 분자는 에너지 주게, 받게의 전이 쌍극자 모멘트(transition dipole moment)의 크기를 증가시키는 전략과 그것의 배열을 조절하여 엑시톤 상호 작용을 증가시키는 전략을 통해 그 안에서 일어나는 에너지 전달속도를 조절할 수 있다. 위의 그림과 같이 Z1C와 같은 배위결합을 이용하여 자기 조립된 사각형 구조의 포피린 분자 배열 Z2C, Z3C는 기존의 여러 자기 조립 인공 광합성 분자 시스템보다 에너지 전달 단위체의 쌍극자 모멘트의 크기가 크고 동시에 그것들의 배열을 일직선상에 놓이게 하여 그것들의 상호작용을 증대시키는 장점을 가진 분자로 예상되어 기존의 다른 시스템과 비교 연구하였다.



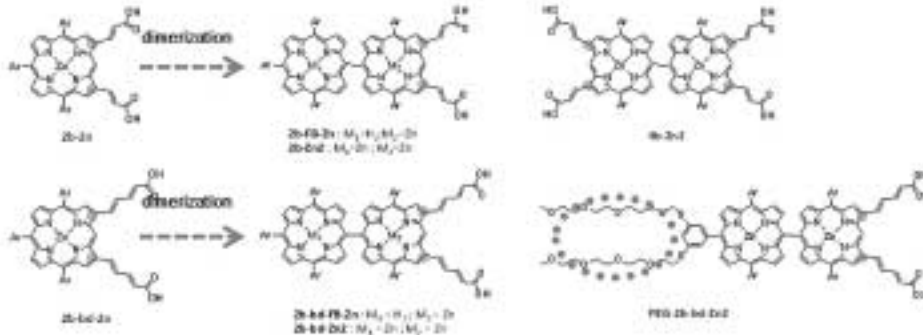
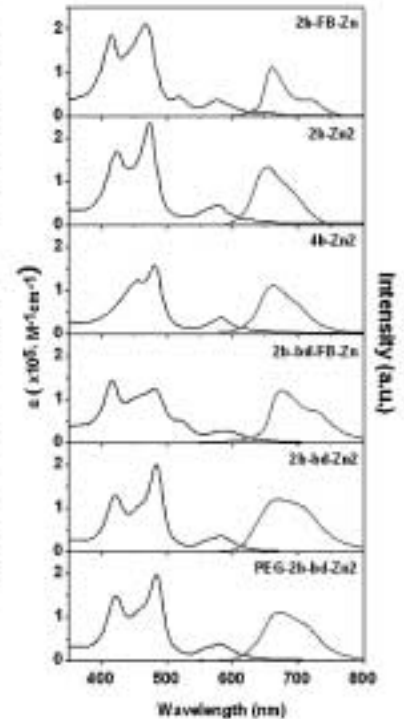
Z2C, Z3C에서 일어나는 에너지 전달 속도를 실험적으로 측정하기 위해 NOPA를 이용한 여기광 세기변화 펄스초 순간 흡수 실험을 통해 얻은 시간 분해 데이터를 연구하였다. 전자의 경우 여기광의 세기를 증가시키면 흡광체가 하나인 Z1C의 경우 순간흡수 소멸시간은 변하지 않으며 단지 신호의 세기가 커지기만 한다. 반면에 흡광할 수 있는 유닛이 각각 2개, 4개인 Z2C, Z3C의 경우 여러 개의 들뜬 엑시톤이 형성될 수 있고, 들뜬 상태의 수명 내에서 분자간의 이동현상으로 충돌이 일어나고 그 결과 부가적인 소멸 과정(Z2C: 1.5 피코초, Z3C: 7.5 피코초)이 나타난다. 실험을 통해 얻은 소멸시간을 이론적으로 모델링을 하면 에너지이동 시간은 각각 Z2C는 1.5 피코초, Z3C는 8.8 피코초로 얻어진다. 실험을 통해 얻은 에너지 이동 현상의 메커니즘을 알아보기 위해 이론적으로 Förster가 제안한 공간이동을 통한 에너지 전달 속도를 계산하였고 계산 결과 Z2C, Z3C는 각각 0.71 피코초, 9.5 피코초를 보여주었으며 실험 결과와 비교적 잘 일치하였다.



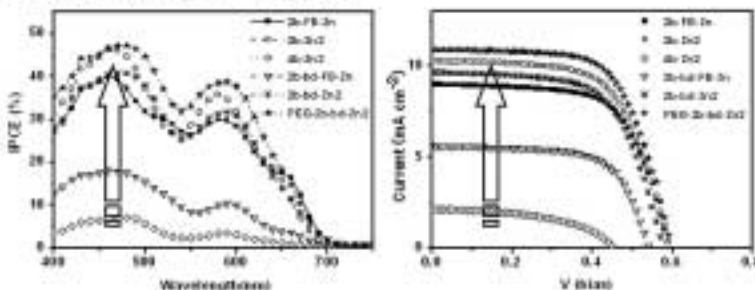
기존의 자기조립을 통해 합성된 원형 포피린 어레이와 포피린 박스와 에너지 이동 속도를 흡광체의 거리를 고려하여 Förster 에너지 이동 속도를 계산해 보았을 때 각각 약 3배, 5배가 Z3C 분자체보다 느린 것으로 나타났다. 이것을 통해 Z3C는 전이 쌍극자 모멘트의 일직선상의 공간 배열과 그것의 크기 증가를 통해 보다 진보된 에너지 이동 현상을 보여주는 것으로 해석되며 이러한 사각형 모양의 자기조립이 앞으로 에너지 전달을 증가시키는 좋은 모델이 될 수 있을 것으로 사료된다.

Doubly β -functionalized meso-meso Directly Linked Porphyrin Dimer Sensitizers for Photovoltaics

자연계에서 일어나는 광합성 반응은 빛 에너지를 화학 에너지로 변환시키는 효율이 100%에 가까운 것으로 알려진 시스템으로써 새로운 대체에너지를 개발하고자 하는 사람들의 끊임없는 관심의 대상이 되어왔다. 따라서 많은 연구자들이 화석에너지의 소멸에 대비하기 위해 이 시스템을 모방하여 환경친화적인 대체에너지를 얻고자 애쓰고 있다. 클로로필 계열의 분자들은 이러한 식물 혹은 미생물의 광합성 반응을 일으키는 부분을 이루는 핵심 분자로서 이 클로로필 분자와 가장 유사한 구조를 가지는 포피린 분자에 대한 연구가 활발히 이루어 지고 있다. 지금까지는 포피린 단일체에 대한 연구가 주로 이루어져 왔지만 포피린 두 개를 직접적으로 연결하여 붙일 경우에는 엑시톤 결합 현상에 의해서 흡수스펙트럼이 가시광선 전 영역에 걸쳐 넓어지게 된다. 이는 분자가 많은 영역의 빛을 흡수하는 유기태양전지의 dye로서 상당히 촉망되는 분자로 예상되므로 이 분자들을 이용하여 유기태양전지를 구성하였다. 포피린 이합체는 포피린의 메조 위치를 연결하여 포피린 단분자끼리 서로 수직하게 연결되어 있고, 베타 위치에 카르복시 그룹을 도입함으로써 TiO₂와 화학적 결합을 통해 TiO₂ 반도체 층에 붙게 된다. 카르복시 그룹을 포피린의 어느 위치에 붙이느냐에 따라서 포피린의 배향과 효율이 달라지게 되므로 본 연구에서는 포피린의 전자밀도가 높다고 알려져 있는 베타 위치에 카르복시 그룹을 연결하였고, 더불어 메달이온이 있는 경우와 없는 경우, 카르복시 그룹의 길이에 변화를 주어 π -공액 길이에 따른 전지효율의 변화를 관찰하였다.

