(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0036709
(43) 공개일자 2022년03월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 17/00 (2006.01) *B01J 31/12* (2006.01)
C07F 5/00 (2006.01) *C07F 7/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 17/00 (2013.01)
B01J 31/12 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0119235
(22) 출원일자 2020년09월16일
심사청구일자 2020년09월16일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
최원영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
남동식
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김지연
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

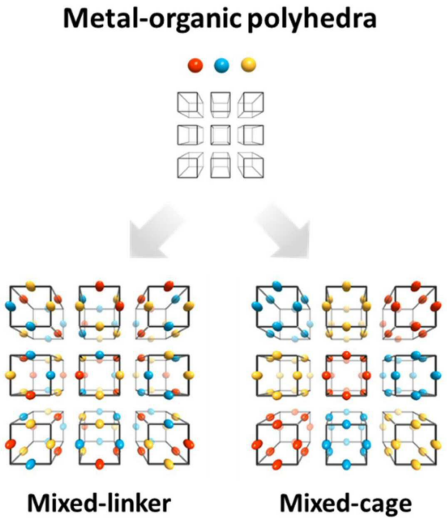
전체 청구항 수 : 총 20 항

(54) 발명의 명칭 **다변량 금속-유기다면체의 제조방법 및 다변량 금속-유기다면체**

(57) 요 약

본 발명은, 다변량 금속-유기다면체의 제조방법 및 다변량 금속-유기다면체에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 2종 이상의 금속-유기다면체를 준비하는 단계; 2종 이상의 금속-유기다면체와 제1 용매를 혼합하여 금속-유기다면체 용액을 형성하는 단계; 디알킬암모늄염 및 제2 용매를 혼합하여 디알킬암모늄염 용액을 형성하는 단계; 및 상기 금속-유기다면체 용액에 상기 디알킬암모늄염 용액을 첨가하고 재결정화하는 단계; 를 포함하는, 다변량 금속-유기다면체의 제조방법 및 다변량 금속-유기다면체에 관한 것이다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07F 5/00 (2018.08)
C07F 7/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485016731
과제번호	ARQ201805174003
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	환경정책기반공공기술개발사업(R&D)
연구과제명	환경오염 처리를 위한 자연생태 모방 혁신형 다공성 물질
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.01.01 ~ 2021.06.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

2종 이상의 금속-유기다면체를 준비하는 단계;

2종 이상의 금속-유기다면체와 제1 용매를 혼합하여 금속-유기다면체 용액을 형성하는 단계;

디알킬암모늄염 및 제2 용매를 혼합하여 디알킬암모늄염 용액을 형성하는 단계; 및

상기 금속-유기다면체 용액에 상기 디알킬암모늄염 용액을 첨가하고 재결정화하는 단계;

를 포함하는,

다변량 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 다변량 금속-유기다면체는, 금속 클러스터 및 유기 연결 리간드로 연결된 복수 개의 케이지를 포함하고,

상기 복수 개의 케이지는 다면체 네트워크를 형성하고,

상기 복수 개의 케이지는, 서로 유기 연결 리가드가 상이한 2종 이상의 케이지를 포함하는 것인,

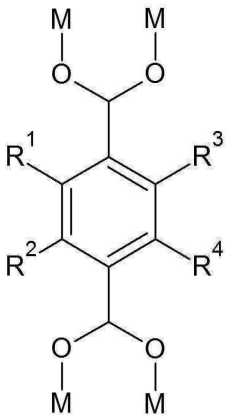
다변량 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기연결 리간드는, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것인, 다변량 금속-유기다면체의 제조방법:

[화학식 1]



(여기서, M은, 금속 클러스터의 금속과 연결 부위이고, R^1 내지 R^4는, 각각, 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO_2), 슬폰산기(-SO_3H),

아지드기(-N_3), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택된다.)

청구항 4

제3항에 있어서,

상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^4는, 각각, 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO_2), 슬폰산기(-SO_3H), 아지드기(-N_3) 및 탄소수 1 내지 10의 알코올기에서 선택되는 것인,

다변량 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 금속 클러스터는, 3핵성 금속 클러스터이며,

상기 금속 클러스터는, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Zr, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 것인,

다변량 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 금속-유기다면체 용액의 2종 이상의 금속-유기다면체 중 하나의 금속-유기다면체 대 나머지 금속-유기다면체의 몰비는, 1 : 1 내지 1 : 10인 것인,

다변량 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 2종 이상의 금속-유기다면체를 준비하는 단계는, 2종 이상의 금속-유기다면체를 각각 준비하고,

상기 2종 이상의 금속-유기 다면체를 준비하는 단계는,

금속클러스터 전구체; 유기연결 리간드 전구체; 및 용매;를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계; 및

상기 반응 혼합물을 가열하여 이소레티큘러 금속-유기다면체를 형성하는 단계;

를 포함하는 것인,

다변량 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 반응 혼합물은, 1종 또는 2종 이상의 유기연결 리간드 전구체를 포함하는 것인,

다변량 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 9

제7항에 있어서,

상기 금속 클러스터 전구체는, Cp_2MCl_2, Cp_2MH_2, Cp_2MClH 및 Cp_2MBr_2으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고,

상기 M은, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Zr, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 것인,

다변량 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 10

제7항에 있어서,

상기 금속-유기다면체를 형성하는 단계는, 상온 내지 200 ℃ 온도에서 가열하는 것인,

다변량 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 2종 이상의 금속-유기다면체는, 각각, 20 % 내지 80 %의 기공율을 갖는 것인,

다변량 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 디알킬암모늄염의 알킬은, 탄소수 1 내지 10의 알킬에서 선택되고,

상기 디알킬암모늄염은, 디알킬암모늄의 할로겐염인 것인,

다변량 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 13

금속 클러스터 및 유기 연결 리간드로 연결된 복수 개의 케이지;

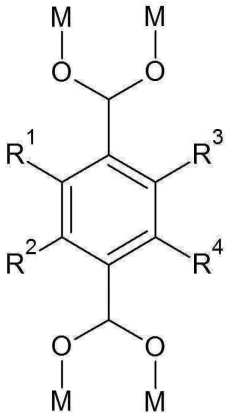
를 포함하고,

상기 유기 연결 리간드는 하기의 화학식 1로 표시되며,

상기 복수 개의 케이지는 다면체 네트워크를 형성하고,

상기 복수 개의 케이지는 서로 유기 연결 리가드가 상이한 2종 이상의 케이지를 포함하는 것인, 다변량 금속-유기다면체:

[화학식 1]



(여기서, M은, 금속 클러스터의 금속과 연결 부위이고, R^1 내지 R^4는, 각각, 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기($-CH_2OR$, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기($-NO_2$), 슬폰산기($-SO_3H$), 아지드기($-N_3$), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택된다.)

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 다변량 금속-유기다면체는, 제1항의 방법으로 제조된 것인,

다변량 금속-유기다면체.

청구항 15

제13항에 있어서,

상기 2종 이상의 케이지는 1종 또는 2종 이상의 유기연결 리간드를 포함하는 것인,

다변량 금속-유기다면체.

