



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2009년07월16일
 (11) 등록번호 10-0907907
 (24) 등록일자 2009년07월08일

(51) Int. Cl.
 C07F 19/00 (2006.01) C07F 7/02 (2006.01)
 C07F 1/04 (2006.01) C07F 5/00 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2007-0106093
 (22) 출원일자 2007년10월22일
 심사청구일자 2007년10월22일
 (65) 공개번호 10-2009-0008102
 (43) 공개일자 2009년01월21일
 (30) 우선권주장
 1020070071194 2007년07월16일 대한민국(KR)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR100562816 B1
 KR1020050008749 A
 JACS 2007
 JACS 1999

(73) 특허권자
주식회사 인실리코텍
 경기 성남시 분당구 금곡동 210 코오롱트리폴리스 A-1101
 (72) 발명자
정동현
 경기도 수원시 영통구 영통1동 황골마을 1단지 아파트 134동1801호
김대진
 서울특별시 구로구 구로4동 구로두산아파트 106동 505호
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
함현경, 홍원진

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 유준석

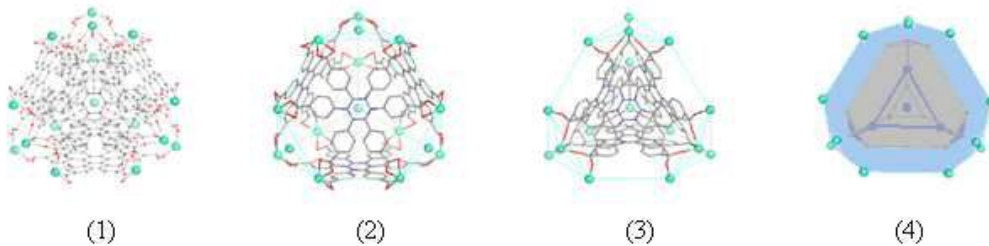
(54) 다공성 금속-유기 골격 구조를 갖는 배위중합체 화합물 및 이의 용매 함유물

(57) 요약

본 발명은 흡착체, 촉매 또는 촉매 담지체 등으로 이용될 수 있는 견고한 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물 또는 이의 용매 함유물에 관한 것이다.

본 발명은 금속에 유기 리간드로서 트리아진기와 트리카르복시기를 함유하는 화합물을 배위 결합시킴으로써, 다공성 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물은 평균 직경이 약 3.5 nm 이상으로 큰 기공을 갖게 되어 더욱 다양한 분야에 이용될 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김민경

경기 용인시 수지구 죽전동 도담마을 현대 아이파크 102-1703

최승훈

경기 수원시 영통구 영통동 956-2 청명마을 동신아파트 311-904

박영관

서울 서대문구 홍제2동 456번지 성원아파트 102동 1701호

최상범

서울 동작구 상도5동 숭실대학교 베어드홀 220호

오유진

경기도 부천시 소사구 소사본3동 한신아파트 101동 710호

김자현

경기 광주시 오포읍 신현리 651-4 지산빌라 B203호

최기항

서울 중랑구 목동 이수브라운스톤아파트 103동 1806호

원병호

서울 양천구 신정5동 933-13

특허청구의 범위

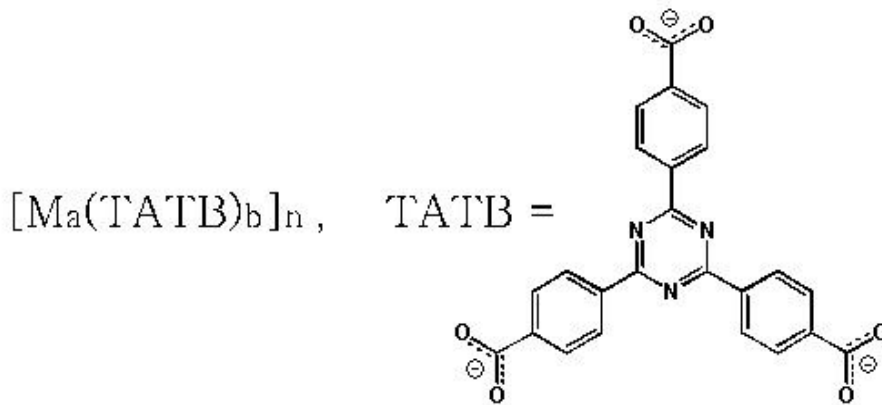
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 이의 용매 함유물로서,

상기 화합물은 유기 리간드와 금속을 포함하는 반복단위가 연쇄적으로 결합하여 하나 이상의 기공이 형성된 금속-유기 골격 구조를 갖고,

상기 유기 리간드는 2 이상의 금속 원자와 배위결합하고, 상기 배위결합한 금속 원자도 또 다른 하나 이상의 유기 리간드와 연쇄적으로 배위결합함으로써 직경이 3.5 내지 10 nm 인 기공을 형성하는 것이 특징인 화합물 또는 이의 용매 함유물:

[화학식 1]



(상기 화학식 1에서, M은 란타나이드(lanthanide)족 금속 또는 악티나이드(actinide)족 금속이며, 상기 a 및 b

는 각각 0 초과와 실수이며, $\frac{b}{a}$ 는 $0 < \frac{b}{a} \leq 5$ 이며, n은 1 ~ ∞인 정수임).

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 용매 함유물 중 용매는 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide), N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF), N,N-디에틸포름아미드(N,N-diethylformamide, DEF), 메탄올, 에탄올, 물 및 이들의 혼합으로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 화합물 또는 이의 용매 함유물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 기공 내부에는 금속 클러스터(metal cluster)가 포획되어 있는 것이 특징인 화합물 또는 이의 용매 함유물.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 금속 클러스터의 금속은 Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi 및 이들의 합금으로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 화합물 또는 이의 용매 함유물.

청구항 6

제4항에 있어서, 상기 금속 클러스터는 평균 입경이 0.1 내지 4.5 nm인 것이 특징인 화합물 또는 이의 용매 함유물.

청구항 7

제1항, 및 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 화합물 또는 이의 용매 함유물을 함유한 흡착체.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 흡착체는 물, 암모니아, 이산화탄소, 일산화탄소, 수소, 아민, 메탄, 산소, 아르곤 및 질소로 이루어진 군에서 선택된 것을 흡착 또는 저장할 수 있는 것이 특징인 흡착체.

청구항 9

제1항, 및 제3항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 화합물 또는 이의 용매 함유물을 함유한 촉매 또는 촉매용 담지체.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