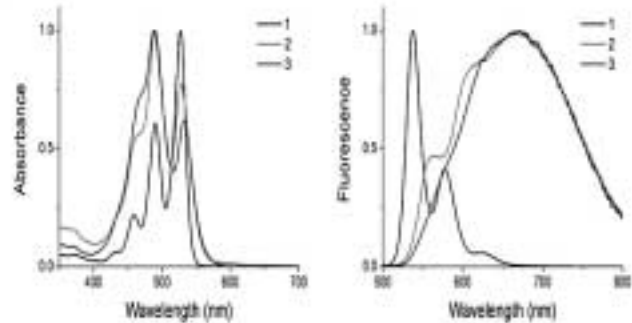
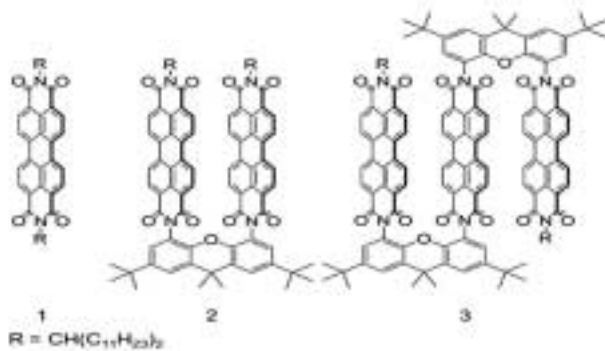


연구결과 이합체 분자 모두 흡수스펙트럼에서 엑시톤 결합 현상에 의해 단일 분자에서는 나타나지 않았던 S₂ band의 분리와 함께 400~500nm까지의 넓은 B-band가 나타남을 보였다. 따라서 빛을 받을 수 있는 영역이 늘어나 흡광 능력이 좋아짐으로써 4b-Zn2를 제외한 이합체에서 전체적으로 단일체보다 더 높은 효율을 보였다. 4b-Zn2분자의 경우는 전자끌개 그룹인 카르복시 그룹이 양쪽으로 4개가 붙어 전자가 효율적으로 TiO₂ 반도체로 넘어가지 못하고 분산됨으로써 매우 낮은 효율을 나타내었다. 2b-FB-Zn분자는 3.6%를 기록하였고 여기에 Zn를 치환시킨 2b-Zn2분자는 3.8%의 조금 더 높은 태양광전지 효율을 나타내었는데, 이것으로 중심이 아연으로 치환된 포피린은 전자를 끌어당겨 TiO₂반도체로 전자를 주입시키는 데에 도움을 준다고 할 수 있다. 그리고 bis-diene (-bd-)을 통한 카르복시 그룹의 길이에 변화를 주어 π -공액 길이에 따른 전지효율의 변화를 관찰하였으나 이에 의한 효과는 크게 나타나지 않았다. 2b-bd-Zn2분자는 필름상태 흡수 스펙트럼의 결과 적은 흡착량을 보였는데, 이는 dye를 흡착시킬 때 사용하는 용매인 에탄올과의 용해도 차이로 생각할 수 있다. 따라서 용해도를 높이기 위해 polyethyleneglycol(PEG)그룹을 2b-bd-Zn2에 도입함으로써 가장 높은 태양광전지 효율인 4.2%를 얻을 수 있었다.

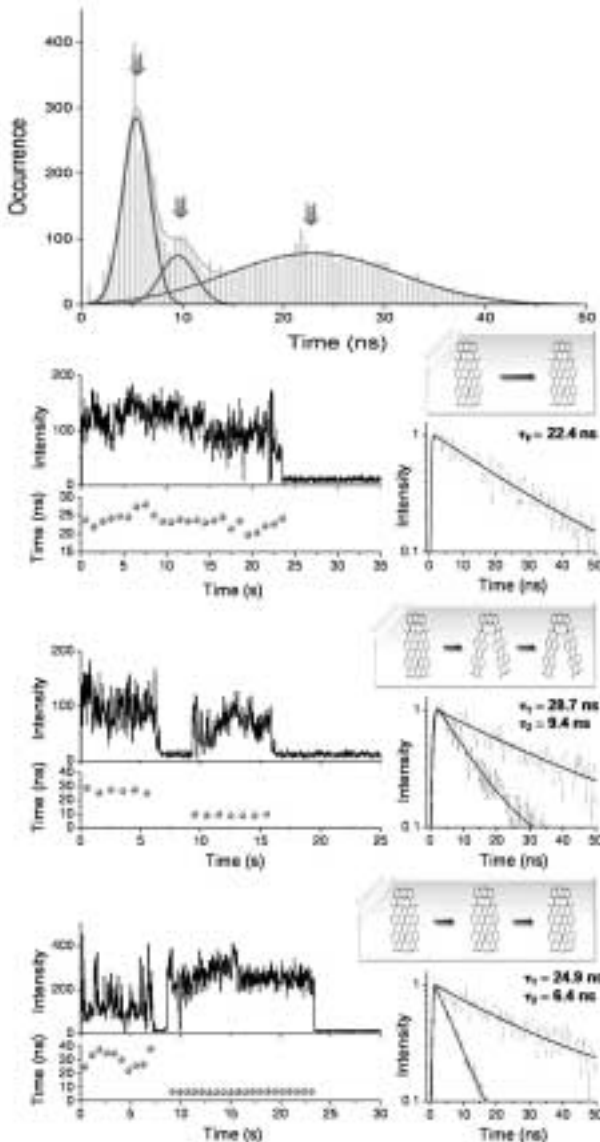


Dye-sensitizer에 diphenyl amine group을 치환기로 결합시켜 좀 더 확장된 π -공액 시스템을 가지게 한 새로운 dye는 더 큰 흡광계수를 가짐으로써 빛을 더 잘 흡수하고, 전자를 TiO₂반도체로 잘 넘어가게 함으로써 효율증가에 영향을 주기 때문에 포피린 분자의 집광 능력을 높일 수 있는 분자를 디자인하는 일환으로 이 전자주개 그룹을 도입하여 유기태양 전지효율을 관찰해 보려고 한다.

Excimer Formation Dynamics of Intramolecular π -stacked Perylenediimides Probed by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy

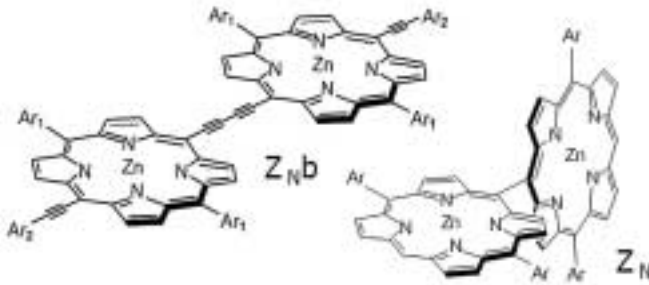


여러 개의 분자가 공유결합으로 배열되어 있는 시스템은 빠르고 효율적인 에너지 혹은 전하 이동 현상을 보인다. 그 중에서 perylenediimide (PDI)는 탄소 방향 고리로 이어진 분자로 양상물 시스템에서 π - π 오비탈의 상호작용을 기대 할 수 있으며 또한 형광 수명이 100%에 가깝고 열이나 빛에 대해 안정하다. 본 실험에서는 PDI 두 분자를 공유결합으로 묶어 그 효과를 극대화 하였다.

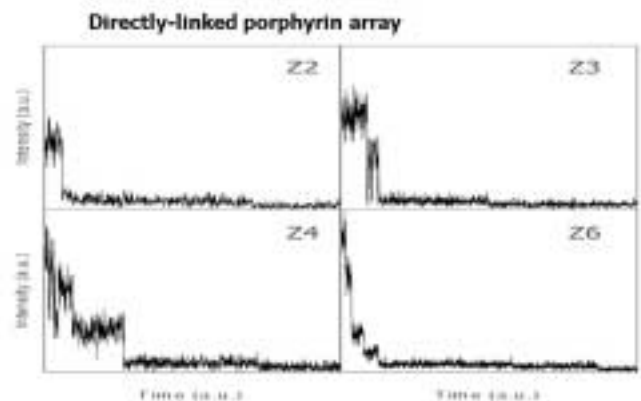
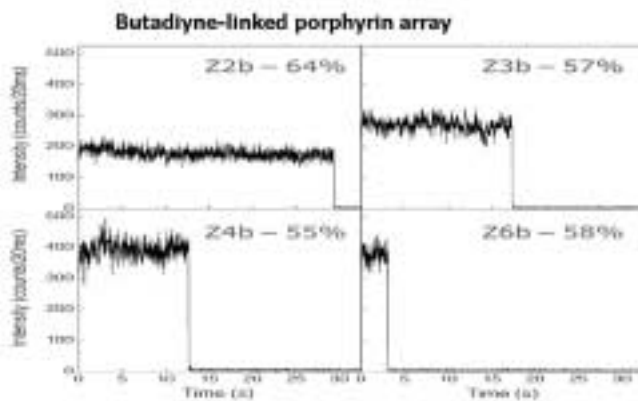