청구항 16

제13항에 있어서,

상기 2종 이상의 케이지 중 하나의 케이지 대 나머지 케이지의 몰비는, 1 : 1 내지 1 : 10인 것인,

다변량 금속-유기다면체.

청구항 17

제13항에 있어서,

상기 금속 클러스터는 $Cp_3Zr_3O(OH)_3(RCOO)_3$ 인 것인,

다변량 금속-유기다면체.

청구항 18

제13항의 다변량 금속-유기다면체를 포함하는, 제품.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 제품은, 분자 흡착, 저장 및 분리를 위한 제품, 촉매 및 센서 중 적어도 하나 이상인 것인,

제품.

청구항 20

제18항에 있어서,

상기 제품은, 분자 흡착, 저장 및 분리를 위한 흡착제이며,

상기 흡착제는, 탄화수소, 수분, 휘발성 유기 화합물 또는 산성가스를 흡착하는 것인,

제품.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 다변량 금속-유기다면체의 제조방법 및 다변량 금속-유기다면체에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 서로 다른 작용기로 이루어진 유기연결 리간드를 혼합하여 다변량 (Multivariate) 다공성 고체를 형성할 경우 (Mixed-linker 전략), 단일 작용기로 이루어진 고체보다 특정 물성면에서 향상된 결과를 보여 활발한 연구가 진행되고 있다. 혼합 성분이 단일 성분에 비해 신규한 특성을 나타내기 때문에 다양하게 기능화된 링커를 갖는 다변량 금속-유기골격체(multivariate metal-organic frameworks)의 중요성이 증가하고 있다. 이와 같이, 다변량 금속-유기골격체는 가스 분리, 수소 흡수, 약물 분자의 방출 및 촉매를 포함하여 다양한 용도에 사용되고 있다. 이러한 신규한 특성은 작용기 조합에 기인한 다양한 기공 유형에 관련된 것으로 예측될 뿐, 다변량 플랫폼에서 기공 유형은 연구 대상이며 분석이 어렵고, 다양한 유형의 케이지가 어떻게 형성되는지 알려진 바가 거의 없다.

[0003] 즉, 기존 다공성 플랫폼 물질인 금속-유기골격체는 다양한 작용기를 도입할 수 있으며 기존 물성의 향상을 기대할 수 있다. 하지만 기존의 혼합 전략을 이용할 경우, 고체 내에 다양한 작용기가 무작위로 혼합되어 있는 고체가 형성된다. 기존의 혼합 전략은, 금속-유기골격체 구조에서는 작용기들의 조합에 따른 기공 종류에 대한 이해가 어려울 뿐만 아니라 기공 수준에서 화학적 환경을 조절하는 것(예를 들어, 기공을 이루는 작용기의 위치를 조절하는 것)이 조절하는 것이 극도로 어렵다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 본 발명은 Zr 기반 금속-유기다면체에 다양한 작용기를 가진 유기 리간드를 효과적으로 도입하고, 이를 통해 작용기의 조절 및 위치 조절이 용이한, 새로운 다변량 Zr 기반 금속-유기다면체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명은, 본 발명에 의한 다변량 Zr 기반 금속-유기다면체의 제조방법을 통해서 다양한 작용기가 도입된 새로운 다변량 Zr 기반 금속-유기다면체를 제공하는 것이다.

[0006] 본 발명은, 본 발명에 의한 다변량 Zr 기반 금속-유기다면체를 포함하는 조성물을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 다변량 Zr 기반 금속-유기다면체를 포함하는 제품을 제공하는 것이다.

[0008] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

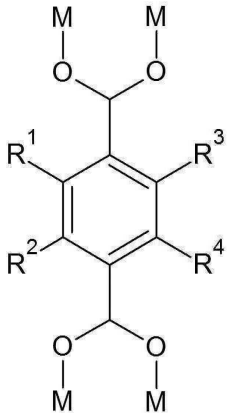
과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 2종 이상의 금속-유기다면체를 준비하는 단계; 2종 이상의 금속-유기다면체와 제1 용매를 혼합하여 금속-유기다면체 용액을 형성하는 단계; 디알킬암모늄염 및 제2 용매를 혼합하여 디알킬암모늄염 용액을 형성하는 단계; 및 상기 금속-유기다면체 용액에 상기 디알킬암모늄염 용액을 첨가하고 재결정화하는 단계; 를 포함하는, 다변량 금속-유기다면체의 제조방법에 관한 것이다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다변량 금속-유기다면체는, 금속 클러스터 및 유기 연결 리간드로 연결된 복수 개의 케이지를 포함하고, 상기 복수 개의 케이지는 다면체 네트워크를 형성하고, 상기 복수 개의 케이지는, 서로 유기 연결 리가드가 상이한 2종 이상의 케이지를 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기연결 리간드는, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0012] [화학식 1]

[0013] 

[0014] (여기서, M은, 금속 클러스터의 금속과 연결 부위이고, R^1 내지 R^4는, 각각, 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO_2), 슬폰산기(-SO_3H), 아지드기(-N_3), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택된다.)

[0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^4는, 각각, 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO_2), 슬폰산기(-SO_3H), 아지드기(-N_3) 및 탄소수 1 내지 10의 알코올기에서 선택되는 것일 수 있다.

[0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 클러스터는, 3핵성 금속 클러스터이며, 상기 금속 클러스터는, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Zr, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로

이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-유기다면체 용액의 2종 이상의 금속-유기다면체 중 하나의 금속-유기다면체 대 나머지 금속-유기다면체의 몰비는, 1 : 1 내지 1 : 10인 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 2종 이상의 금속-유기다면체를 준비하는 단계는, 2종 이상의 금속-유기다면체를 각각 준비하고, 상기 2종 이상의 금속-유기 다면체를 준비하는 단계는, 금속클러스터 전구체; 유기연결 리간드 전구체; 및 용매;를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계; 및 상기 반응 혼합물을 가열하여 이소레티큘러 금속-유기다면체를 형성하는 단계; 를 포함하는 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반응 혼합물은, 1종 또는 2종 이상의 유기연결 리간드 전구체를 포함하는 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 클러스터 전구체는, Cp_2MCl_2, Cp_2MH_2, Cp_2MClH 및 Cp_2MBr_2으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하고, 상기 M은, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Zr, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 것일 수 있다.

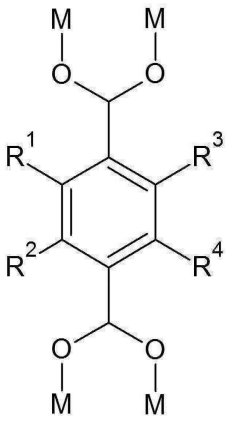
[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-유기다면체를 형성하는 단계는, 상온 내지 200 ℃ 온도에서 가열하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 2종 이상의 금속-유기다면체는, 각각, 20 % 내지 80 %의 기공율을 갖는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 디알킬암모늄염의 알킬은, 탄소수 1 내지 10의 알킬에서 선택되고, 상기 디알킬암모늄염은, 디알킬암모늄의 할로겐염인 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속 클러스터 및 유기 연결 리간드로 연결된 복수 개의 케이지; 를 포함하고, 상기 유기 연결 리간드는 하기의 화학식 1로 표시되며, 상기 복수 개의 케이지는 다면체 네트워크를 형성하고, 상기 복수 개의 케이지는 서로 유기 연결 리가드가 상이한 2종 이상의 케이지를 포함하는 것인, 다변량 금속-유기다면체에 관한 것이다.