<1> 본 발명은 견고한 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물 및 이의 용매 함유물에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 연료전지나 수소가스 저장 등의 응용에 대한 요구가 증가함에 따라, 최근에는 높은 비표면적으로 인해 수소 흡착 특성을 가진 금속-유기 골격 구조체(metal-organic framework, MOF)가 각광을 받고 있다.
- <3> 상기 금속-유기 골격 구조체는 유기 연결 리간드(organic bridge 또는 organic linker ligand)가 금속 이온이나 금속 클러스터(metal cluster)와 배위 결합되어 형성된 3차원 네트워크 구조의 다공성 물질이다.
- <4> 대표적인 금속-유기 골격 복합체의 제조방법으로, 금속염을 금속 소스(metal source)로 사용하고, 리간드 이온의 치환 반응에 의해서 구조체를 형성하는 방법이 널리 알려져 있다. 이 제조방법은 주로 금속 소스로서 아연 질산염[Zn(NO₃)₂]을 사용하고, 리간드로서 디카르복실산 계열의 화합물을 사용하여 비표면적이 높은 금속-유기 골격 구조체를 제조하였다(O.M. Yaghi et al. Science, 2003, vol. 300, p. 1127; WO 02/088148).
- <5> 이 외에, 금속 소스로서 아연을 사용하여 코어에 아연 산화물(Zn₂O)을 형성하고, 여기에 카르복실기 타입의 여러 종류의 리간드를 사용하여 다양한 크기의 기공 및 비표면적을 갖는 동종망상형 금속-유기 골격 구조체(isoreticular metal-organic framework, IRMOF)에 대해서도 알려져 있다.
- <6> 이와 같은 금속-유기 골격 구조체는 리간드 및 금속의 종류에 따라서 기공의 크기, 모양 등이 조절될 수 있고, 기공의 크기에 따라서 금속-유기 골격 구조체의 화학적, 물리적 성질을 다양하게 변화시켜 다양한 분야에 이용될 수 있다.
- <7> 그러나, Cr(NO₃)₃ · 9H₂O와 테레프탈산의 수열 반응을 통해서 합성된 금속-유기 골격 구조체의 경우 기공의 크기가 약 3.4 nm 정도로, 현재 알려진 금속과 유기 리간드에 의해 제조된 금속-유기 골격 구조체 내 기공의 크기를 다양하게, 특히 약 3.5 nm 이상으로 크게 조절하는 것에는 한계가 있었다. 이로 인해 다양한 화학적, 물리적 성질을 갖는 금속-유기 골격 구조체를 제조할 수 없어 더욱 다양한 분야에 이용될 수 없었다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<8> 본 발명자들은 트리아진기 및 트리카르복시기를 함유하는 화합물을 유기 연결 리간드로서 사용하여 금속과 배위 결합할 경우, 종래의 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물보다 기공 크기가 큰 다공성 금속-유기 골격 구조의 화합물을 제조할 수 있다는 것을 알았다. 본 발명은 이에 기초한 것이다.

과제 해결수단

<9> 본 발명은 유기 리간드와 금속을 포함하는 반복단위가 연쇄적으로 결합하여 하나 이상의 기공이 형성된 금속-유

기 골격 구조의 화합물 및 이의 용매 함유물로서, 상기 유기 리간드는 2 이상의 금속 원자와 배위결합하고, 상기 배위결합한 금속 원자도 또 다른 하나 이상의 유기 리간드와 연쇄적으로 배위결합함으로써 직경이 3.5 내지 10 nm 인 기공을 형성하는 것이 특징인 화합물 또는 이의 용매 함유물을 제공한다.

<10> 또한, 본 발명은 상기 화합물 또는 이의 용매 함유물을 함유하는 흡착체, 촉매 또는 촉매 담지체를 제공한다.

효과

<11> 본 발명은 금속에 유기 연결 리간드로서 트리아진기와 트리카르복시기를 함유하는 화합물을 배위 결합시킴으로써, 다공성 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물은 직경이 약 3.5 내지 10 nm 정도로 큰 기공을 갖게 되어 더욱 다양한 분야에 이용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

<12> 이하, 본 발명에 대하여 상세히 설명한다.

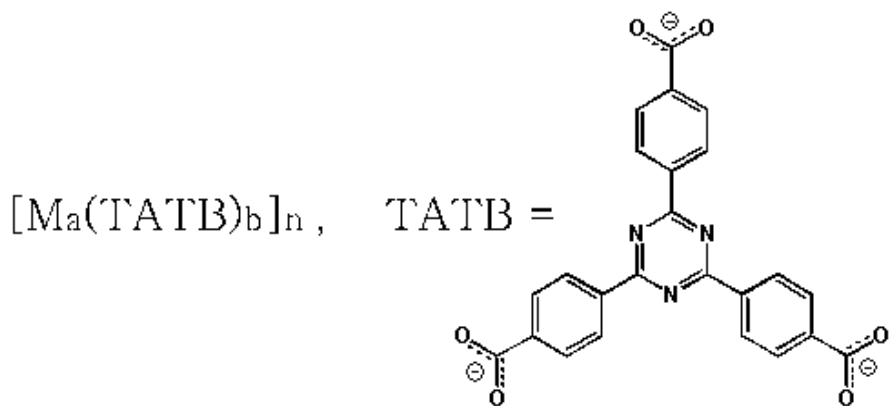
<13> 일반적으로 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물은 여러 온도에서 가스 분자를 흡착 및 탈착할 수 있는 성질로 인해 수소 가스 등의 흡착체 또는 저장체로 이용되고 있다. 또한, 상기 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물에는 크기와 모양이 다양한 기공 및 채널이 형성되어 있다. 그래서, 이러한 화합물에는 기공 내부에 손님(guest) 분자나 이온을 선택적으로 수용하거나 분리할 수 있으며, 특별한 화학 반응의 촉매나 반응기(nano-reactor) 등으로 이용될 수도 있다.

<14> 여기서, 이러한 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물이 어떠한 분야에서 이용되느냐는 그 화학적, 물리적 성질에 따라 달라지게 되며, 이러한 화학적, 물리적 성질은 합성에 이용되는 금속과 유기 리간드에 따라 변화할 수 있으며, 또한 이러한 금속과 유기 리간드에 따라서 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물의 기공 크기도 달라질 수 있다. 즉, 상기 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물의 기공의 크기는 합성에 이용되는 유기 리간드 및 금속에 따라서 클 수도, 작을 수도 있다. 현재 알려진 유기 리간드와 금속을 이용하여 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물을 제조하더라도 기공의 크기를 변화시키는 것은 생각만큼 쉽지 않다. 특히, 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물의 기공 크기를 3.5 nm 이상이 되도록 조절하는 것을 쉽지 않다. 그래서, 종래의 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물의 경우 적용되는 분야에 한계가 있었다.

<15> 이에, 본 발명에서는 테르븀(terbium, Tb) 등의 란타나이드족 금속과 같이 배위수가 큰 금속과 유기 리간드인 트리아진기 및 트리카르복시기를 함유하는 화합물을 포함하는 반복단위가 연쇄적으로 결합됨으로써, 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물 내 기공의 입경이 약 3.5 nm 이상이 될 수 있어서, 종래의 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물에 비해 다양한 분야에 이용될 수 있다.

<16> 본 발명에 따른 화합물 또는 이의 용매 함유물은 하기 화학식 1로 표시될 수 있다.

화학식 1



<17> 상기 화학식 1에서, M은 란타나이드(lanthanide)족 금속 또는 액티나이드(actinide)족 금속이며, 상기 a 및 b는

각각 0 초과인 실수이며, $\frac{b}{a}$ 는 $0 < \frac{b}{a} \leq 5$ 이며, n은 1 ~ ∞인 정수이다.