샌드위치 형태의 PDI 분자는 바닥 상태에서 임의의 상호 작용을 하고 있기 때문에 흡수 스펙트럼에서 H-타입 엑시톤의 특징이 보인다. 또한 분자가 여기 되면 매우 짧은 시간에 엑시머 상태로 전이되어 PDI 단량체와는 달리 긴 파장대에서 형광 스펙트럼을 관찰 할 수 있다. 이와 동시에 형광 수명 시간도 4 ns에서 28 ns정도로 길어지며 이것은 일반적인 엑시머의 특징이다. 이 분자에 대해 단분자 분광학 연구 방법으로 개별 분자의 행동 추이에 대해 알아 보았다. 일반적으로 PDI 단량체는 형광 세기 추이 그래프에서 하나의 형광 세기 레벨을 가진다. 마주 본 PDI 이합체의 경우, 단분자 수준에서도 양상물 측정과 마찬가지로 25 ns 정도의 긴 형광 수명 시간을 가지는 것을 볼 수 있다. 그러나 개개의 형광 세기 및 형광 수명 시간 추이를 관찰해보면 시간에 따라 그 값이 달라지는 것을 확인 할 수 있다. 이에 따라 우리는 221개의 PDI 이합체 단분자에 대하여 형광을 측정한 후, 샘플 여기 후 1초 구간별로 광자를 모아 형광 수명 시간을 각각 구해 보았다. 왼쪽 첫 번째 그림에서 볼 수 있듯이 형광 수명 시간 히스토그램은 22.9, 9.6, 5.4 ns를 평균값으로 취하는 세가지 봉우리를 가지고 있다. 첫 번째 봉우리는 강하게 상호작용하고 있는 엑시머 상태에 해당하는 것으로 넓은 분포를 하고 있어 엑시머 상태가 하나로 수렴하지 않는다는 것을 알 수 있다. 아래에 보이는 모든 형광세기 추이 그래프에서 이 상태가 관찰된다. 두 번째 봉우리는 약하게 상호작용 하는 엑시머 상태에 해당하며 이 때에 형광 수명 시간은 이전의 22.9 ns보다 짧다. 세 번째 봉우리는 하나의 PDI 분자가 빛을 내지 못하는 상태로 변한 후 나머지 PDI 분자에서 나오는 형광의 수명시간으로 봉우리가 좁아 이러한 상태는 매우 균일하다고 볼 수 있다. 실제 아래의 형광 세기 추이 그래프에서 강한 상호작용의 엑시머 상태, 약한 상호작용의 엑시머 상태, 단량체 상태의 형광을 확인할 수 있다. 이렇게 PDI 샌드위치 분자는 구조에 따라 두 PDI 유닛의 상호작용 정도가 다르며 이는 형광 수명 시간의 뚜렷한 차이로 나타난다. 이러한 특징을 생물학적 탐침에 적용하여 분자간 거리를 추측할 수 있으며 나노환경에 대하여 예측할 수 있을 것이다.

Fluorescence Dynamics of Butadiyne-Linked Porphyrin Arrays & Chlorophyll Trefoils in the Solid State Studied by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy

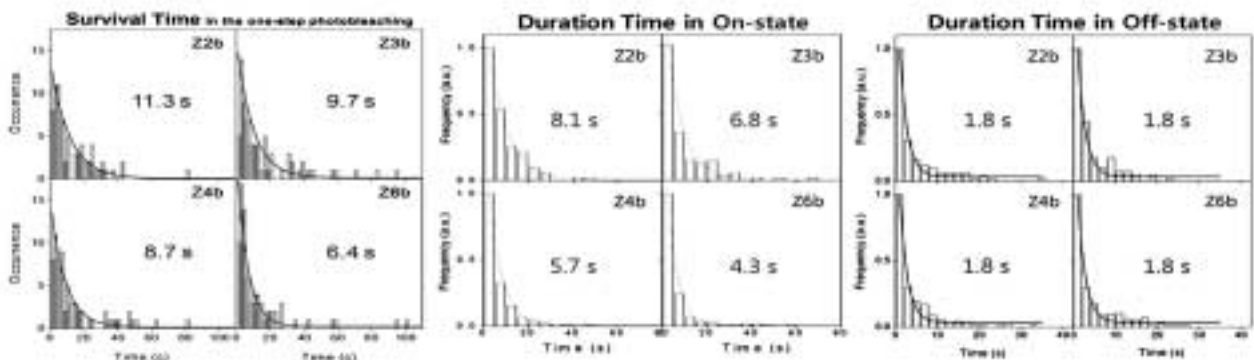


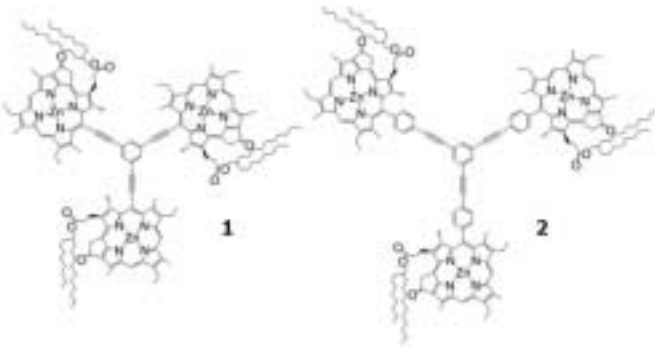
분자간의 상호작용을 증대시켜 빠르고 효율적인 여기 에너지 전달 메커니즘을 일으키기 위해 메조 위치에서 부타다이인으로 연결된 평면구조의 선형 포피린 어레이(Z_Nb)가 합성되었다. 이것은 본 연구실의 이전 연구인, 메조 위치에서 직접 연결된 수직 구조의 선형 포피린 어레이 (Z_N)와 비교되는 시스템으로 평면구조와 두 개의 삼중결합으로 인하여 구성 분자 간에 전자적 상호작용이 강해지며, 이러한 분자 시스템이 고체상태에서 실제적인 분자 소자로서의 응용성을 타진하기 위해 단분자 분광학 연구를 수행하였다.



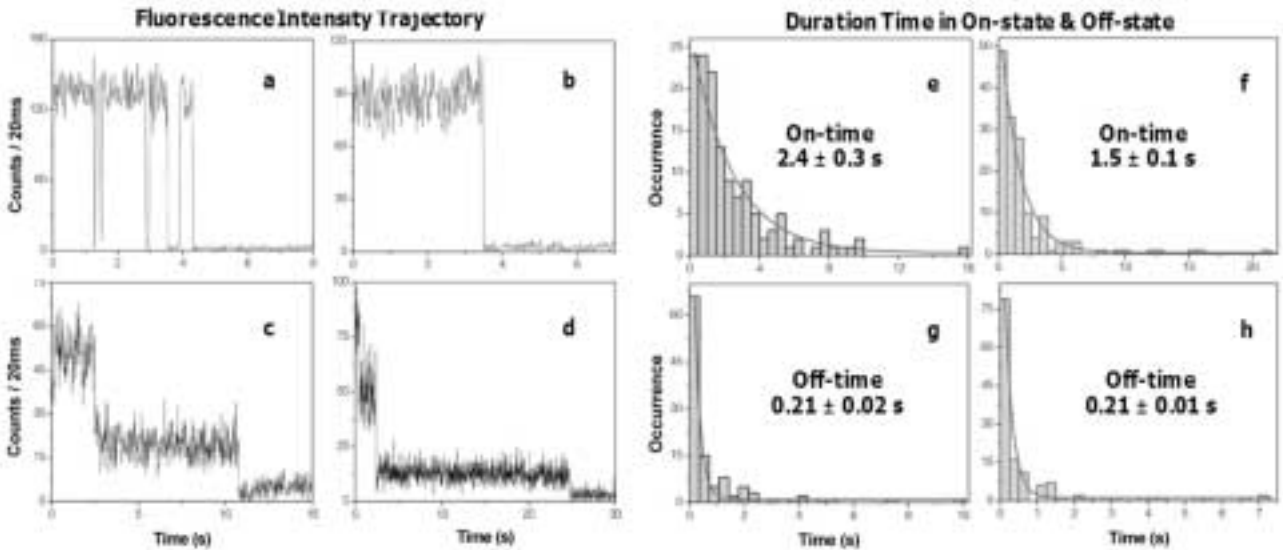
여러 개의 형광체를 가지는 단분자 시스템의 시간에 따른 형광 세기 추이(fluorescence intensity trajectory)들 중에서 **Z2, Z3, Z4, Z6**는 포피린 분자의 개수와 형광세기 레벨의 개수가 일치하는 형광 세기 추이를 나타내는 반면에, **Z2b, Z3b, Z4b, Z6b**는 선형 포피린 어레이를 구성하고 있는 포피린 분자의 개수와 상관없이 대략 50% 이상이 one-step photobleaching을 나타내었다. 이것은 부타다이인으로 연결된 평면구조의 선형 포피린의 어레이가 분자 사이에 있는 두 개의 삼중결합으로 인하여 확장된 파이공액경로를 갖게 되고 그로 인해 분자간의 상호작용이 강해졌음을 반영하는 것이다. 즉, 하나의 포피린이 소광(quenching) 되면 나머지 포피린이 계속 빛을 흡수하고 있어도 포피린 간의 강한 전자적인 상호작용 때문에 소광된 포피린이 소광자리(quenching site)로 작용하여 모든 포피린이 한번에 빛을 잃게 되는 하나의 양자 시스템(one quantum system)으로 작용하는 것이다.