[0025] [화학식 1]

[0026] 

[0027] (여기서, M은, 금속 클러스터의 금속과 연결 부위이고, R^1 내지 R^4는, 각각, 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기($-CH_2OR$, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기($-NO_2$), 슬폰산기($-SO_3H$), 아지드기($-N_3$), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택된다.)

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다변량 금속-유기다면체는, 본 발명에 의한 방법으로 제조된 것일 수 있다.

[0029] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 2종 이상의 케이지는 1종 또는 2종 이상의 유기연결 리간드를 포함하는 것일 수 있다.

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 2종 이상의 케이지 중 하나의 케이지 대 나머지 케이지의 몰비는, 1 : 1 내지 1 : 10인 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 클러스터는 $Cp_3Zr_3O(OH)_3(RCOO)_3$ 인 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따라, 다변량 금속-유기다면체를 포함하는, 제품에 관한 것이다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제품은, 분자 흡착, 저장 및 분리를 위한 제품, 촉매 및 센서 중 적어도 하나 이상인 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제품은, 분자 흡착, 저장 및 분리를 위한 흡착제이며, 상기 흡착제는, 탄화수소, 수분, 휘발성 유기 화합물 또는 산성가스를 흡착하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0035] 본 발명은, 새로운 다변량 금속-유기다면체의 제조방법을 제공하고, 새로운 금속-유기다면체 플랫폼을 제시하여 다양한 작용기 조합에 따른 케이지(cage) 종류를 분석하고 또한 조절 가능성을 증명할 수 있다. 또한, 본 발명은 작용기 위치 조절이 가능한 다변량 Zr 기반 금속-유기다면체를 제시하며, 이는 기체 흡착, 분자 분리, 촉매와 같은 물성의 향상을 기대할 수 있는 새로운 다변량 다공성 플랫폼을 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0036] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 다변량 금속-유기다면체의 mixed-cage 전략과 mixed-linker 전략을 비교하여 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 다변량 금속-유기다면체의 다변량 다공성 고체의 플랫폼으로서 Zr 기반 금속-유기다면체의 구조 및 다양한 유기연결 리간드의 후보군을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 3는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해 제조된 다변량 금속-유기다면체에서 두 개의 작용기를 이용한 다변량 전략 및 이론적 케이지 형태를 비교하여 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해 제조된 다변량 금속-유기다면체에서 유기연결 리간드의 작용기 배열에 따른 케이지의 구성비율을 UMOP-1-*af* 및 UMOP-1-*AF*의 전기 분무 이온화 질량 스펙트럼(Electrospray ionization mass spectra)으로 나타낸 것이며, BDC(a)와 BDC-Br(f)를 혼합하여, mixed-linker 전략과 mixed-cage 전략에 의해 합성된 다변량 금속-유기다면체를 각 UMOP-1-*af*와 UMOP-1-*AF*라 명명한다.

도 5는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해 제조된 다변량 금속-유기다면체에서 케이지를 NMR로 분석하여 그 비율을 나타낸 것으로, mixed-linker 및 mixed-cage 샘플에서 BDC 및 BDC-Br의 화학양론적 제어(Stoichiometric control)가 가능하다. UMOP-1-*af* 및 UMOP-1-*AF*에서 BDC-Br의 몰비 (%)를 표시한 것이다.

도 6은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예 및 비교예에 의해 제조된 다변량 금속-유기다면체에서 혼합된 작용기의 수가 증가에 따라 mixed-linker 및 mixed-cage 전략으로 생성될 수 있는 케이지 유형의 수를 계산하여 나타낸 것이다.

도 7a은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 다변량 금속-유기다면체에서 2개에서 6개로 작용기의 증가에 따른 mixed-linker 및 mixed-cage system의 케이지 populations의 차이를 나타낸 것으로, binary에서 senary mixing system까지 mixed-linker UMOP-1 시리즈의 ESI-MS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7b는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 다변량 금속-유기다면체에서 2개에서 6개로 작용기의 증가에 따른 mixed-linker 및 mixed-cage system의 케이지 populations의 차이를 나타

낸 것으로, mixed-cage UMOP-1 시리즈의 ESI-MS 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 8은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예 및 비교예에서 제조된 다변량 금속-유기다면체의 PXRD 결과를 나타낸 것이다. 모두 동일한 구조를 가짐을 확인할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0037] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0038] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0039] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0040] 이하, 본 발명의 다변량 금속-유기다면체의 제조 방법 및 다변량 금속-유기다면체 및 이의 응용에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0041] 본 발명은, 본 발명의 다변량 금속-유기다면체의 제조 방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, mixed-cage 전략을 통해서 다변량 금속-유기다면체를 합성하고, 케이지 (cage) 단위로 작용기 조합과 작용기 위치 조절이 용이하고, 이를 활용하여 새로운 물성의 다변량 금속-유기다면체를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명은, mixed-cage 전략을 통해서는 단일 작용기로만 이루어진 고체 (혹은 mixed-linker 전략을 통해 합성된 고체)와 동일한 backbone 구조를 가지면서, 서로 다른 cage가 혼합된 다변량 고체를 형성할 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 2종 이상의 금속-유기다면체를 준비하는 단계; 2종 이상의 금속-유기다면체와 제1 용매를 혼합하여 금속-유기다면체 용액을 형성하는 단계; 디알킬암모늄염 및 제2 용매를 혼합하여 디알킬암모늄염 용액을 형성하는 단계; 및 상기 금속-유기다면체 용액에 상기 디알킬암모늄염 용액을 첨가하고 재결정화하는 단계; 를 포함할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 2종 이상의 금속-유기다면체를 준비하는 단계는, 유기연결 리간드를 이용하여 금속클러스터의 구조 상의 변화 없이 다면체 네트워크를 형성하고, 미세다공성(microporous)을 나타내는 이소레티큘러 금속-유기다면체를 제조할 수 있다. 상기 2종 이상의 금속-유기다면체는 서로 간에 유기연결 리간드를 달리하여 형성된 것이며, 이들은 유기연결 리간드에 따라 서로 상이한 작용기를 갖는 케이지를 포함한다. 즉, 각 금속-유기다면체는, 금속클러스터와 유기연결 리간드가 연결되어 형성된 1종 또는 2종 이상의 케이지를 포함하고, 바람직하게는 1종의 케이지를 포함한다. 즉, 1종 또는 2종 이상의 케이지는 1종 또는 2종 이상의 유기연결 리간드를 포함하거나 또는 유기연결 리간드에 의해 1종 또는 2종 이상의 작용기를 포함하는 것이다.