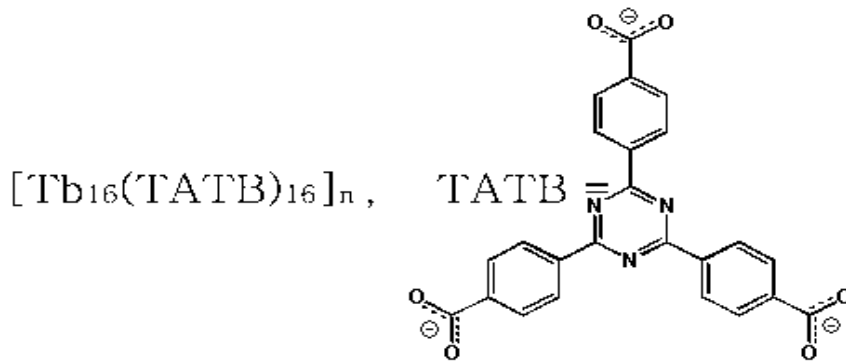
<19> 구체적으로, 금속과 유기 리간드인 트리아진기 및 트리 카르복시기를 함유하는 화합물을 포함하는 반복단위 $[M_n(TATB)_b]$ 는 인접하는 반복단위와 연속적으로 결합함으로써, Super-Tetrahedron 구조 등이 형성될 수 있다(도 1 참고). 이러한 Super-Tetrahedron 구조가 다시 인접한 Super-Tetrahedron 구조와 결합되어 일정 크기의 윈도우(window)를 가진 다각형, 즉 다각형 윈도우가 형성되고, 이러한 여러 개의 다각형 윈도우가 서로 결합되어 견고한 금속-유기 골격 구조를 갖는 배위중합체인 화합물이 형성된다. 이때, 상기 화합물 내 기공의 평균 입경은 약 3.5 nm 내지 10 nm 정도이며 바람직하게는 약 3.5 내지 5 nm 정도일 수 있다.

<20> 예를 들면, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 이의 용매 함유물에는 상기 반복단위들이 서로 결합되어 형성된 Super-Tetrahedron 구조가 20개 형성되어 있으며, 또 이러한 Super-Tetrahedron 구조들이 서로 결합되어 직경이 약 12.96 Å의 윈도우를 가진 5각형 윈도우가 12개가 포함될 수 있다. 이러한 금속-유기 골격 구조를 가진 본 발명의 화합물에는 직경이 약 39.1 Å 정도인 기공이 다수 형성될 수 있다(도 2의 (1) 참고).

<21> 또, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 반복단위들이 서로 결합되어 형성된 Super-Tetrahedron 구조 28개가 서로 결합됨으로써, 윈도우의 직경이 약 12.96 Å 정도인 5각형 윈도우 12개와 윈도우의 직경이 약 17.02 Å인 6각형 윈도우 4개가 형성되고, 이로써 직경이 약 47.1 Å 정도인 기공이 다수 형성될 수 있다(도 2의 (2) 참고).

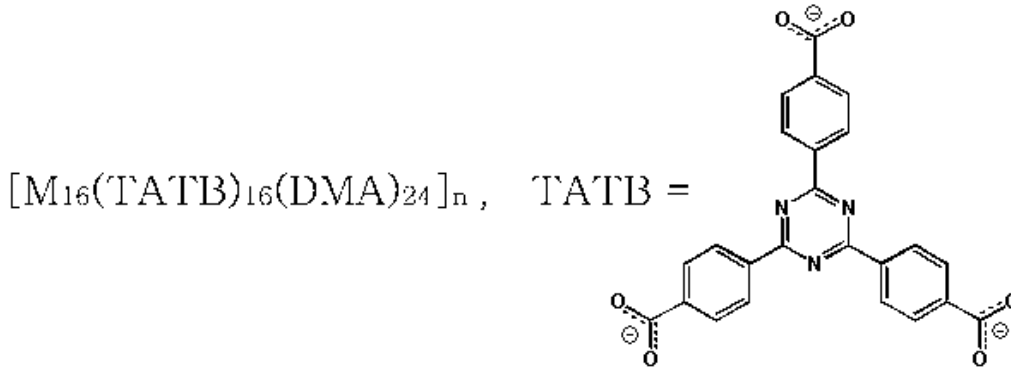
<22> 보다 구체적으로, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 중 대표적인 화합물은 하기 화학식 1a로 표시될 수 있다.

화학식 1a



- <23>
- <24> 상기 화학식 1a에서, n은 1 ~ ∞인 정수이다.
- <25> 또, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 기공 내부에 용매를 함유할 수 있다. 상기 용매의 비제한적인 예로는 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide, DMA), N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF), N,N-디에틸포름아미드(N,N-diethylformamide, DEF) 등과 같은 아민류 용매, 메탄올, 에탄올 등과 같은 알코올류 용매, 물 및 이들의 혼합 등이 있다.
- <26> 이러한 용매 함유물의 대표적인 예로 하기 화학식 2로 표시되는 용매 함유물이 있다.

화학식 2



<27>

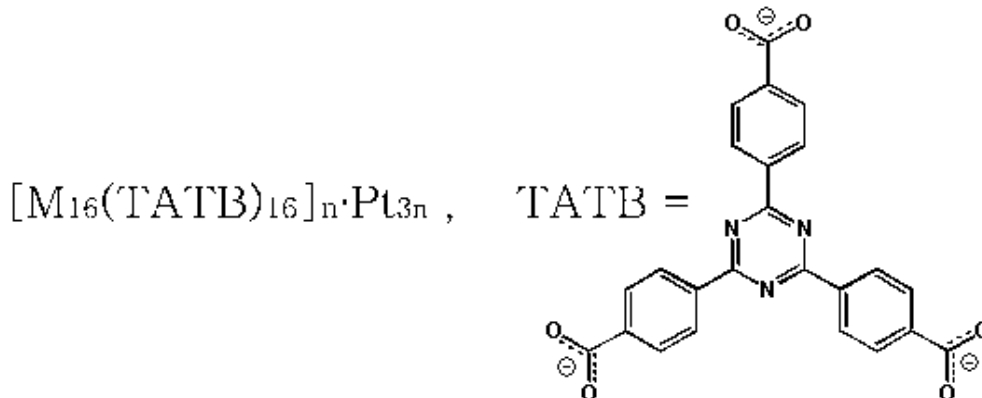
<28> 상기 화학식 2에서, DMA는 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide)이고, n은 1 ~ ∞인 정수이다.

<29> 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 화합물은 기공 내부에 금속 클러스터(metal cluster)를 포획할 수 있다. 이러한 화합물이 기공 내부에 금속 클러스터를 포획하고 있을 경우, 상기 금속 클러스터와 가스의 강한 결합력으로 인해서 히스테리시스(hysteresis)적으로 가스를 흡착 및 탈착할 수 있어, 더욱 다양한 분야에서 이용될 수 있다.

<30> 상기 금속 클러스터는 금속원자 간의 결합으로 이루어진 화합물로서, 상기 금속원자의 비제한적인 예로는 Li, Na, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi 및 이들의 합금 등이 있다. 이러한 금속 클러스터는 평균 입경이 약 0.1 nm 이상으로, 바람직하게는 약 0.1 내지 4.5 nm 정도일 수 있다.

<31> 상기 기공 내부에 금속 클러스터를 포획하고 있는 화합물의 일례로는 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물이 있다.

화학식 3



<32>

<33> 상기 화학식 3에서, n은 1 ~ ∞ 인 정수이다.

<34> 이와 같이 상기 화학식 1의 화합물 또는 이의 용매 함유물은 약 3.5 nm 이상의 큰 기공과 넓은 표면적을 가지고 있다. 이로 인해 종래의 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물에 비해 상온이나 대기압 하에서도 많은 양의 가스 또는 유기 분자를 용이하게 흡착 또는 저장할 수 있다. 특히, 기공 내부에 금속 클러스터가 포획되어 있는 본 발명의 화합물의 경우에는 금속 클러스터와 가스 또는 유기 분자 사이의 강한 결합력으로 인해서 다량의 가스 또는 물이 흡착 또는 저장될 수 있다. 따라서, 이러한 본 발명의 화합물 또는 이의 용매 함유물은 흡착체로 이용될 수 있다. 상기 가스의 비제한적인 예로는 암모니아, 이산화탄소, 일산화탄소, 수소, 아민, 메탄, 산소, 아르곤, 질소 등이 있다.