일반적으로 시간에 따른 형광 세기의 추이에서 형광 소멸 시간(survival time)은 형광체의 수에 비례하나, 본 실험에서는 반대로 어레이가 길어질수록 형광 소멸 시간이 감소하였고, 이러한 경향성은 수 초간 빛을 방출하지 않는 off-state가 나타나는 빈도수에서도 나타나, **Z2b, Z3b, Z4b, Z6b**의 형광 세기 추이가 각각 40%, 41%, 48%, 52%의 on-off 거동을 보였다. 또한 이러한 on-off 거동을 나타내는 형광 세기 추이에서, on-state에서의 형광 지속 시간(duration time)도 감소하였다. 이것은 어레이가 길어질수록 구조적인 유연성이 증가하여 비방사 과정(nonradiative process)이 증가하고, 포피린의 수가 많아지면 단분자를 둘러싸고 있는 주변환경에 의해 소광(quenching) 될 수 있는 확률이 증가하기 때문으로 이해 할 수 있다. Off-state에서의 형광 지속 시간(duration time)이 일정한 것은 광유도 전자 전달 과정에 의한 것이 아니기 때문이다.

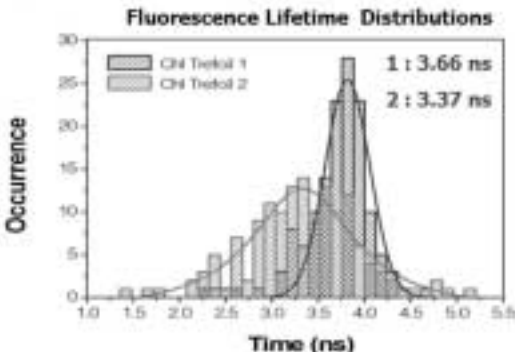




앞서 수행된 연구에서 연결고리에 따라 분자의 특성과 분자간의 상호작용이 달라지는 것을 확인 할 수 있듯이, 클로로필 분자체를 단위로 에티닐(ethynyl)(15.1 Å)과 에티닐-페닐(ethynyl-phenyl)(21.5 Å)그룹으로 각각 연결시킨 클로로필 트레포일(chlorophyll trefoil)분자 **1**과 **2**에서도 비교하고자 했다. 클로로필 사이에 각각 다른 연결고리로 인하여 분자간 상호작용과 물성의 차이를 기대할 수 있으며 이는, 연결고리가 분자에 미치는 영향에 대한 정보를 얻을 수 있는 중요한 연구라 할 수 있다.



왼쪽 4개의 그림에서 a,b는 에티닐로 연결된 **1**, 아래 c,d는 에티닐-페닐로 연결된 **2** 분자의 시간에 따른 형광 세기 추이이다. 그림에서처럼 **1**은 부타다이인 포피린 어레이와 같이 50%가 넘는 one-step photobleaching을 나타내었고, **2**는 약 63%가 stepwise photobleaching을 보였다. 이것은 에티닐 그룹으로 연결된 클로로필 분자들은 모두 같은 평면에 있기 때문에 파이공액경로가 증가하여 뉴타다이인 포피린 어레이와 같이 분자간 전기적 상호작용이 강하게 작용한다는 것을 알려준다. 반면, 에티닐-페닐로 연결된 클로로필 분자들은 페닐과 클로로필이 수직 구조를 가지기 때문에 파이공액경로가 효율적으로 작용하지 못한다. 그로 인해 각각의 클로로필들이 FIT에서 단일형광체의 성격으로 빛을 내다가 photobleaching된다. 그리고 두 개의 분자 모두, off-state가 나타나는 on-off 거동이 나타나는데 그 빈도는 각각 35%, 58%였다. 이러한 빈도의 차이는 결합을 통한 전자 전달에 의한 것으로 **2**의 긴 길이의 연결고리와, 페닐과 클로로필의 수직구조로 인해 구조적인 이질성이 크기 때문에 비방사 과정이 증가하여 나타난 것으로 생각할 수 있다. 단, 그림 a와 같이 off-state에서 원래의 형광세기 레벨로 돌아와 빛을 내는 집단적인 on-off 거동은 결합을 통한것이 아닌, 두 개의 분자 시스템 모두에서 공간을 통한 전자 전달로 인한 것으로 관찰된다. 위의 오른쪽 4개의 그림 e-h는 on-off 거동을 나타내는 형광 세기 추이에서 on-state(e,f)와 off-state(g,h)에서의 형광 지속 시간이다. On-state에서의 형광 지속 시간이 **1**보다 **2**에서 더 짧은데, 이것은 구조적인 이질성으로 인하여 비방사 과정이 증가했기 때문이며, off-state에서의 형광 지속 시간이 일정한 것은, 이것이 공유도 전자 전달 과정에 의한 것이 아님을 말해준다.

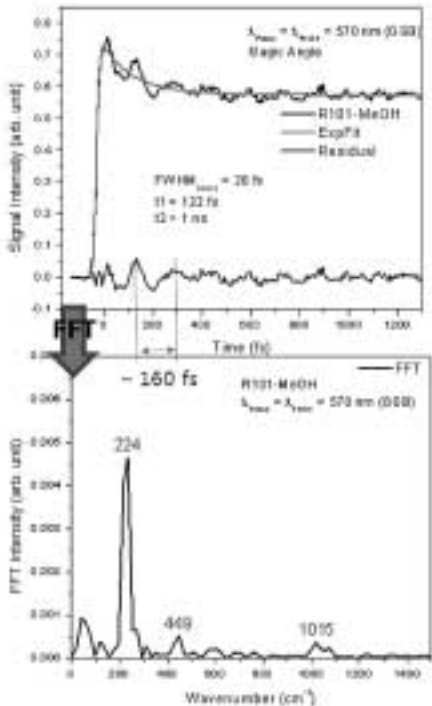
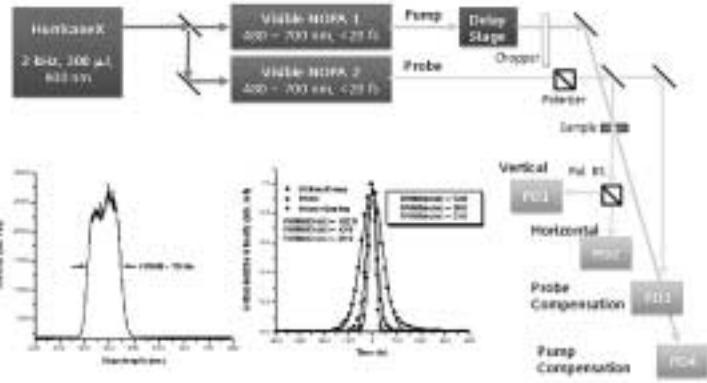


클로로필 트레포일의 여기 상태 동역학을 관찰하기 위하여 시간상관 단일광자 계수를 이용하여 형광 수명 시간을 측정된 결과, **2**이 더 짧은 형광 수명 시간(3.37 ns)을 가지며 넓은 형광 수명 시간 분포를 나타내어 이 분자에서 구조적인 다양성이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 또한 이로부터 **2**는 비방사 과정 경로를 가지고 있음을 알 수 있었다.

이 연구를 통하여 고체 상태에서 분자소자로 응용하기 위해서는 연결고리의 선택이 중요하며, 또한 이에 따라 배열되는 분자들의 구조적 특징을 고려해야 한다는 것을 알 수 있었다.

Femtosecond Vibrational Coherence Spectroscopy using Ultrashort Optical Pulses

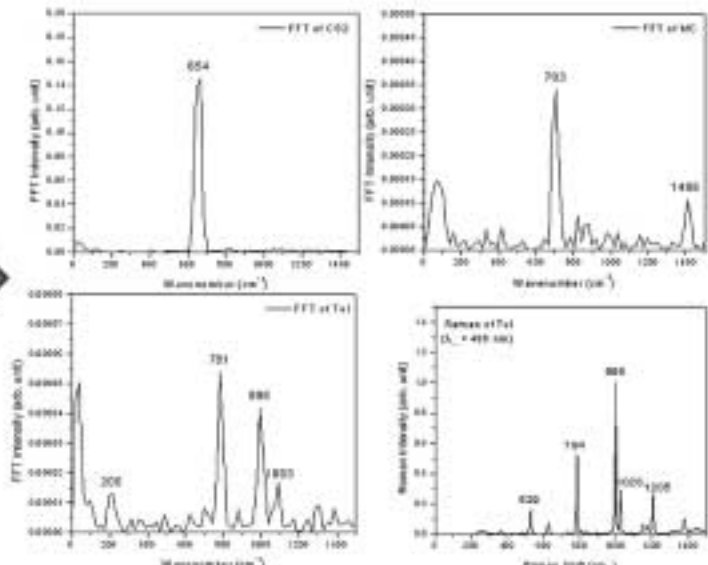
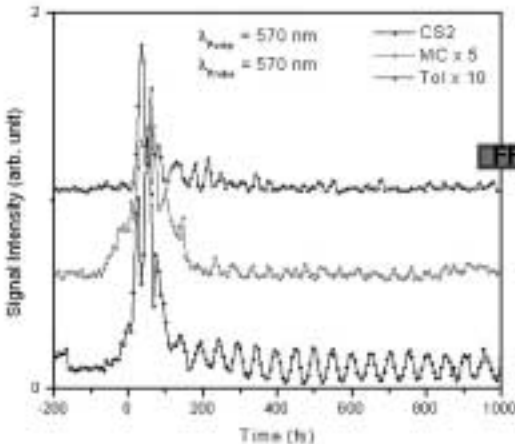
분자의 진동운동은 분자의 구조적인 정보를 담고있기때문에, 아주 빠른 시간동안 일어나는 구조변화는 극초단 진동분광학으로 관측이 가능하다. 펨토초 진동 결맞음 분광학은 극초단 펨토초 펄스를 이용하여 들뜬 상태의 진동결맞음 (vibrational coherence)을 일으켜서 생성된 파동덩치 (wave packet)가 들뜬상태의 퍼텐셜에너지곡선을 따라 움직이면서 발생하는 주기적인 신호 (실시간 분자의 진동수에 의존)를 순간흡수분광법의 지수함수 신호내에서 분리한 후, 푸리에변환을 통해 주파수 스펙트럼을 얻게된다. 시간에 따라 푸리에변환을 하면, 실시간 구조적 변화에 관한 정보를 얻을 수 있다.