[0044] 본 발명의 일 예로, 상기 이소레티큘러 금속-유기다면체는, 이소레티큘러 금속-유기다면체 전체에 대해 20 % 내지 80 %; 또는 30 % 내지 70 %의 부피 분율의 기공을 포함할 수 있다.

[0045] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 2종 이상의 금속-유기다면체를 준비하는 단계는, 2종 이상의 금속-유기다면체를 각각 준비하는 것으로, 금속클러스터 전구체; 유기연결 리간드 전구체; 및 용매;를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계; 및 상기 반응 혼합물을 가열하여 이소레티큘러 금속-유기다면체를 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 예로, 상기 금속 클러스터 전구체는, 3핵성 금속 클러스터 전구체이며, 금속 메탈로센의 황산염, 질산염, 염산염, 탄산염, 할로겐염, 인산염, 수산화물 및 수소화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속 클러스터 전구체는, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Zr, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있다.

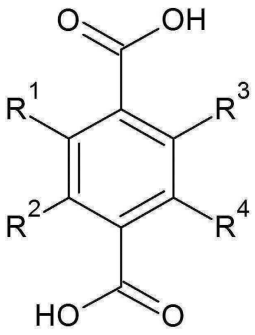
[0047] 본 발명의 일 예로, 상기 금속 클러스터 전구체는, Cp_2MCl_2, Cp_2MH_2, Cp_2MClH 및 Cp_2MBr_2으로 이루어진 군에서 선

택된 1종 이상을 포함하고, 상기 M은, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Zr, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Zr일 수 있다. 예를 들어, Cp_2ZrCl_2, Cp_2ZrH_2, Cp_2ZrClH, Cp_2ZrBr_2 등일 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 예로, 상기 반응 혼합물은, 각각 1종 또는 2종 이상의 유기연결 리간드 전구체를 포함하고, 바람직하게는 1종의 유기연결 리간드 전구체를 포함할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 예로, 상기 유기연결 리간드 전구체는, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 하기의 화학식 3에서 R^1 내지 R^4에 치환되는 작용기를 다양하게 조절하여 금속-유기다면체의 기능을 개선 및 부여할 수 있다.

[0050] [화학식 1]

[0051] 

[0052] 여기서, R^1 내지 R^4는, 각각, 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO_2), 슬폰산기(-SO_3H), 아지드기(-N_3), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택될 수 있다.

[0053] 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^4는, 각각, 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO_2), 슬폰산기(-SO_3H), 아지드기(-N_3) 및 탄소수 1 내지 10의 알코올기에서 선택될 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 예로, 상기 용매는, 물 및/또는 유기용매를 포함할 수 있고, 상기 유기 용매는, 탄소수 1 ~ 10의 알코올, 에틸렌 글리콜, 글리세롤과 같은 알킬렌 폴리올, 시클로헥산올, 탄소수 2 ~ 10 케톤, 탄화수 N,N'-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디에틸포름아미드(DEF), N,N-디메틸아세트아미드(DMA), 아세토니트릴, 디옥산, 클로로벤젠, 피리딘, N-메틸 피롤리돈(NMP), 설포란, 테트라하이드로퓨란(THF), 감마-부티로락톤, C1-C12 알킬아민, 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 아세톤, 메틸에틸케톤, 클로로포름, 디클로로메탄 등일 수 있다.

[0055] 본 발명의 일 예로, 상기 금속-유기다면체를 형성하는 단계는, 상온; 상온 이상; 50 ℃ 이상; 50 ℃ 내지 200 ℃; 50 ℃ 내지 150 ℃; 또는 50 ℃ 내지 80 ℃에서 상기 반응 혼합물을 가열할 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 2종 이상의 금속-유기다면체와 제1 용매를 혼합하여 금속-유기다면체 용액을 형성하는 단계는, 상기 2종 이상의 금속-유기다면체 중 하나의 금속-유기다면체 대 나머지 금속-유기다면체의 혼합비 1 : 1 내지 1 : 10; 또는 1 : 1 내지 1 : 5 (몰비);로 구성하고, 제1 용매와 혼합하여 용액을 형성할 수 있다.

[0057] 본 발명의 일 예로, 상기 제1 용매는, 물 및/또는 유기용매를 포함할 수 있고, 상기 유기 용매는, 탄소수 1 ~ 10의 알코올, 에틸렌 글리콜, 글리세롤과 같은 알킬렌 폴리올, 시클로헥산올, 탄소수 2 ~ 10 케톤, 탄화수 N,N'-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디에틸포름아미드(DEF), N,N-디메틸아세트아미드(DMA), 아세토니트릴, 디옥산, 클로로벤젠, 피리딘, N-메틸 피롤리돈(NMP), 설포란, 테트라하이드로퓨란(THF), 감마-부티로락톤, C1-

C12 알킬아민, 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 아세톤, 메틸에틸케톤, 클로로포름, 디클로로메탄 등일 수 있다.

[0058] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 디알킬암모늄염 및 제2 용매를 혼합하여 디알킬암모늄염 용액을 형성하는 단계는, 탄소수 1 내지 10의 알킬을 포함하고, 디알킬암모늄의 할로겐염인 디알킬암모늄염의 용액을 제조하는 것이다. 예를 들어, 디메틸암모늄 아이오다이드 (Dimethylammonium iodide), 디에틸암모늄 아이오다이드(Diethylammonium iodide), 디메틸암모늄클로라이드(Dimethylammonium chloride), 디메틸암모늄브로마이드(Dimethylammonium bromide) 등일 수 있다.

[0059] 본 발명의 일 예로, 상기 제2 용매는 상기 제1 용매와 동일하거나 또는 상이할 수 있으며, 상기 제2 용매는 제1 용매에서 언급한 바와 같다.

[0060] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-유기다면체 용액에 상기 디알킬암모늄염 용액을 첨가하고 재결정화하는 단계는, 0 ℃ 이상; 10 ℃ 내지 50 ℃; 상온 내지 40 ℃의 온도에서 1 시간 이상; 5 시간 이상; 12 시간 이상; 또는 1일 이상 동안 보관하여 재결정화 공정을 진행할 수 있다. 상기 재결정화를 통해서 상기 2종 이상의 금속-유기다면체의 케이지로 다면체 네트워크를 형성하고, 이는 2종 이상의 케이지로 구성된 다공성 금속-유기다면체를 형성하고, 상기 2종 이상의 케이지는 상기 2종 이상의 금속-유기다면체의 혼합비로 동일한 비율로 구성될 수 있다.

[0061] 즉, 이는 도 1 및 도 3을 참조하면, 본 발명의 제조방법에 따라 2종 이상의 금속-유기다면체 혼합에 의해 2종 이상의 케이지가 혼합되는 Mixed-cage 전략을 적용할 경우에, 단일 작용기로 이루어진 기공(cage)들이 혼합되어 있는 다변량 다공성 고체를 형성하고, 이는 다변량 다공성 고체를 형성할 때 하나의 기공을 한 종류의 작용기로만 이루어지도록 하는 전략으로, 기공 수준에서 작용기를 조절하는 혼합 전략이다. 반면에, 기존의 작용기(유기연결 리간드)를 혼합하는 방식인 Mixed-linker에 의해 작용기가 무작위로 혼합되는 고체를 형성하고, 이는 기공 수준에서 조절된 작용기의 조절 및 위치 제어가 어려운 것을 알 수 있다.