<35> 또한, 본 발명의 화합물 또는 이의 용매 함유물은 흡착체 이외에, 촉매, 촉매 담지체, 센서, 분리체, 건조제,

이온 교환 물질, 분자체(분리기), 크로마토그래피용 재료, 분자의 선택적인 방출체 및 흡수체, 분자인식기, 나노 튜브, 나노 반응기 등으로 이용될 수 있으며, 특히 기공 내부에 금속 클러스터가 포함되어 있는 본 발명의 화합물은 촉매, 분자 반응기, 센서 등에 이용될 수 있다.

<36> 본 발명의 화합물 또는 이의 용매 함유물은, 제1 금속전구체 및 트리아진기와 트리카르복시기를 함유하는 화합물을 용매에 용해하는 제1 단계; 및 상기 혼합 용액을 가열하는 제2 단계를 포함하는 방법에 의해서 제조될 수 있다.

<37> 상기 제1 단계에서 사용 가능한 제1 금속전구체는 특별히 제한되지 않으나, 배위화합물을 형성할 수 있는 전이 금속, 란타나이드(lanthanide)족 금속, 액티나이드(actinide)족 금속 등이나 상기 금속의 화합물이 적당하다. 상기 제1 금속전구체의 예로는 주기율표상 3~16족, 란타나이드족 및 액티나이드족으로 이루어진 군에서 선택된 금속 또는 상기 금속의 질산염, 염소염, 설페이트염 등의 금속화합물이 있다. 본 발명의 일례에 따르면, 제1 금속전구체로 $Tb(NO_3)_3$ 를 사용하였다.

<38> 또, 상기 트리아진기와 트리카르복시기를 함유하는 화합물의 대표적인 예로는 4,4',4"-s-트리아진-2,4,6-트리벤조산(4,4',4"-s-triazine-2,4,6-tribenzoic acid)이 있다.

<39> 여기서, 사용 가능한 용매는 상기 제1 금속전구체 및 트리아진기와 트리카르복시기를 함유하는 화합물을 균일하게 용해시킬 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는데, 제1 금속전구체와 배위 결합할 수 있는 것이 적절하다. 이러한 용매의 비제한적인 예로는 N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide), N,N-디메틸포름아미드(N,N-dimethylformamide, DMF), N,N-디에틸포름아미드(N,N-diethylformamide, DEF)등의 아민류, 메탄올, 에탄올 등의 알코올류, 물 및 이들이 혼합이 있다. 특히, N,N-디메틸아세트아미드(N,N-dimethylacetamide), 메탄올 및 물이 혼합되어 사용될 경우에는, 1~5 : 0.1~2 : 0.1~2의 부피 비율로 혼합되어 사용될 수 있다.

$$\frac{b}{a}$$

<40> 이때, 상기 제1 금속전구체(a) 및 트리아진기와 트리카르복시기를 함유하는 화합물(b)은 $0 < \frac{b}{a} \leq 5$ 몰 비율로 혼합될 수 있다. 만약, 이들의 혼합 비율이하한 값 미만인 경우에는 결정이 잘 성장하지 않을 수 있고, 상한 값 초과인 경우에는 기공이 크기가 작아질 수 있다.

<41> 상기 제1 단계 후, 상기 혼합 용액을 소정의 온도에서 가열하게 되면, 제1 금속전구체 및 트리아진기와 트리카르복시기를 함유하는 화합물이 배위 결합되어 상기 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 이의 용매 함유물이 형성되게 된다.

<42> 이때, 상기 혼합 용액의 가열 온도는 약 90 내지 150 °C 정도인 것이 바람직하다. 만약, 상기 가열 온도가 90 °C 보다 낮은 경우에는 결정화도는 높아질 수 있으나 결정의 생성 속도가 너무 느릴 수 있고, 150 °C 보다 높은 경우에는 결정화도가 떨어지고 결정이 크기가 너무 작아질 수 있으며 비결정질의 물질이 합성될 수 있다.

<43> 한편, 기공 내부에 금속 클러스터를 포획하고 있는 본 발명의 화합물은, 상기에서 형성된 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 이의 용매 함유물을 트리클로로메탄(trichloromethane 내에 담지(擔持)하는 제1 단계; 및 에틸렌 글리콜(ethylene glycol)에 제2 금속전구체를 용해시켜 제조된 용액에 상기 화합물을 담지하는 제2 단계에 의해서 제조될 수 있다. 트리클로로메탄은 화학식 1로 표시되는 화합물 또는 이의 용매 함유물을 담지하여 에틸렌 글리콜에 용해된 제2 금속 전구체가 침투될 수 있도록 해주며 금속의 환원과 금속 나노 입자의 안정화에 기여한다.

<44> 이때, 사용 가능한 제2 금속전구체는 전이금속일 수 있으며, 비제한적인 예로는 K_2PtCl_4 , K_2PdCl_4 , H_2PtCl_6 , $KAuCl_4$, $AgNO_3$ 등이 있다.

<45> 또한, 제2 단계 후, 상기 화합물을 약 100 내지 200 °C 정도에서 약 1 내지 3시간 동안 방치하는 단계를 더 포함할 수 있다. 만약, 실온에서 방치하는 경우에는 환원된 금속 나노 입자의 성장 속도가 너무 느릴 수 있다. 이때, 상기 화합물의 방치는 상기 혼합액을 밀봉한 상태로 이루어지는 것이 바람직하다.

<46> 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이들에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