시스템의 시간분해능이 증가할 수록 (펄스의 시간폭이 짧을수록), 관측할 수 있는 진동수는 커진다. 따라서 매우 짧은 펨토초 펄스가 필요한데, 본 연구단은 두 non-collinear 광매개증폭기를 이용하여 가시광선영역에서 자유롭게 파장변환이 용이한 25 펨토초 이하의 시간폭을 가지는 순간흡수분광장치를 제작했다. 로다민 염료의 순간흡수 신호를 얻은 결과 여기상태의 존재 비에 따른 지수함수 신호감소와 더불어, 파동덩치 움직임에 의한 160 펨토초의 주기적인 신호가 나타났다. 이를 푸리에 변환하면 약 1000 cm^{-1} 영역까지 몇 개의 밴드가 존재하며 이들은 들뜬 상태의 로다민 분자의 진동 모드에 해당한다.

또한 본 극초단 레이저장비의 큰 순간출력을 이용하면 다양한 비선형효과를 관측할 수 있다. 가시광선 흡수가 없는 투명한 용매인 이황화탄소, 디글로로메탄, 톨루엔에서는 OHD-RIKES (Optical Heterodyne Detection-Raman Induced Ker Effect Spectroscopy) 과정을 통한 주기적 신호가 관측되며 이를 푸리에 변환하면, 바닥전자 상태의 용매의 진동 스펙트럼을 얻을 수 있다. 여기레이저 펄스에 의해 투명한 용매의 복굴절 현상이 일어나고, 또한 바닥상태 진동상태들간 결맞음을 유도하고, 조사펄스가 이를 측정하는 원리이다.

이 두 가지 실험방법을 이용하면, 전자적으로 바닥상태 뿐만 아니라 들뜬상태의 진동스펙트럼을 시간에 따라 얻을 수 있고, 공명라만분광법과 비교하여 피코초보다 빠른 시간에서 들뜬 상태의 구조적 변화를 관측할 수 있을 것이다. 현재 시간 분해능과 주파수분해능을 증가시켜 다양한 모피런 시스템에 적용을 하고 있는 중이다.



연구단 구성

연구단장



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

연구지원인력



Secretary Do Young Han
wcu-nanobio@yonsei.ac.kr

연구원



Post Doctor Shanmugam Easwaramoorthi
moorthi@yonsei.ac.kr



Post Doctor Sung Cho
supersaint@yonsei.ac.kr



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



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



Researcher Jae-Yoon Shin
jyooni23@yonsei.ac.kr



Ph. D. Candidate Jaesung Yang
ip8315@yonsei.ac.kr



Ph.D Candidate Hyejin Yoo
yoohaejin@yonsei.ac.kr



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



Master Candidate Jae Seok Lee
ljs82@yonsei.ac.kr



Master Candidate Areum Lee
01198976472 @yonsei.ac.kr



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



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



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



Master Candidate Sun Woo Park
sweeney516@yonsei.ac.kr



Master Candidate Dae Sub Hwang
hds5781@yonsei.ac.kr



Master Candidate Joo Young Sung
sung85@yonsei.ac.kr

연구원 동정

윤진석 연구원은 박사 후 연구 과정을 마치고 2009년 7월에 University of Michigan의 Theodore Goodson III 교수 연구실에서 새롭게 박사 후 연구 과정을 수행중이다. 박종강 연구원은 2009년 7월 석사 후 연구과정을 마치고 Duke University의 Michael J. Therien 교수 연구실에서 박사 과정을 수행하고 있다.

석사 과정인 신재윤 연구원은 2009년 2월 23일 석사학위를 취득하였고 본 연구단에서 석사 후 연구원으로 활동중이다. 석사과정 연구원인 이해련은 2009년 8월 석사학위를 취득한 후 동진 세미나에 취직하여 석사 연구 주제인 인공 광합성 소자 제작을 계속하여 연구하는 중이다.

석사 과정으로 2009년 3월에 입학한 박선우와 황대섭은 각각 염료감응 태양전지를 위한 포피린 단일체, 이합체 염료의 광전기화학 특성의 연구, 여러가지 TiO₂ morphology를 통한 염료감응 태양전지에 대한 연구를 진행중이다. 성주영은 2009년 9월부터 석사과정으로 본 연구실에 합류하여 perylene bisimide aggregates의 광물성을 연구하고 있다.

박종강, 양재성 연구원은 2008년 2학기 자연 기초 과학분야에서 각각 대학원생 우수논문상, 장려상을 수상하였다.

석박사 통합과정인 임종민 연구원은 2009년 1월 19일부터 21일까지 열렸던 The University of Tokyo - Yonsei University Global COE Joint Symposium에서 우수 포스터상을 수상하였다.

박사과정인 윤민철 연구원은 2009년 7월 2일부터 4일까지 부산에서 열렸던 대한화학회 물리화학 분과회 하계 심포지움에서 우수 구두 발표상을 수상하였다.

학부생 홍이슬, 정현우는 2008년 겨울방학 기간동안, 학부생 오현규, 최예린은 2009년 여름방학 기간동안 연구실험을 수행하였다.

연구실 활동

본 연구실은 동계 워크샵 (2009년 2월 25~27일)과 하계 워크샵 (2009년 8월 28~29일)을 실시하였다. 전 연구원이 참석한 본 행사를 통해 반기별 연구 성과 보고와 미래 연구방향 및 개선점에 대한 토론과 더불어 연구실의 연구방향, 애로사항 및 개선점에 대한 대화의 장을 열 수 있었다.

본 연구실은 2009년 5월 30일 교수님과 졸업생, 재학생이 한자리에 모여 '제 3회 기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실 홈커밍데이'를 개최하였다. 이 행사에는 본 연구실의 지도교수님이신 김동호 교수님, 고려대학교 조대원 교수님, 서울대학교 정대홍 교수님, 경희대학교 송재규 교수님, 기초과학연구소 하정현 박사님, 삼성전자 박미라 박사님, 삼성코닝 정밀유리 신현중 선배님, 장성문 선배님 등 본 연구실을 거쳐간 많은 선배님들과 현 연구실 구성원들이 동참하여 행사의 취지를 빛내 주었다. 올해로 3회를 맞는 이 행사는 사제지간의 정과 선 후배간의 우정을 돈독히 쌓을 수 있는 좋은 기념일로 자리잡았다.

2009년 7월 14일에는 본 연구실과 공동연구를 진행하고 있는 교토대학교 화학과 Atsuhiko Osuka 교수님이 방문하여 앞으로의 연구 방향에 대한 토의의 시간을 가졌다.

국내·외 연구논문 발표 (2008. 9.-2009. 9.)

1. 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 **2008**, *14*, 8279-8289.
2. 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 (1.1.1.1.1.1)”

Journal of the American Chemical Society **2008**, *30*, 13568-13579.

3. 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 **2008**, *112*, 16691-16699.

4. Atanu Jana, So Young Jang, Jae-Yoon Shin, Arijit Kumar De, Debabrata Goswami, Dongho Kim, Parimal K. Bharadwaj

“Attachment of Different Donor Groups to a Cryptand for Modulation of Two-Photon Absorption Cross-Section”

Chemistry-A European Journal **2008**, *14*, 10628-10638.

5. Shohei Saito, Jae-Yoon Shin, Jong Min Lim, Kil Suk Kim, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka

“Protonation-Triggered Conformational Changes to Möbius Aromatic [32] Heptaphyrins(1.1.1.1.1.1)”

Angewandte Chemie International Edition **2008**, *47*, 9657-9660.

6. Taro Koide, Gengo Kashiwazaki, Masaaki Suzuki, Ko Furukawa, Min-Chul Yoon, Sung Cho, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka

“A Stable Radical Species from Facile Oxygenation of meso- Free 5,10,20,25-Tetrakis(pentafluorophenyl)-Substituted [26] Hexaphyrin(1.1.1.1.1.1)”

Angewandte Chemie International Edition **2008**, *47*, 9661-9665.