[0062] 또한, 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 금속-유기다면체의 경우 금속-유기골격체와는 다르게 processability를 가지고 있어 (Methanol, Dimethyl sulfoxide과 같은 용매에 녹여) 형성된 cage의 종류의 분석이 가능하여, 형성된 기공(케이지)의 종류 및 특성을 분석 기술을 제공할 수 있다.

[0063] 본 발명은, 다변량 금속-유기다면체에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 다변량 금속-유기다면체는, 2종 이상의 이소레티큘러 금속-유기다면체를 혼합하여 2종 이상의 기공(케이지)를 포함하는 다변량 다공성 고체이다.

[0064] 즉, 상기 다변량 금속-유기다면체는, 금속 클러스터 및 유기 연결 리간드로 연결된 복수 개의 케이지를 포함하고, 상기 복수 개의 케이지는 다면체 네트워크를 형성하는 것으로, 상기 복수 개의 케이지는, 서로 유기 연결 리가드가 상이한 2종 이상의 케이지를 포함할 수 있다. 상기 2종 이상의 케이지는 각각, 1종 또는 2종 이상의 유기연결 리간드를 포함할 수 있다.

[0065] 본 발명의 일 예로, 상기 2종 이상의 케이지 중 하나의 케이지 대 나머지 케이지의 몰비는, 1 : 1 내지 1 : 10 일 수 있다.

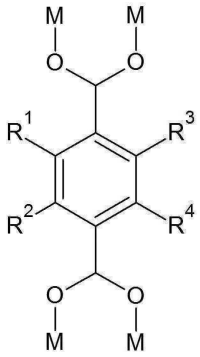
[0066] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이소레티큘러 금속-유기다면체는, 유기연결 리간드(또는, 유기 연결제)에 의해 기하학적 형태로 다면체 네트워크를 형성한 3핵성 금속클러스터를 포함하고, 화학적 안정성이 우수하고, 다공성의 이소레티큘러 금속-유기다면체일 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이소레티큘러 금속-유기다면체는, 3핵성 금속클러스터; 및 상기 3핵성 금속클러스터와 배위 결합을 형성하는 유기연결 리간드; 를 포함할 수 있다. 상기 3핵성 금속클러스터는, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Zr, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Zr일 수 있다. 예를 들어, 상기 3핵성 금속클러스터는, $Cp_3Zr_3O(OH)_3(RCOO)_3$일 수 있다.

[0068] 본 발명의 일 예로, 상기 유기연결 리간드는, 상기 3핵성 금속클러스터와 배위 결합을 형성하여 상기 3핵성 금속클러스터의 구조를 유지하면서 3핵성 금속클러스터를 연결하여 다공성의 3핵성 금속클러스터의 다면체 네트워크를 형성할 수 있다. 상기 유기연결 리간드는, 다양한 화학적 작용기가 치환되고, 이를 이용하여 3핵성 금속클러스터의 구조적 변형 없이 다양한 화학적 반응과 응용에 이용할 수 있도록 화학적 작용기를 갖는 이소레티큘러 금속-유기다면체 시리즈를 제공할 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 예로, 상기 유기연결 리간드는, 하기의 화학식 2로 표시되는 유기연결 리간드 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0070] [화학식 2]

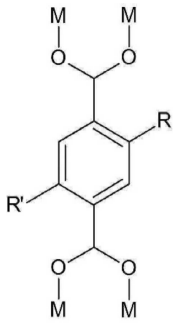
[0071] 

[0072] 여기서, M은, 3핵성 금속 클러스터의 금속과 연결 부위이고, R^1 내지 R^4는, 각각, 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO_2), 슬폰산기(-SO_3H), 아지드기(-N_3), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택될 수 있다.

[0073] 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^4는, 각각, 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO_2), 슬폰산기(-SO_3H), 아지드기(-N_3) 및 탄소수 1 내지 10의 알코올기에서 선택될 수 있다.

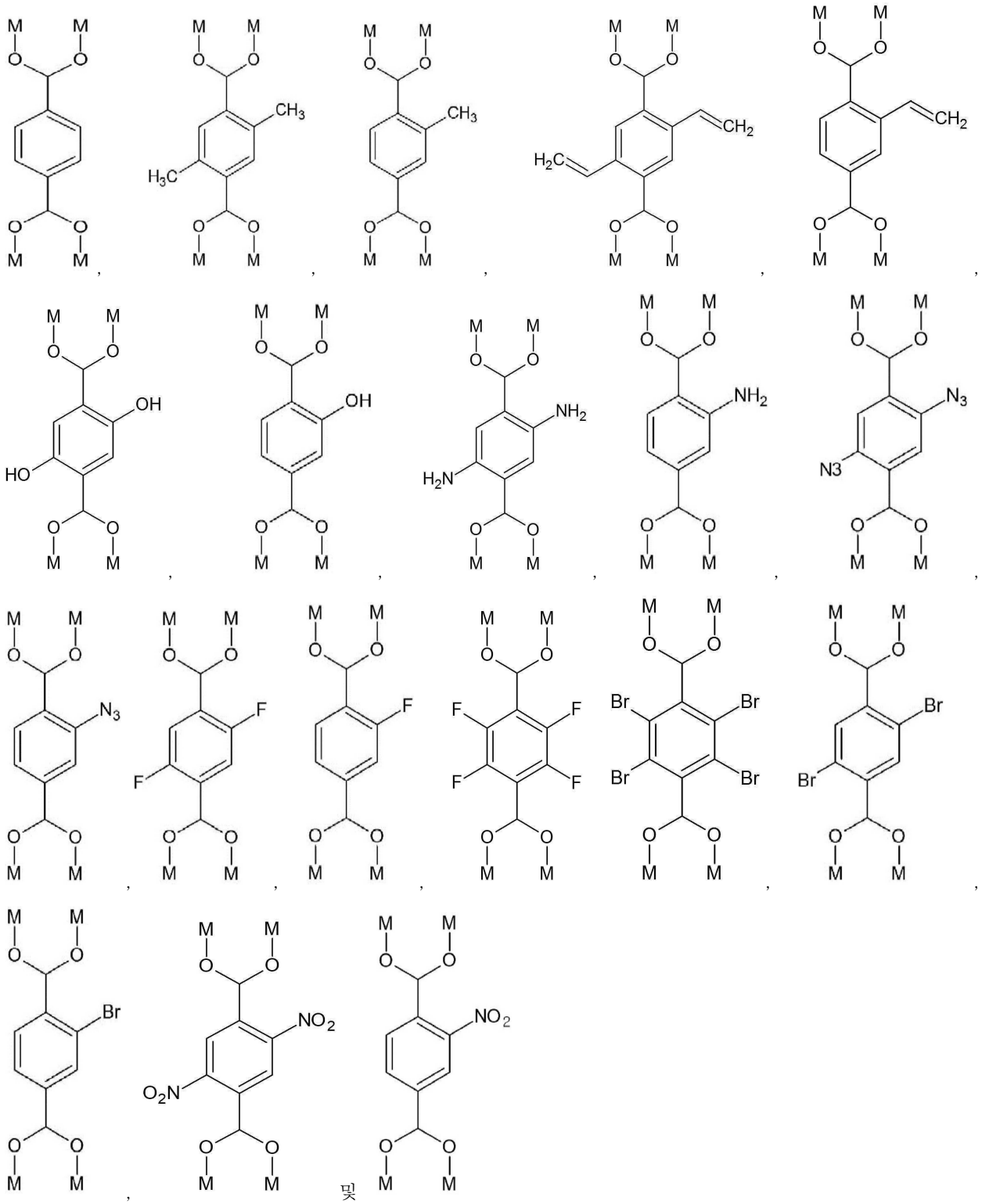
[0074] 더 바람직하게는, 상기 유기연결 리간드는, 하기의 화학식 3으로 표시되는 유기연결 리간드 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0075] [화학식 3]