<47> 실시예 1

- <48> $Tb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ (0.030 g, 6.90×10^{-5} mol) 및 4,4',4''-s-트리아진-2,4,6-트리벤조산(H_3TATB) (0.010 g, 2.27×10^{-5} mol)을 N,N'-디메틸아세트아미드(N,N'-dimethylacetamide, DMA)/메탄올/물(2.0/0.4/0.1 ml)에 용해시켰다. 이 혼합 용액을 20 ml의 용기에 넣고 밀봉한 상태로 오븐에서 약 105 °C의 온도로 2일 동안 가열하였다.
- <49> 그 결과, 무색의 truncated octahedral 형태의 고체 결정인 화합물(이하, 'TbTATB'라 함)을 얻을 수 있었다. 이때, 제조된 화합물의 수율은 H_3TATB 1.0 mol 당 약 44.6 % 정도였다. 제조된 화합물의 사진을 도 3의 (1)에 나타내었다.
- <50> **실시예 2**
- <51> 실시예 1에서 제조된 화합물 0.030 g을 3시간 동안 트리클로로메탄($CHCl_3$) 내에 담지시킨 후에, 상기 화합물을 꺼내서 공기 중에서 결합되지 않은 클로로메탄을 제거하였다. 이 후, 에틸렌 글리콜 20 ml에 사염화백금칼륨염 [Potassium tetrachloroplatinate(II)] 367 mg을 용해시켜 제조된 용액에, 상기 화합물을 첨가하였다. 이 혼합액을 밀봉한 후, 약 130 내지 140 °C에서 2시간 동안 방치하였다. 그 결과, 최종적으로 기공 내부에 검은색의 금속 클러스터가 포획된 화합물(이하, '금속 클러스터가 포획된 TbTATB'라 함)를 얻을 수 있었다. 제조된 금속 클러스터가 포획된 화합물의 사진을 도 3의 (2)에 나타내었다.
- <52> **실험예 1 - 결정성 여부 측정**
- <53> 실시예 1에서 제조된 화합물의 결정성 여부를 측정하기 위해 X-레이 회절 분석기(X-ray powder diffractometry, XRD)를 사용하여 측정된 결과를 시뮬레이션 패턴과 함께 도 4에 나타내었다.
- <54> 실험 결과, Wide-angle X-ray scattering intensity pattern(WAXS)를 나타낸 도 4의 (2)에서 알 수 있는 바와 같이, 시뮬레이션 패턴과 동일한 위치에서 결정성 피크가 나타남으로써 실시예 1에서 제조된 화합물이 결정성 물질이며 불순물이 포함되지 않은 순수한 결정임을 확인할 수 있었다. 게다가, Small-angle X-ray scattering intensity pattern(SAXS)를 나타낸 도 4의 (1)에서도 시뮬레이션 패턴과 동일한 위치에서 피크가 나타났으며, 또한 5 미만의 2θ 범위에서 피크가 대부분 나타나는 것으로 보아, 피크의 위치, 즉 2θ 값은 unit cell의 크기에 반비례한다는 Bragg 법칙에 의해서 실시예 1에서 제조된 화합물이 상당히 큰 unit cell를 가짐을 확인할 수 있었다.
- <55> 이로써, 본 발명의 화합물은 결정 크기가 큰 결정성 물질임을 알 수 있다.
- <56> **실험예 2 - 화학적 구조 분석**
- <57> 실시예 1 및 2에서 제조된 화합물의 화학적 구조를 알아보기 위하여, 적외선 분광법(fourier transform infrared Spectroscopy, FT-IR) 및 핵자기 공명 분광법(Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, H-NMR)을 수행하였다.
- <58> 2-1. FT-IR 측정
- <59> KBr 펠렛을 만들지 않고 실시예 1 및 2에서 제조된 화합물 각각을 직접 FT-IR 분광기를 사용하여 화학적 구조를 측정하였고, 그 FT-IR 스펙트럼을 도 5 및 6에 나타내었다.
- <60> 실험 결과, 실시예 1에서 제조된 화합물의 경우에는, 3423 (br), 2927 (w), 2365 (w), 1625 (s, DMA C=O), 1539 (s), 1503 (s, nas COO^-), 1415 (s), 1395 (vs), 1353 (vs, ns COO^-), 1263 (m), 1186 (m), 1059 (w), 1014 (s), 883 (w), 864 (w), 829 (m), 801 (w), 776 (vs), 749 (w), 699 (w), 653 (w)에서 피크가 나타남을 알 수 있다(도 5 참고).
- <61> 또, 실시예 2에서 제조된 화합물의 경우에는, 1506 (s, nas COO^-), 1419 (m), 1395 (s), 1351 (vs, ns COO^-), 1016 (m), 881 (w), 827 (m), 770 (s), 699 (w), 667 (m)에서 피크가 나타남을 확인할 수 있었다(도 6 참고).
- <62> 2-2. H-NMR 측정
- <63> 실시예 1에서 제조된 화합물을 데스카보닐에톡시톨라타딘(DCL) 및 디메틸설폭시드(DMSO)에 용해시킨 후, H-NMR(500 MHz)를 측정하여 측정 결과를 도 7에 나타내었다.
- <64> 실험 결과, 실시예 1에서 제조된 화합물은 8.75 p.p.m. (d, 6H), 8.15 (d, 6H), 2.8 (s, ~22H), 2.75 (s, ~22H), 1.8 (s, ~22H)에서 피크가 나타남을 알 수 있다(도 7 참고). 이러한 NMR 피크에 배열된 proton 개수의

비율에 따라 분석한 결과, TATB 리간드 1개 당 7.2개의 DMA가 존재하고 있으며, 배위되어 있는 24개의 DMA 외에 기공 내부에 91개의 DMA가 들어 있음을 알 수 있었다.

<65> **실험예 3 - 열적 특성 측정**

<66> 실시예 1 및 2에서 제조된 화합물의 열적 특성을 측정하기 위하여 하기와 같은 실험들을 수행하였다.

<67> 1) 먼저, 하기와 같이 열중량분석(Thermogravimetric Analysis: TGA)을 수행하였고, 그 실험 결과를 도 8(1) 및 9에 나타내었다.

<68> 실시예 1 및 2에서 제조된 화합물 약 12 mg을 25 °C에서 700 °C까지 약 5 °C/분의 가열 속도로 가열하였다.

<69> 실험 결과, 도 8(1)에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 화합물의 경우, 총 3 단계로 무게가 감소되고 있었다. 먼저, 약 25 내지 120 °C의 제1 단계에서 나타난 약 47.2 % 정도의 무게 감소는 기공 내부에 존재하던 91개의 DMA 및 108개의 H₂O가 제거됨으로써 무게가 감소되는 것이다. 또, 약 120 내지 320 °C의 제2 단계에서 나타난 약 9.2 %의 무게 감소는 금속에 배위되어 있던 24개의 DMA이 배위결합이 끊기고 열분해됨으로써 무게가 감소하게 된다. 또한, 약 29.7 %의 무게 감소가 나타난 제3 단계는 TATB의 열분해로 인한 것이다. 나머지 약 13.9%는 금속산화물이 열분해되지 않고 잔존하는 것으로 여겨진다. 즉, 실시예 1에서 제조된 화합물의 경우, 견고한 금속-유기 골격 구조를 갖기 때문에 약 380 °C까지 열적으로 안정하다는 것을 확인할 수 있었다.

<70> 또, 도 9에 나타난 바와 같이, 실시예 2에서 제조된 화합물의 경우, 약 25 내지 380 °C사이에서 약 68 %의 무게 감소가 나타났는데, 특히 약 300 °C까지는 서서히 무게가 감소되고 있음을 알 수 있다. 여기서, 약 68 %의 무게 감소는 16개의 TATB가 열분해로 인한 것이고, 나머지 약 32 %는 16 개의 Tb와 3개의 Pt 산화물이 열분해되지 않고 잔존하는 것이다. 즉, 실시예 2에서 제조된 화합물도 견고한 금속-유기 골격 구조를 갖기 때문에 약 300 °C까지 열적으로 안정하다는 것을 확인할 수 있었다.

<71> 2) 또, 실시예 1에서 제조된 화합물의 기공 내부 및 금속에 배위되어 있는 용매의 치환 여부 및 이에 따른 열분해 특성을 하기와 같이 측정하였고, 그 실험 결과를 도 8(2)에 나타내었다.

<72> 실시예 1에서 제조된 화합물을 트리클로로메탄(CHCl₃) 및 물(H₂O)에 넣고 꺼낸 후에, 이 화합물을 25 °C에서 700 °C까지 약 5 °C/분의 가열 속도로 가열하였다.

<73> 실험 결과, 도 8(2)에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 화합물의 기공 내부에 존재하는 DMA는 트리클로로메탄 및 물로 용이하게 치환되고, 이로 인해 용매인 DMA가 치환되지 않은 경우의 열분해 모습과는 다르게 보다 낮은 온도에서 열분해된다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나, 실시예 1에서 제조된 화합물의 금속에 배위되어 있는 DMA의 경우, 물로 용이하게 치환되고 이로 인해 용매인 DMA가 치환되지 않은 경우의 열분해 모습과는 다르게 열분해되는 반면, 트리클로로메탄으로 쉽게 치환되지 않았고 이로 인해 용매인 DMA가 치환되지 않은 화합물의 열분해 모습과 유사하게 열분해된다는 것을 확인할 수 있었다.