7. Jong Min Lim, Zin Seok Yoon, Jae-Yoon Shin, Kil Suk Kim, Min-Chul Yoon, Dongho Kim

“The Photophysical Properties of Expanded Porphyrins: Relationships between Aromaticity, Molecular Geometry and Non-Linear Optical Properties”

Chemical Communications **2009**, 261-273.

8. Eiji Tsurumaki, Yasuhide Inokuma, Jong Min Lim, Shanmugam Easwaramoorthi, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka

“Peripheral Hexabromination, Hexaphenylation, and Hexaethynylation of meso-Aryl-Substituted Subporphyrins”

Chemistry-A European Journal **2009**, *15*, 237-247.

9. Hyejin Yoo, Jaesung Yang, Yasuyuki Nakamura, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim

“Fluorescence Dynamics of Directly meso-meso Linked Porphyrin Rings Probed by Single Molecule Spectroscopy”

Journal of the American Chemical Society **2009**, *131*, 1488-1494.

10. Jaesung Yang, Dongho Kim

“Single Molecule Spectroscopic Investigation on Various Multiporphyrin Systems as Molecular Photonic Devices”

Journal of Materials Chemistry **2009**, *19*, 1057-1062.

11. Aiko Kira, Tomokazu Umeyama, Yoshihiro Matano, Kaname Yoshida, Seiji Isoda, Jong Kang Park, Dongho Kim, Hiroshi Imahori

“Supramolecular Donor-Acceptor Heterojunctions by Vectorial Stepwise Assembly of Porphyrins and Coordination-Bonded Fullerene Arrays for Photocurrent Generation”

Journal of the American Chemical Society **2009**, *131*, 3198-3200.

12. Kil Suk Kim, Zin Seok Yoon, Annie Butler Ricks, Jae-Yoon Shin, Shigeki Mori, Jeyaraman Sankar, Shohei Saito, Young Mee Jung, Michael R. Wasielewski, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim

“Temperature-Dependent Conformational Change of meso-Hexakis(pentafluorophenyl) [28]”

- Hexaphyrins(1.1.1.1.1.1) into Möbius Structures”**
Journal of Physical Chemistry A **2009**, *113*, 4498-4506.
13. Zin Seok Yoon, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
“Möbius Aromaticity and Antiaromaticity in Expanded Porphyrins”
Nature Chemistry **2009**, *1*, 113-122.
14. Jae-Yoon Shin, Jong Min Lim, Zin Seok Yoon, Kil Suk Kim, Min-Chul Yoon, Satoru Hiroto, Hiroshi Shinokubo, Soji Shimizu, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
“Conformational Changes of meso-Aryl Substituted Expanded Porphyrins upon Protonation: Effects on Photophysical Properties and Aromaticity”
Journal of Physical Chemistry B **2009**, *113*, 5794-5802.
15. Jaesung Yang, Hyejin Yoo, Naoki Aratani, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
“Determination of the Superradiance Coherence Length of Directly Linked Linear Porphyrin Arrays at the Single-Molecule Level”
Angewandte Chemie International Edition **2009**, *48*, 4323-4327.
16. Min-Chul Yoon, Sung Cho, Masaaki Suzuki, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
“Aromatic versus Antiaromatic Effect on Photophysical Properties of Conformationally Locked trans-Vinylene Bridged Hexaphyrins”
Journal of the American Chemical Society **2009**, *131*, 7360-7367.
17. Sumito Tokuji, Jae-Yoon Shin, Kil Suk Kim, Jong Min Lim, Katsuyuki Youfu, Shohei Saito, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
“Facile Formation of a Benzopyrane-Fused [28] Hexaphyrin That Exhibits Distinct Möbius Aromaticity”
Journal of the American Chemical Society **2009**, *131*, 7240-7241.
18. Sung Cho, Jong Min Lim, Satoru Hiroto, Pyosang Kim, Dongho Kim, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka
“Unusual Interchromophoric Interactions in β , β' Directly and Doubly Linked Corrole Dimers : Prohibited Electronic Communication and Abnormal Singlet Ground States”
Journal of the American Chemical Society **2009**, *131*, 6412-6420.
19. Harapriya Rath, Naoki Aratani, Jong Min Lim, Jae Seok Lee, Dongho Kim, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka
“Bis-rhodium Hexaphyrins : Metalation of [28] Hexaphyrin and a Smooth Hückel Aromatic-Antiaromatic Interconversion”
Chemical Communications **2009**, 3762-3764.
20. Tom Vosch, Dongho Kim, Eduard Fron, Jun-ichi Hotta, Ania Deres, Hiroshi Uji-i, Abdenacer Idrissi, Jaesung Yang, Larissa Puhl, Andreas Haeuseler, Frans C. De Schryver, Michel Sliwa, Klaus Müllen, Johan Hofkens
“Synthesis, Ensemble, and Single Molecule Characterization of a Diphenyl-Acetylene Linked Peryleneimide Trimer”
Journal of Physical Chemistry C **2009**, *113*, 11773-11782.
21. Toshiaki Ikeda, Naoki Aratani, Shanmugam Easwaramoorthi, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
“Meso- β , Doubly Linked Zn(II) Porphyrin Trimers : Distinct anti-versus-syn Effects on Their Photophysical Properties”
Organic Letters **2009**, *11*, 3080-3083.
22. Satomi Nakazono, Yusuke Imazaki, Hyejin Yoo, Jaesung Yang, Takahiro Sasamori, Norihiro Tokitoh, Tassel Cédric, Dongho Kim, Hiroshi Kageyama, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka
“Regioselective Ru-Catalyzed Direct 2,5,8,11-Alkylation of Perylene Bisimides”
Chemistry-A European Journal **2009**, *15*, 7530-7533.

23. Mitsunori Inoue, Kil Suk Kim, Masaaki Suzuki, Jong Min Lim, Jae-Yoon Shin, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
“Thermal Fusion Reactions of meso-(3-Thienyl) Groups in [26] Hexaphyrins to Produce Möbius Aromatic Molecules”
Angewandte Chemie International Edition **2009**, *48*, 6687-6690.
24. Naoki Aratani, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
“ π -Conjugation Enlargement Toward the Creation of Multi-Porphyrinic Systems with Large Two-Photon Absorption Properties”
Chemistry an Asian Journal **2009**, *4*, 1172-1182.
25. Shanmugam Easwaramoorthi, Jae-Yoon Shin, Sung Cho, Pyosang Kim, Yasuhide Inokuma, Eiji Tsurumaki, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim
“Versatile Photophysical Properties of meso-Aryl-Substituted Subporphyrins : Dipolar and Octupolar Charge-Transfer Interaction”
Chemistry-A European Journal **2009**, *in press*.
26. Min-Chul Yoon, Sung Cho, Pyosang Kim, Takaaki Hori, Naoki Aratani, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim
“Structural Dependence on Excitation Energy Migration Processes in Artificial Light Harvesting Cyclic Zn(II) Porphyrin Arrays”
Journal of Physical Chemistry B **2009**, *in press*.
27. Naoki Aratani, Dongho Kim, Atsuhiko Osuka
“Discrete Cyclic Porphyrin Arrays as Artificial Light-Harvesting Antenna”
Accounts of Chemical Research **2009**, *in press*.
28. Chunxing She, Shanmugam Easwaramoorthi, Pyosang Kim, Satoru Hiroto, Ichiro Hisaki, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim, Joseph T. Hupp
“Excess Polarizability Reveals Exciton Localization /Delocalization Controlled by Linking Positions on Porphyrin Rings in Butadiyne-Bridged Porphyrin Dimers”
Journal of Physical Chemistry **2009**, *submitted*.
29. Atanu Jana, Jong Min Lim, Sun Woo Park, Dongho Kim, Parimal K. Bharadwaj
“A Comparative Study of Third Order Optical Nonlinearity of Symmetrical Dipolar Chromogenic Probes and Their Enhancement by Different Metal Ions”
Journal of Physical Chemistry **2009**, *submitted*.
30. Jong Kang Park, Jinping Chen, Hye Ryun Lee, Sun Woo Park, Hiroshi Shinokubo, Atsuhiko Osuka, Dongho Kim
“Doubly β -functionalized meso-meso Directly Linked Porphyrin Dimer Sensitizers for Photovoltaics”
Journal of Physical Chemistry **2009**, *submitted*.
31. Jae Seok Lee, Jong Min Lim, Motoki Toganoh, Hiroyuki Furuta, Dongho Kim
“Comparative Spectroscopic Studies on Porphyrin Derivatives: Electronic Perturbation of N-confused and N-fused Porphyrins”
Chemical Communications **2009**, *submitted*.

세미나 개최

2008.10.13

Prof. Karl Kadish (University of Houston)

“Electrochemistry and Chemistry of Porphyrins in Nonaqueous Media”.

2008.12.8

Prof. Johan Hofkens (K. U. Leuven, Belgium)

“Single Molecule Spectroscopy: A Versatile Tool to Investigate Dynamics in Condensed Systems”.