[0076] 

[0077] 여기서, R 및 R'는, 각각, 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO_2), 슬폰산기(-SO_3H), 아지드기(-N_3) 및 탄소수 1 내지 10의 알코올기에서 선택될 수 있다.

[0078] 예를 들어, 상기 유기연결 리간드는 하기의 유기연결 리간드에서 선택될 수 있다.

[0079] 

[0080] 본 발명의 일 예로, 상기 금속 클러스터는, 상기 언급한 금속 클러스터 전구체에 따라 결정되고, 예를 들어, 상기 금속 클러스터는 $Cp_3Zr_3O(OH)_3(RCOO)_3$ 일 수 있다.

[0081] 본 발명의 일 예로, 상기 다변량 금속-유기다면체는, 동일하거나 또는 상이한 3핵성 금속클러스터 및/또는 기하학적으로 동일하거나 또는 상이한 형태의 결정 구조에 의한 다면체 네트워크를 포함하고, 상기 다면체 네트워크는 다양한 형태로 배열될 수 있다. 즉, 도 1 및 도 2를 참조하면, 유기연결 리간드의 배위 결합에 의해 금속-유기다면체는 3핵성 금속클러스터($Cp_3Zr_3O(OH)_3(RCOO)_3$)의 사면체 형태의 네트워크를 형성하고, 상기 사면체 형태의 네트워크의 배열 또는 조합에 따라 확장된 육팔면체(Rhombicuboctahedron)와 같은 형태로 팩킹될 수 있다.

[0082] 본 발명의 일 예로, 상기 다변량 금속-유기다면체의 다면체 네트워크(또는, 케이지)는, 300 nm 이하; 100 nm 이

하; 10 nm 이하; 또는 1 nm 이하의 크기를 가질 수 있고, 상기 크기는, 직경, 길이, 부피 등일 수 있다.

[0083] 본 발명의 일 예로, 상기 다변량 금속-유기다면체는, 단일 또는 복수 개가 배열 또는 팩킹되어 1 nm 이상의 크기, 10 nm 이상; 50 nm 이상; 100 nm 이상; 500 nm 이상; 1 ㎛ 이상; 10 ㎛ 내지 200 ㎛; 또는 50 ㎛ 내지 150 ㎛ 크기의 팩킹 구조체로 형성될 수 있다. 상기 크기는, 직경, 길이, 부피 등일 수 있다.

[0084] 본 발명의 일 예로, 상기 다변량 금속-유기다면체는, 상기 다변량 금속-유기다면체 전체에 대해 20 % 내지 80 %; 또는 30 % 내지 70 %의 부피 분율의 기공을 포함하고, 구조적 및 화학적 안정성이 우수한 고유한 다공성 특성을 인하여 촉매; 및/또는, 물질(화학종, 분자 등)의 분리, 저장 및 센서, 화학반응을 위한 흡착제로 적용될 수 있다.

[0085] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 다변량 금속-유기다면체를 포함하는 제품에 관한 것이다. 상기 제품은, 다변량 금속-유기다면체가 함침, 코팅, 증착, 혼합, 성형 등에 의해서 포함되는 기재를 포함하는 것일 수 있으며, 상기 기재는 제품의 용도 및/또는 기능에 따라 적절하게 선택될 수 있다. 또한, 상기 제품은, 액상, 분말, 과립 등의 고상, 현탁액, 슬러리, 에멀젼, 서스펜션, 페이스트, 에어로졸, 스프레이 등의 제형일 수 있다. 이는 다변량 금속-유기다면체 자체 또는 다변량 금속-유기다면체를 포함하는 조성물에 해당될 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제품은, 예를 들어, 상기 기재는, 예를 들어, 다공성 또는 비다공성일 수 있고, 섬유; 목재; 셀룰로오스 종이; 직물; 및 금속, 폴리머 수지 또는 유리의 분말, 시트, 필름 또는 비즈; 로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0087] 예를 들어, 상기 제품은, 예를 들어, 보호/차단막 또는 필름, 운동복, 운동화, 등산복, 텐트, 등산화, 장갑, 장화, 마스크, 모자, 헬멧, 화학적 여과기의 방독면, 방역복, 방독면 정화통, 집단보호장비의 가스여과기, 소방의류 및 장비 등의 보호 의류 및 보호 장비, 제약(분말, 액상, 에멀젼, 캡슐 등의 형태), 거즈, 솜, 밴드 등의 의료 용구, 코스메틱, 센서, 필터, 방향제, 흡착제, 촉매물질, 공기정화기 등에 적용될 수 있으며, 이에 제한하는 것은 아니다. 상기 센서는 유기인계 농약의 감지 또는 모니터링을 위한 것으로, 유기인계 농약의 접촉 및 분해 과정에서 발색(또는, 비색), 형광, 형광 강도, 전기적 신호 등을 통해 감지 또는 모니터링할 수 있으며, 이를 기능을 위해서 적절한 첨가제를 더 포함할 수 있다.

[0088] 본 발명의 일 예로, 상기 흡착제는, 기체, 액체 및 고체 물질 중 1종 이상을 흡착하여 저장, 분리 및 화학반응을 위해 적용될 수 있다.

[0089] 예를 들어, 상기 기체로 산성, 염기성 가스, 탄화수소류, 오존 가스, 유기 및 무기계 유리 가스 등일 수 있으며, 보다 구체적으로, 이산화탄소, 일산화탄소, NOx, SOx, HCl, HF, NH_3, 메틸아민, 포름알데히드, 황화수소, 아민, 메틸메르캅탄, 수소, 산소, 질소, 메탄, 파라핀, 올레핀 등일 수 있고, 상기 액체로 VOC (휘발성 유기 화합, Volatile Organic Compounds), 살균제, 가솔린, 디젤, 오일, 알코올 등이며, 상기 고체로는 전이금속, Pt, Pd 등의 귀금속, Hg, Cr 등의 이온 및/또는 입자, 100 nm 이하의 나노입자 등일 수 있다.