<74> 이로써, 본 발명에 의한 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물은 열적으로 안정하다는 것을 알 수 있다.

<75> **실험예 4 - 가스 흡착 특성 및 표면적 측정**

<76> 실시예 1 및 2에서 제조된 화합물의 가스 흡착-탈착 모습과 비표면적을 측정하기 위하여 자동 흡착기(Automatic adsorption instrument)를 사용하여 온도 77 K에서 질소 흡착 실험을 수행하였다. 질소 흡착 실험 결과를 도 10 및 11에 각각 나타내었고, BET와 Langmuir Theory을 적용하여 계산된 표면적을 표 1에 나타내었다.

<77> 다만, 질소 흡착 실험을 하기 전에 하기와 같은 전처리 과정을 각각 수행하였다.

<78> 1) 실시예 1에서 제조된 화합물의 전처리

<79> 실시예 1에서 제조된 화합물을 H₂O에 10분 동안 담근 후, 1.0×10⁻³ Torr 이하의 진공에서 80 °C와 160 °C에서 12시간 동안 각각 가열하여 기공 내부에 배위되어 있는 DMA를 제거하는 전처리를 수행하였다.

<80> 2) 실시예 2에서 제조된 화합물의 전처리

<81> 160 °C에서 12시간 동안 가열하는 것 이외에는 실시예 1에서 제조된 화합물의 전처리 과정과 동일하게 수행하였다.

표 1

<82>

		BET 표면적 (m ² /g)	Langmuir 표면적 (m ² /g)
실시예 1	80 °C에서의 전처리	1419	2887
	160 °C에서의 전처리	1783	3855
실시예 2 (160 °C에서의 전처리)		691	-

<83>

실험 결과, 도 10에 나타난 바와 같이, 실시예 1에서 제조된 화합물의 경우, 가역적으로 질소 가스를 흡착-탈착한다는 것을 알 수 있었다. 또, 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 160 °C에서 전처리한 화합물의 표면적이 80 °C에서 전처리한 화합물의 표면적보다 증가하였음을 알 수 있었다. 이는 배위되어 있는 DMA가 전처리의 높은 온도에서 제거되기 때문에 표면적이 증가하는 것이다.

<84>

또, 도 11에 나타난 바와 같이, 실시예 2에서 제조된 화합물의 경우, 550 내지 760 Torr에서 히스테리시스(hysteresis)적으로 질소 가스를 흡착-탈착한다는 것을 알 수 있었다. 이는 기공 내부에 금속 클러스터와 질소 가스 간의 강한 결합으로 인해서 흡착된 질소 가스가 잘 탈착되지 못하기 때문이다.

<85>

또, 상기 표 1에서, 실시예 2에서 제조된 화합물의 BET 표면적이 실시예 1에서 제조된 화합물의 BET 표면적 보다 낮다는 것을 알 수 있는데, 이는 기공 내부에 금속 클러스터가 포함되어 기공의 부피가 작아지기 때문이다.

도면의 간단한 설명

<86>

도 1은 본 발명의 일례에 따른 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물의 X-ray 3 차원 구조를 나타낸 것으로, (1)은 전체 Super-Tetrahedron 구조를 나타낸 것이고, (2)는 위치나 방향이 Disorder한 외부 유기 연결 리간드인 TATB를 나타낸 것이며, (3)은 위치나 방향이 Disorder한 내부 유기 연결 리간드인 TATB를 나타낸 것이고, (4)는 내부와 외부의 유기 연결 리간드인 TATB를 면으로 나타낸 것이다.

<87>

도 2는 본 발명의 일례에 따른 금속-유기 골격 구조를 갖는 화합물 내 기공을 X-ray 3 차원 구조를 나타낸 것으로, (1)은 Small-pore 구조이고, (2)은 Large-pore 구조이다.

<88>

도 3은 실시예 1 및 2에서 제조된 화합물의 사진이다.

<89>

도 4는 실시예 1에서 제조된 화합물의 X-ray 회절 패턴을 나타낸 것으로, (1)은 Small-angle X-ray scattering intensity pattern(SAXS)을 나타낸 것이고, (2)는 Wide-angle X-ray scattering intensity pattern(WAXS)을 나타낸 것이다.

<90>

도 5는 실시예 1에서 제조된 화합물의 적외선 스펙트럼(fourier transform infrared spectrum, FT-IR)을 나타낸 것이다.

<91>

도 6은 실시예 2에서 제조된 화합물의 적외선 스펙트럼(fourier transform infrared spectrum, FT-IR)을 나타낸 것이다.

<92>

도 7은 실시예 1에서 제조된 화합물의 핵자기 공명 스펙트럼 (Proton Nuclear Magnetic Resonance Spectrum, H-NMR)을 나타낸 것이다.

<93>

도 8은 실시예 1에서 제조된 화합물의 열적 특성을 나타낸 것으로, (1)은 실시예 1에서 제조된 화합물의 온도-무게 변화를 나타낸 것이고, (2)는 실시예 1에서 제조된 화합물의 기공 내부와 금속에 배위된 용매 DMA의 치환 여부 및 이에 따른 온도-무게 변화를 나타낸 것이다.

<94>

도 9는 실시예 2에서 제조된 화합물의 열적 특성을 나타낸 것이다.

<95>

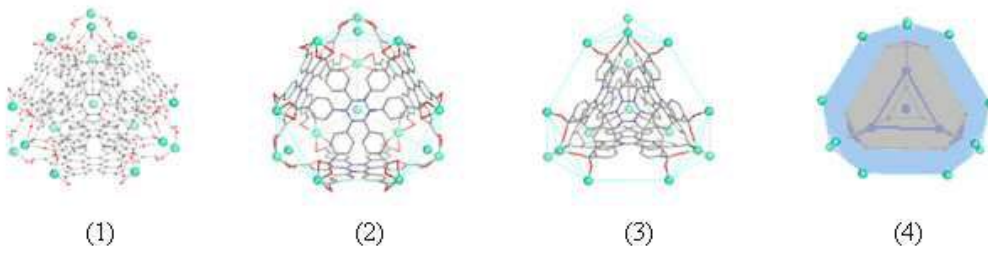
도 10은 실시예 1에서 제조된 화합물의 질소 가스 흡착-탈착 특성을 나타낸 것이다.