2009.1.6

송 남웅 박사 (한국표준과학연구원)

“Single Molecule Spectroscopic Investigation of Biomolecules”.

2009. 1. 23

Prof. Takashi Matsuo (Osaka University)

“Porphycene Chemistry in Protein Matrices and Preparation of Non-aromatic Porphycene Ligand”.

2009. 3. 26

홍 성철 교수 (서울대학교)

“Single-Molecule Biophysics”.

2009. 5. 21

윤 태영 교수 (KAIST)

“Single-vesicle analysis on the molecular mechanism of neurotransmitter release”.

2009. 6. 11

박 성남 교수 (고려대학교)

“Ultrafast Two-Dimensional Infrared Spectroscopy: Hydrogen-Bond Structural Dynamics of Water in Aqueous Ionic Solutions”.

2009. 6. 15 특별 Workshop

조 민행 교수 (고려대학교)

“Vibrational Spectroscopy of Chiral molecules in motion”.

김 상규 교수 (KAIST)

“Photodissociation Dynamics in the Vicinity of the conical intersection”.

2009. 9. 3

Prof. Jonathan L. Sessler (The University of Texas in Austin)

“Oligopyrrole Receptors for Potentially Hazardous Materials”.

국내 · 외 학술회의 발표

국제 학술회의 초청 강연

Kim Dongho “Single Molecule Spectroscopic Investigation on Energy Migration Processes of Various

Porphyrin Arrays” The 3rd BK21 International Symposium on Materials Chemistry, October 19-20, 2008, Busan, Korea.

Kim Dongho “Single Molecule Spectroscopic Investigation on Energy Migration Processes of Various Porphyrin Arrays” NanoBio-Seoul 2008, October 29~30, 2008, Yonsei University, Seoul, Korea.

Kim Dongho “Single Molecule Spectroscopic Investigation on Energy Migration Processes of Various Porphyrin Arrays”, The 5th Asian Photochemistry Conference, November 1-4, 2008, Beijing, China.

Kim Dongho “Functionalities of Various Molecular Photonic Devices Based on Porphyrin Arrays”, WINP Tech 2008 (Workshop on Information, Nano and Photonics Technology 2008) Nov. 27-28, 2008, Kobe University Centennial Hall and Takikawa Memorial Hall, Kobe University, Kobe, Japan.

Kim Dongho “Möbius Aromaticity”, Invited Seminar, November 26, 2008, Department of Chemistry, Kobe University, Kobe, Japan.

Kim Dongho “Single Molecule Spectroscopic Investigation on Various Porphyrin Arrays”, Invited Seminar, November 29, 2008, Department of Chemistry, Kyoto University, Kyoto, Japan.

Kim Dongho “Single Molecule Spectroscopic Investigation on Energy Migration Processes of Various Porphyrin Arrays”, U-Tokyo/Yonsei U GCOE Joint Symposium, January 19-21, 2009, The University of Tokyo, Tokyo, Japan.

Kim Dongho “Möbius Aromaticity”, Invited Seminar, January 21, 2008, Department of Chemistry, Tokyo Metropolitan University, Tokyo, Japan.

Kim Dongho “Functionalities of Various Molecular Photonic Devices Based on Porphyrin Arrays”, The First South Korea/China Changchun “5+5” Supramolecular Symposium, January 15-18, 2009, Jilin Unievrsity,

Changchun, China.

Kim Dongho "Excitation Energy Delocalization Processes of Various Porphyrin Arrays Probed by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy", 2009 Gordon Conference on Photochemistry, July 5-10, 2009, Bryant University, Smithfield, USA.

Kim Dongho "Single Molecule Spectroscopic Investigation on the Role of Electronic Couplings in Photophysical Properties of Various Porphyrin Arrays", XXIV International Conference on Photochemistry (ICP2009), July 19-24, 2009, Beatriz Hotel, Toledo, Spain.

Kim Dongho "Ultrafast Excitation Energy Migration Processes in Various Porphyrin Arrays", FEMTO IX, August 8-13, Peking University, Beijing, China.

Kim Dongho "Möbius Aromaticity", Lectures of World's Eminent Scientists and Engineers, September 18-22, Ajou University, Suwon, Korea.

Kim Dongho " π -Electron Conjugation in Various Types of Porphyrin Derivatives", The 2009 Global COE International Symposium for Future Molecular Systems, September 30, Kyushu University, Fukuoka, Japan.

국내 초청 강연

Kim Dongho "Möbius Aromaticity", 제 3회 이익춘 교수 기념 심포지움, October 28, 2008, 인하대학교 화학과.

Kim Dongho "Möbius Aromaticity", November 19 2008, 숙명여자대학교 화학과.

Kim Dongho "Möbius Aromaticity", KAIST 화학과 대학원 초청 세미나, April 8, 2009, KAIST.

Kim Dongho "영어논문 작성법", April 27-28, 2009, 경희대학교 대학원 학술단체협의회.

Kim Dongho "Functionalities of Molecular Photonic Devices Based on Various Porphyrin Array", 광주 과기원 정보통신공학부 Colloquim, May 14, 2009, 광주 과기원.

Kim Dongho "출연연구기관의 연구원이란", June 22, 2009, 한국표준과학연구원.

Kim Dongho "Oral Presentation의 방법과 실제", August 17, 2009, 서강대학교 대학원.

Kim Dongho "Scientific Writing and Presentation", August 19, 2009, 한국표준과학연구원.

국제학술회의 발표

1. 2008년 9월 25일부터 28일까지 제주도에서 열린 2008년 Korea-Japan Symposium on Frontier Photoscience에서 2건의 구두 발표와 8건의 포스터 발표를 하였다.

구두발표

Cho Sung "Effects of Structural Restriction and Interchromophoric Interaction on Photophysical properties of Directly-linked Corrole Dimers".

Yoon Zin Seok "Nonlinear Optical Properties and Quantitative Aromaticity in Expanded Porphyrins: Spectroscopic Properties of Antiaromatics".

포스터

Shanmugam Easwaramoorthi "meso-oligo(1,4-phenyleneethynylene) substituted subporphyrins - Effect of conjugation length of the substituent on one- and two- Photon absorption properties".

Yoon Min-Chul "Photophysical properties of Spectacles-like [26] and [28] hexaphyrins: Relationship Between Aromaticity and Electronic structure".

Kim Kil Suk "Temperature Dependent Molecular Locking of meso-Hexakis (pentafluorophenyl) [28]

Hexaphyrins (1. 1. 1. 1. 1) into Möbius Structures”.

Park Jong Kang “Electrochemical Properties of Doubly (- Functionalized Porphyrin Sensitizers for Dye-sensitized Nanocrystalline- TiO₂ Solar Cells”.

Yang Jaesung “Sequential Photobleaching Mechanism and Radiative Coherence Length of meso-meso Directly Linked Porphyrin Arrays Probed by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy”.

Lim Jong Min “The Distortion Control of Expanded Porphyrin by Protonation - The Möbius Aromaticity of Protonated [36], [38] Octaphyrin and [32] Heptaphyrin”.

Yoo Hyejin “Probing the Exciton Delocalization of Directly meso-meso Linked Porphyrin Rings by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy”.

Shin Jae-Yoon “Aromaticity Retrieval of [30] Heptaphyrin(1. 1. 1. 1. 1. 0) upon Protonation with Trifluoroacetic Acid”.

2. 2009년 1월 19일부터 21일까지 일본 Tokyo의 The University of Tokyo에서 열린 U-Tokyo/Yonsei U GCOE Joint Symposium에서 2건의 포스터 발표를 하였다.

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

Yoo Hyejin “Fluorescence Dynamics of Directly meso-meso Linked Porphyrin Rings Probed by Single Molecule Spectroscopy”.

3. 2009년 7월 19일에서 24일까지 스페인 Toledo에서 열린 XXIV International Conference on Photochemistry (ICP2009)에서 2건의 포스터 발표를 하였다.

Kim Kil Suk “Temperature Dependent Conformational

Change of meso-Hexakis (Pentafluorophenyl) [28]Hexaphyrins(1.1.1.1.1) into Möbius Structures”.

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

4. 2009년 8월 8일에서 13일까지 중국 Peking University에서 열린 FEMTO IX에서 6건의 포스터 발표를 하였다.

Yoon Min-Chul “Direct Comparison of Photophysical Properties Depending on Molecular Aromaticity in Expanded Porphyrins: Relationship among Aromaticity, Electronic Structure and Energy Relaxation Dynamics”

Yoon Min-Chul “Exciton Coupling Dynamics and Ultrafast Excitation Energy Migration Processes in Cyclic Zn(II)Porphyrin Arrays Designed for Artificial Light Harvesting Antenna Systems”

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

Lim Jong Min “Temperature Dependent Molecular change of meso-Hexakis(pentafluorophenyl) [28] Hexaphyrins (1. 1. 1. 1. 1) into Möbius Structures”.