[0090] 예를 들어, 상기 언급한 물질의 흡착, CO/CO_2 분리, $H_2S/CO_2/CH_4$ 분리, N_2/프로판/프로필렌 분리, 자일렌 이성질체 분리, N_2/S 분리, 유기 질소화합물 흡착, 유기 황화합물 흡착 등에 이용될 수 있다.

[0091] 예를 들어, 상기 흡착제는, 히트펌프용 흡착제, 냉방기용 흡착제 및 수분 흡착제 등일 수 있다.

[0092] 본 발명의 일 예로, 상기 촉매물질은, 불균일 촉매, 산/염기 촉매, 산화/환원 촉매, 광촉매, 촉매담체 등일 수 있다.

[0093] 본 발명의 일 예로, 상기 센서는, 생체 반응 또는 물질 감지를 위한 센서, 화학종의 감지 또는 모니터링을 위한 센서, 예를 들어, 가스 센서 등일 수 있다.

[0094] **합성예 1: UMOP-1-R (R=H, CH_3, OH, $(CH_3)_2$, Br)의 합성**

[0095] **(1) UMOP-1-H**

[0096] Cp_2ZrCl_2 (17.5 mg, 0.06 mmol), H_2BDC (5 mg, 0.03 mmol), DMA (N, N-dimethylacetamide, 1 mL) 및 H_2O (0.15 mL)을 5 mL vial에 첨가하였다. 용액을 오븐에서 60 ℃에서 8 시간 동안 가열하고 30 ℃로 4 시간 동안 냉각시켰다. 무색 입방체 결정이 얻어져 fresh DMA (1 mL)에 보관하였다.

[0097] **(2) UMOP-1-CH_3**

[0098] $H_2BDC-CH_3$ (5.4 mg, 0.03 mmol) 외에는 UMOP-1-H와 동일한 방법으로 제조하였다.

[0099] **(3) UMOP-1-OH**

[0100] $H_2BDC-OH$ (5.5 mg, 0.03 mmol) 외에는 UMOP-1-H와 동일한 방법으로 제조하였다.

[0101] **(4) UMOP-1-$(CH_3)_2$**

[0102] $H_2BDC(CH_3)_2$ (5.8 mg, 0.03 mmol) 외에는 UMOP-1-H와 동일한 방법으로 제조하였다.

[0103] **(5) UMOP-1-Br**

[0104] $H_2BDC-Br$(7.4 mg, 0.03 mmol) 및 소량의 H_2O (0.05 mL)를 사용한 것 외에는 UMOP-1와 동일한 방법으로 제조하였다.

[0105] UMOP-1-R 시리즈는 용액을 24 시간 동안 30 ℃ 오븐에 두었다. NMR 및 ESI-MS 분석을 위해, 합성된 샘플을 여과하고 DMA (4 mL x 2) 및 아세톤 (4 mL x 2)으로 세척하였다. 다음으로 여과된 고체를 필터 세트에서 5 분 동안 건조시켰다.

[0106] **실시예: Mixed-Cage UMOP-1 Series의 합성**

[0107] 단일 성분 UMOP-1-R 샘플은, 20 mL 바이알에서 4 배 더 큰 규모로 준비하였다. 획득한 결정을 DMA (4 mL x 4)와 아세톤 (4 mL x 4)으로 4 일 동안 세척하였다. 결정을 여과하고 3 시간 동안 감압 건조시켰다. 10mL 바이알에 UMOP-1-R 분말, MeOH (2mL) 및 DMA (1mL)를 첨가하였다. 별도로, $(CH_3)_2NH_2Cl$ (10 mg)을 초음파 처리를 통해 DMA (1 mL)에 용해시켰다. UMOP-1-R 용액에 $(CH_3)_2NH_2Cl$ 용액을 첨가하였다. 혼합 용액을 vortex mixer로 교반하고 ice bath 로 옮겼다. 차가운 아세톤 (2mL)을 첨가한 후, 용액을 다시 혼합하고 ice bath에서 40 분 동안 그대로 두었다. 이어서, 실온에서 약 2 시간 동안 재결정화를 진행하였다. 혼합물을 여과하고 DMA (2 mL x 2) 및 아세톤 (2 mL x 2)으로 세척하였다. 그 후 여과된 고체를 5 분 동안 필터 세트에서 건조시켰다. 이원(binary) 및 삼원(ternary) 시스템의 경우에, 모든 절차는 ice bath을 사용하지 않고 실온에서 처리되었다.

[0108] UMOP-1-R은 UMOP-1-H, UMOP-1-CH3, UMOP-1-NH_2, UMOP-1-OH, UMOP-1-$(CH_3)_2$ 및 UMOP-1-Br에서 선택되며, 작용기 "R"에 의해 기능화된 케이지를 제공한다. 그 비율은 표 1(단위: mole)에 나타내었다.

[0109] **비교예 : Mixed-Linker UMOP-1 Series의 합성**

[0110] 20 mL 바이알에 Cp_2ZrCl_2 (70 mg, 0.24 mmol), 링커 (총 0.12 mmol), DMA (4 mL) 및 H_2O (0.6 mL)을 첨가했습니다. 용액을 60 ℃에서 8 시간 동안 오븐에서 가열하고 4 시간 동안 30 ℃로 냉각시켰다. 가열 후, 모액을 fresh DMA (4 mL)로 교환하였다. 추가의 특징화를 위해, 수득된 결정을 여과하고 DMA (4 mL x 2) 및 아세톤 (4 mL x 2)으로 세척하였다. 여과된 고체를 5 분 동안 filter set에서 건조시켰다. 링커는 H_2BDC, $H_2BDC-CH_3$, $H_2BDC-NH_2$, $H_2BDC-OH$, $H_2BDC-(CH_3)_2$, $H_2BDC-Br$ 및 $H_2BDC-NO_2$ 중 선택되고, 혼합비는 표 1(단위: mole)로 나타내었다.

[0111] **UMOP-1-R의 양이온 교환 공정 (R = H, CH_3, NH_2, OH, $(CH_3)_2$, Br)**

[0112] 양이온 교환을 위해 UMOP-1-R 샘플을 2 배 더 큰 규모로 준비하여 DMA (2mL)에 보관했습니다. 용매를 $CHCl_3$ (4 mL x 4) 중 0.1 M$(CH_3)_2NH_2Cl$ 용액으로 2 일 동안 교환하였다. 이어서, 양이온 용액을 fresh $CHCl_3$ (4 mL x 4)로 2 일 동안 교환하였다. 2일 동안 4 번 $CHCl_3$ 세척 후 대부분의 프리 양이온 분자가 제거되었지만, 16 번 세척한 후에도 양이온의 양이 변하지 않았음을 확인하였다. 세척된 샘플을 여과하고 5 분 동안 필터 세트에서 건조시켰다. 건조된 고체 (2 mg)를 ^1H NMR 측정을 위해 CD_3OD (0.6 mL)에 용해시켰다.