<96>

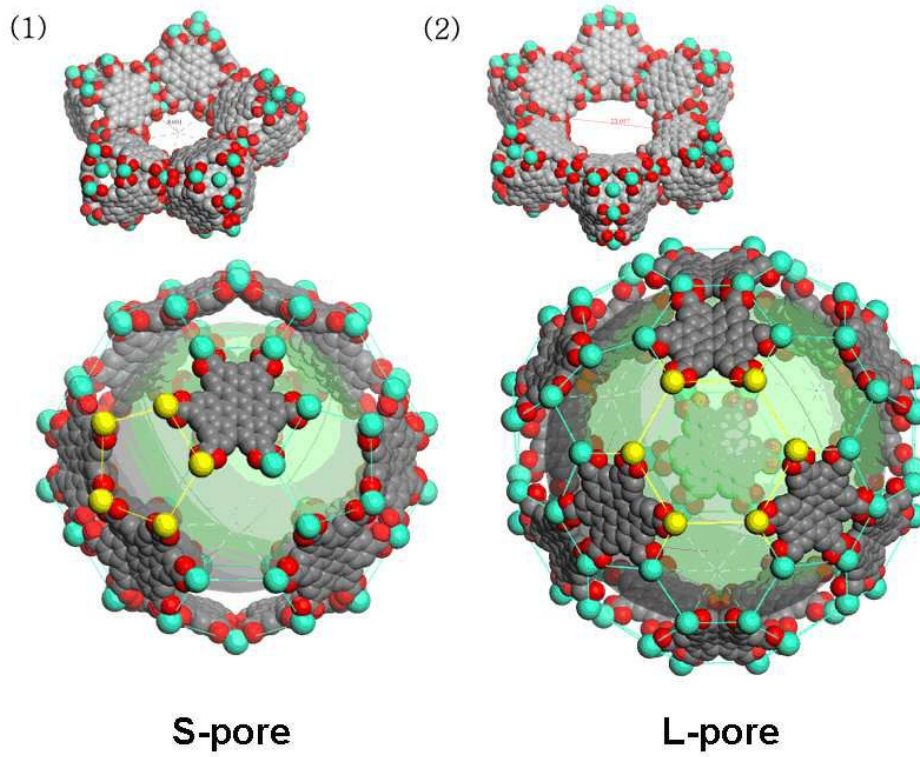
도 11은 실시예 2에서 제조된 화합물의 질소 가스 흡착-탈착 특성을 나타낸 것이다.

도면

도면1

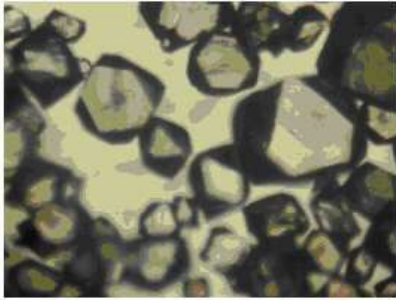


도면2

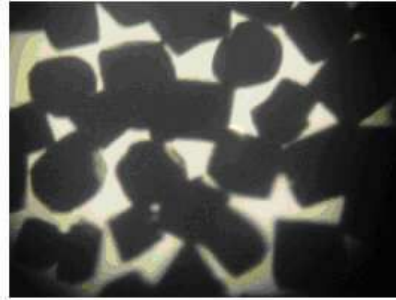


도면3

(1)

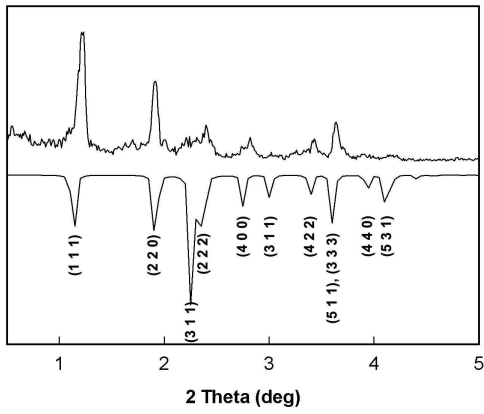


(2)

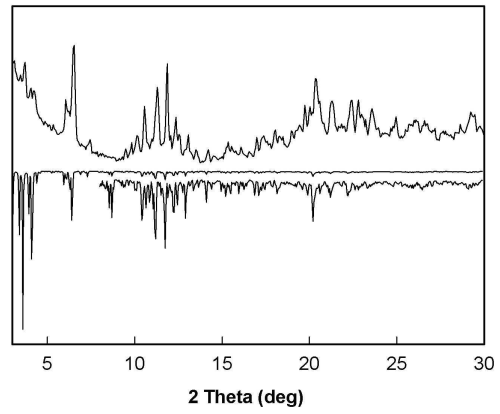


도면4

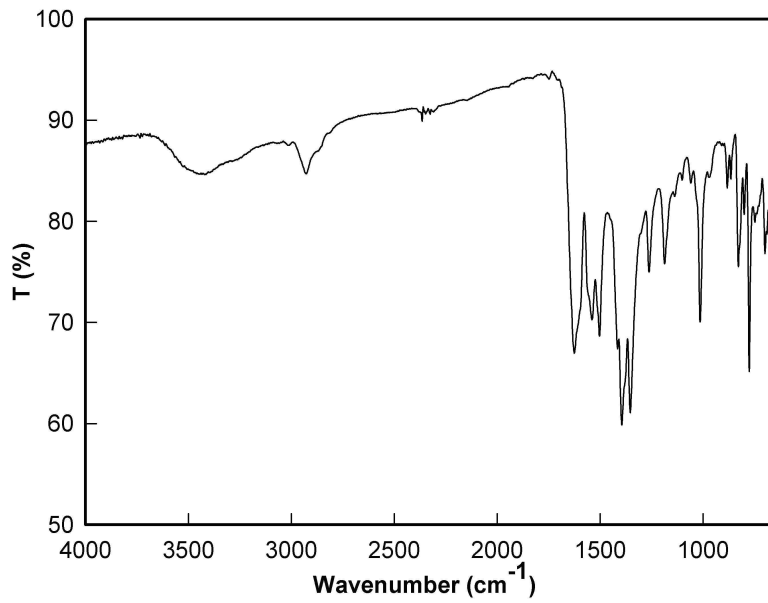
(1)



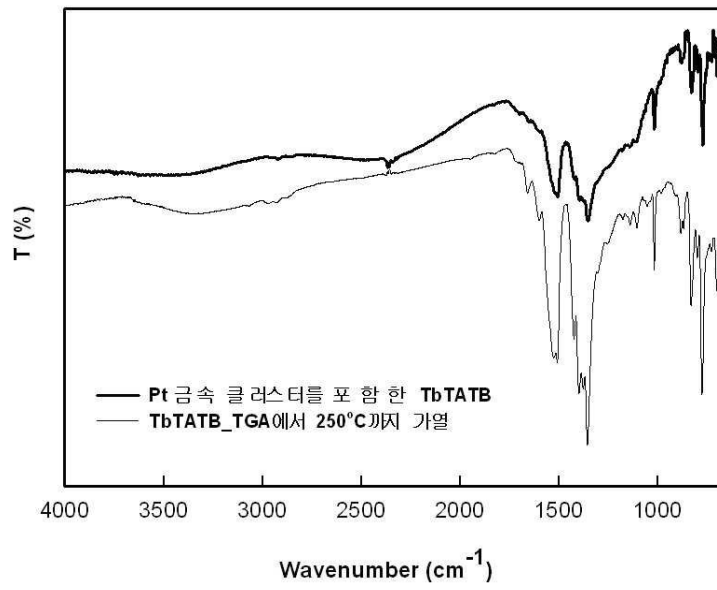
(2)