Kim Pyosang “Excitation Energy Transfer Processes in Square-type Self-assembled Porphyrin Arrays”

Kim PyoSang “Exciton Coupling Dynamics and Excitation Energy Migration Processes in Hexameric Cyclic Porphyrin Arrays”

5. 2009년 8월 23일에서 25일까지 연세대학교에서 열린 ‘The 2nd Yonsei Univ. BK21 & Kyushu Univ. Global COE Joint Symposium on ‘Frontier Molecular System’에서 2건의 구두 발표와 6건의 포스터 발표를 하였다.

구두발표

Lim Jong Min "The Möbius Aromaticity of Protonated [36]Octaphyrin and [32]Heptaphyrin"

Yoo Hyejin "Single Molecule Spectroscopic Investigation of Excimer Formation Dynamics in Intramolecular π -Stacked Perylenediimide"

포스터

Kim Kil Suk "Temperature Dependent Molecular change of meso-Hexakis(pentafluorophenyl) [28]Hexaphyrins (1. 1. 1. 1. 1) into Möbius Structures"

Yoon Min Chul "Direct Comparison of Photophysical Properties Depending on Molecular Aromaticity in Expanded Porphyrins: Relationship among Aromaticity, Electronic Structure and Energy Relaxation Dynamics"

Yang Jae Sung "Determination of the superradiance coherence length of directly linked linear porphyrin arrays at the single-molecule level"

Lee Jae Seok "Comparative Spectroscopic Studies on Porphyrin Derivatives : Electronic Perturbation of N-confused and N-fused Porphyrins"

Kim Pyosang "Excitation Energy Transfer Processes in Square-type Self-assembled Porphyrin Arrays"

Lee Areum "Comparative Photophysical Properties of Coplanar and Orthogonal Shaped Porphyrin Arrays by using Single Molecule Spectroscopy"

6. 2009년 9월 15일부터 18일까지 독일 베를린에서 열린 15th International Workshop on "Single Molecule Spectroscopy and Ultrasensitive Analysis in the Life Sciences"에서 2건의 포스터를 발표하였다.

Yang Jaesung "Determination of the Superradiance Coherence Length of Directly Linked Linear Porphyrin Arrays at the Single-Molecule Level".

Yoo Hyejin "Excimer Formation Dynamics Probed by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy in Intramolecular π -Stacked Perylenediimides".

국내 학술회의 발표

1. 2009년 4월 16일에서 17일까지 서울 코엑스에서 열린 제 103회 대한화학회에서 6건의 포스터 발표를 하였다.

Kim Kil Suk "Möbius Aromaticity in Various [28] Hexaphyrins"

Yang Jaesung "Determination of the Superradiance Coherence Length of Directly Linked Linear Porphyrin Arrays at the Single-Molecule Level"

Lee Hye Ryun "Doubly β -functionalized Porphyrin Sensitizers for Photoelectrochemical Properties of Dye-sensitized Solar Cells"

Lee Jae Seok "Comparative Spectroscopic Studies on Porphyrin Derivatives: Electronic Perturbation of N-confused and N-fused Porphyrins"

Lee Areum "Comparative Photophysical Study of Ethyne-bridged and Directly Linked Porphyrin Arrays by Using Single Molecule Fluorescence Spectroscopy"

Kim Pyosang "Excitation Energy Transfer Processes in Square-type Self-assembled Porphyrin Arrays"

2. 2009년 5월 7일에서 9일까지 제주대학교 연수원에서 열린 제8회 첨단 레이저 및 레이저 응용 워크샵에서 4건의 포스터 발표를 하였다.

Kim Pyosang "Excitation Energy Transfer Processes in Square-type Self-assembled Porphyrin Arrays"

Kim Pyosang "Determination of the superradiance coherence length of directly linked linear porphyrin arrays at the

single-molecule level”

Lee Ji-Eun “Fluorescence Dynamics of Directly Meso-Meso Linked Porphyrin Rings Probed by Single Molecule Spectroscopy”

Lee Ji-Eun “Comparative Photophysical Study of Butadiyne-Linked and Directly-Linked Porphyrin Arrays by Using Single Molecule Fluorescence Spectroscopy”

3. 2009년 7월 2일에서 4일까지 부산 해운대 그랜드 호텔에서 열린 2009년 대한화학회 물리화학분과회 하계 심포지움에서 1건의 구두 발표와 7건의 포스터 발표를 하였다.

구두발표

Yoon Min-Chul “Direct Comparison of Photophysical Properties Depending on Molecular Aromaticity in Expanded Porphyrins: Relationship among Aromaticity, Electronic Structure and Energy Relaxation Dynamics”

포스터

Shin Jae-Yoon “Photophysical Properties of Benzopyrane-Fused [28]Hexaphyrin: A New Type of Möbius Aromatic Expanded Porphyrin”

Yoo Hyejin “Probing Fluorescence Dynamics of Directly Linked Cyclic Porphyrin by Single Molecule Fluorescence Spectroscopy”

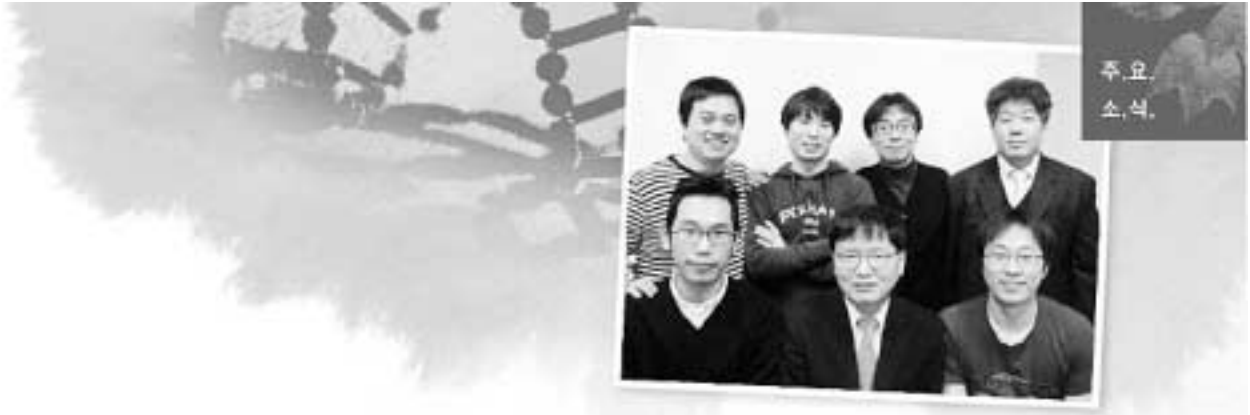
Lim Jong Min “The Möbius Aromaticity of Protonated [36]Octaphyrin and [32]Heptaphyrin”

Lee Jae Seok “Comparative Spectroscopic Studies on Porphyrin Derivatives: Electronic Perturbation of N-confused and N-fused Porphyrins”

Lee Areum “Comparative Photophysical Property of Coplanar and Orthogonal Shaped Porphyrin Arrays by using Single Molecule Spectroscopy”

Kim Pyosang “Excitation Energy Transfer Processes in Square-type Self-assembled Porphyrin Arrays”

Park Sun Woo “Doubly β -functionalized meso-meso Directly Linked Porphyrin Dimer Sensitizers for Photovoltaics”



김동호 교수팀 연구성과 줄줄이 표지논문 선정

▲ 연세대 김동호교수의 연구팀이 2009년 1월 21일자 '표지논문'으로 선정됐다. 김동호 교수 연구팀의 연구성과가 유수의 해외 학술지에 연달아 표지 논문으로 선정되어 학계의 주목을 끌고 있다.

'Chemical Communication' 지 표지논문
'Journal of Materials Chemistry' 지 하이라이트·표지논문

2009년의 시작과 함께 화학과 김동호 교수 연구팀의 우수 연구결과가 유수의 해외 학술지에 연달아 표지 논문으로 선정되어 학계의 주목을 끌고 있다. 확장 포터린(Expanded Porphyrin) 분자들의 분광학적 성질과 방향성에 대한 연구결과를 집약한 초청 '총선 논문'이 영국 화학회를 대표하는 논문인 '케미컬 커뮤니케이션 (Chemical Communication)' 지의 2009년 1월 21일자 '표지논문'으로 선정됐다.



연대 화학과 김동호 교수, 뫼비우스 띠 형태의 분자로 '네이처 케미스트리' 지 초청 해설 논문 게재



연세대학교 화학과의 기능성 파이전자 시스템 분광학 연구팀이 알면과 빛면이 하나로 된 뫼비우스 띠 형태의 분자에 대한 연구 결과를 세계 저명 학술지인 '네이처 케미스트리(Nature Chemistry)'에 초청 해설 논문으로 게재했다.



FPIES



기능성 파이전자 시스템 분광학 연구실

Spectroscopy Laboratory for Functional π -Electronic Systems

서울특별시 서대문구 신촌동 134번지

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