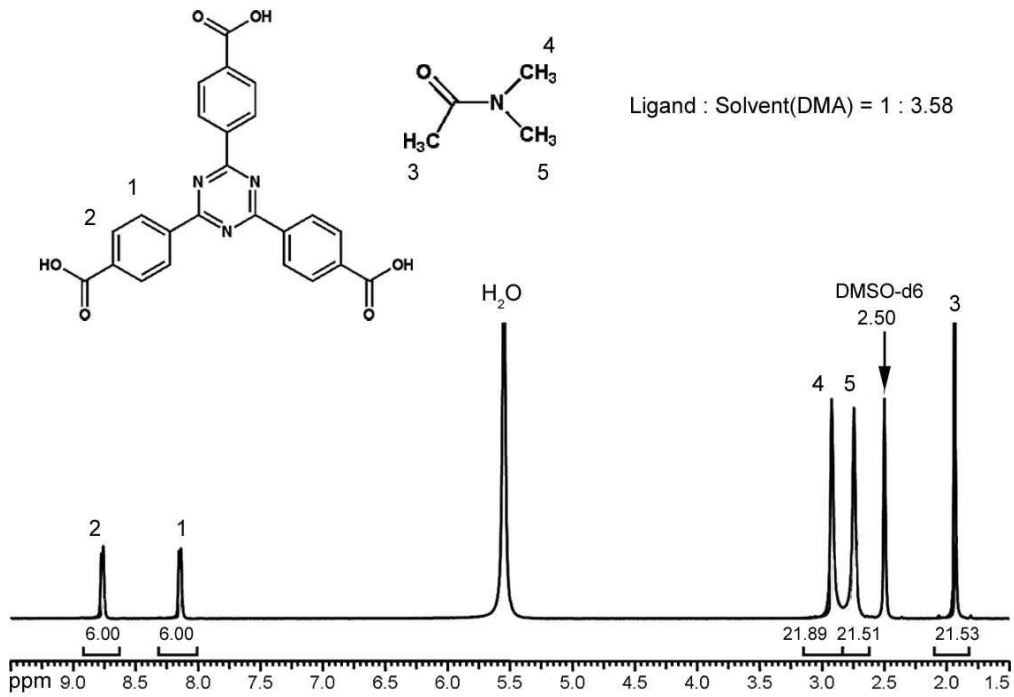
도면5



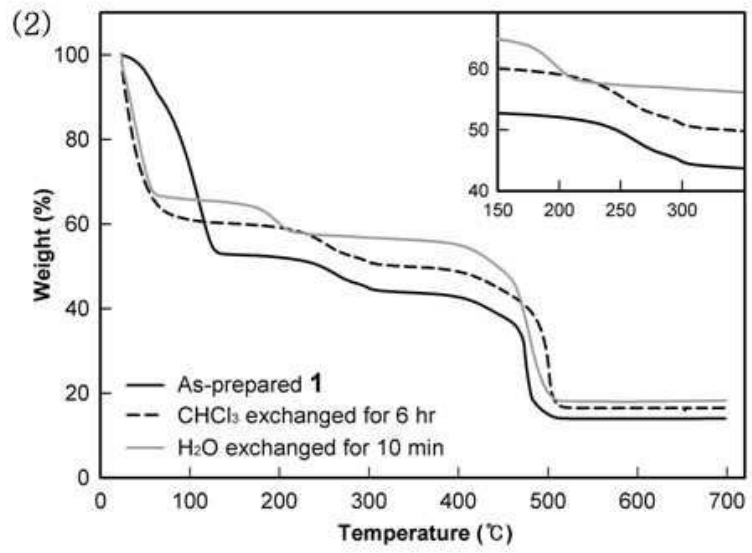
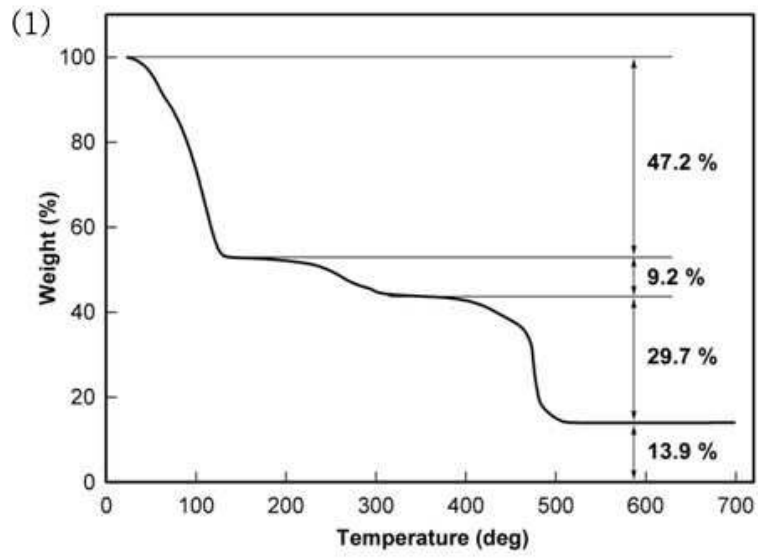
도면6



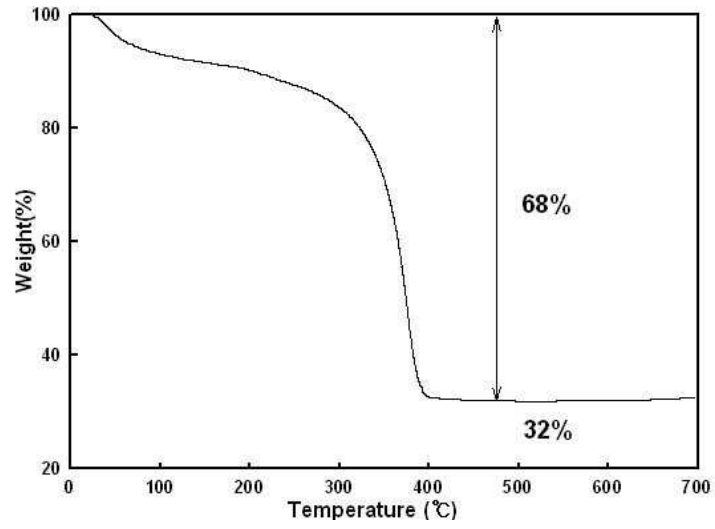
도면7



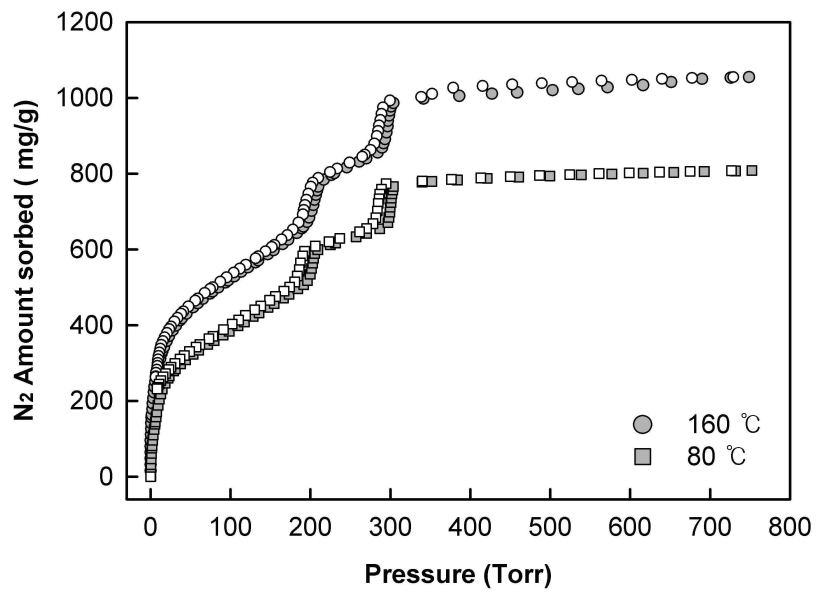
도면8



도면9



도면10



도면11