[0113] [표 1]

Compound	BDC	BDC-CH_3	BDC-NH_2	BDC-OH	BDC-$(CH_3)_2$	BDC-Br	BDC-NO_2
Mixed-linker systems							
UMOP-1-*af*	1.0	-	-	-	-	1.1	-
UMOP-1-*cd*	-	-	1.0	1.2	-	-	-
UMOP-1-*ce*	-	-	1.0	-	1.2	-	-
UMOP-1-*cf*	-	-	1.0	-	-	1.1	-
UMOP-1-*cg*	-	-	1.0	-	-	-	1.1
UMOP-1-*de*	-	-	-	1.0	1.0	-	-
UMOP-1-*df*	-	-	-	1.0	-	1.1	-
UMOP-1-*eg*	-	-	-	-	1.0	-	0.9
UMOP-1-*fg*	-	-	-	-	-	1.0	1.0
UMOP-1-*aef*	1.0	-	-	-	1.0	1.1	-
UMOP-1-*bcf*	-	1.0	1.2	-	-	1.1	-
UMOP-1-*cfg*	-	-	1.0	-	-	1.0	0.9
UMOP-1-*deg*	-	-	-	1.0	1.3	-	0.9
UMOP-1-*efg*	-	-	-	-	1.0	0.9	0.8
UMOP-1-*adef*	1.0	-	-	0.9	1.1	0.9	-
UMOP-1-*aefg*	1.0	-	-	-	1.0	0.9	0.8
UMOP-1-*cefg*	-	-	1.0	-	1.2	1.1	1.0
UMOP-1-*abefg*	1.0	0.9	-	-	1.1	0.9	0.9
UMOP-1-*acdef*	1.0	-	1.0	1.1	1.2	1.0	-
UMOP-1-*acefg*	1.0	-	1.0	-	1.2	1.0	0.8
UMOP-1-*abcdef*	1.0	1.0	1.0	1.0	1.2	0.9	-
UMOP-1-*abdefg*	1.0	0.9	-	0.8	0.9	0.7	0.7
Mixed-cage systems							
UMOP-1-*AF*	1.0	-	-	-	-	1.0	-
UMOP-1-*CD*	-	-	1.0	1.2	-	-	-
UMOP-1-*CF*	-	-	1.0	-	-	0.9	-
UMOP-1-*DE*	-	-	-	1.0	1.1	-	-
UMOP-1-*AEF*	1.0	-	-	-	0.9	1.2	-
UMOP-1-*ADEF*	1.0	-	-	1.0	1.2	0.9	-
UMOP-1-*ACDEF*	1.0	-	0.7	1.0	1.0	1.0	-
UMOP-1-*ABCDEF*	1.0	0.8	0.9	1.0	1.0	1.2	-

[0114]

[0115] 표 1에서 다양한 유기연결 리간드를 두 종류(binary mixing system)부터 여섯 종류(senary mixing system)까지 혼합하여 mixed-linker와 mixed-cage 전략을 이용해 다변량 금속-유기다면체를 합성하였으며, 조절된 작용기의 비율은 NMR을 통해 측정하여 표 1에 나타내었다. 표 1의 다변량 금속-유기다면체를 합성할 때, 각 작용기의 비율을 동일하게 혼합해주었다. 결과적으로, 혼합시켜주는 작용기의 비율과 동일한 비율로 혼합되는 것을 알 수 있다.

[0116] 도 2은, 다변량 금속-유기다면체의 다변량 다공성 고체의 플랫폼으로서 Zr 기반 금속-유기다면체의 구조 및 다양한 유기연결 리간드를 나타내었다.

[0117] 도 3에 나타낸 바와 같이, 다변량 다공성 고체를 형성하기 위한 mixed-linker와 mixed-cage 전략에서 Mixed-linker 전략은 작용기가 무작위로 배열된 고체를 형성하고, mixed-cage 전략은 단일 작용기((single functionality type)로만 이루어진 cage들이 혼합된 고체를 형성하였다.

[0118] 도 4는, Mixed-linker와 mixed-cage 전략을 이용하여 두 종류의 작용기를 혼합하였을 때 형성되는 cage를 ESI-MS를 이용해 분석한 것으로, 혼합하는 작용기의 비율을 변화시켜주면, 형성되는 cage의 population을 조절할 수 있음을 확인할 수 있다. 또한, 이론적으로 binary system으로 형성될 수 있는 12 개의 사면체 케이지(Tetrahedral cages)로 설명된다.

[0119] 도 5는, 혼합하는 작용기의 비율을 변화시키며 mixed-linker와 mixed-cage 전략을 시행하였을 때, 두 전략 모두 합성 시 조절한 비율과 거의 동일한 비율로 작용기가 혼합됨을 NMR을 통해 확인할 수 있다.

[0120] 도 6은, 혼합하는 작용기를 두 종류(binary mixing system)부터 여섯 종류(senary mixing system)까지 늘리며 mixed-linker와 mixed-cage 전략을 시행하였을 때 형성될 수 있는 cage의 개수를 계산하여 나타낸 것이다.

[0121] 도 7a 및 도 7b는, 혼합하는 작용기를 두 종류(binary mixing system)부터 여섯 종류(senary mixing system)까지 늘리며 mixed-linker와 mixed-cage 전략을 시행하였을 때 형성되는 cage population 차이를 나타낸 것으로, mixed-linker 전략을 이용하였을 때 다양한 종류의 cage들이 형성되고(도 7a), mixed-cage 전략을 이용하였을 때 혼합하는 작용기의 수를 늘림에 따라 고체를 형성하는 cage가 한 종류씩 늘어남((도 7b)을 ESI-MS 데이터를 통해 확인할 수 있다. 이 때 두 전략을 이용해 합성된 고체는 모두 동일한 backbone 구조를 가지고 있음을 PXRD을 통해 확인하였다(도 8).

[0122] 도 8은, PXRD 측정 결과를 나타낸 것으로, 다양한 유기연결 리간드를 두 종류(binary mixing system)부터 여섯 종류(senary mixing system)까지 혼합하여 mixed-linker와 mixed-cage 전략을 이용해 다변량 금속-유기다면체를 합성하였을 때, 모두 동일한 backbone 구조로 형성됨을 PXRD를 통해 확인할 수 있다.

[0123] 즉, 다변량 Zr 기반 금속-유기다면체의 작용기 위치 조절을 위해 mixed-linker 와 mixed-cage 합성 전략을 적용하여 다변량 Zr 기반 금속-유기다면체의 작용기(즉, 유기연결 리간드의 작용기)에 따른 케이지의 수 및 구성비율을 분석하고 비교하였다.

[0124] Mixed-linker 전략에서는 작용기를 가진 BDC 유기연결제의 두 종류 내지 여섯 종류를 Cp_2ZrCl_2 와 혼합하여 금속-유기다면체 구조를 형성한다. 언급된 BDC 유기 연결제는 BDC-R (R = H, CH_3, NH_2, OH, $(CH_3)_2$, Br, NO_2)로 표현되며 여섯 종류의 작용기를 포함할 수 있다.

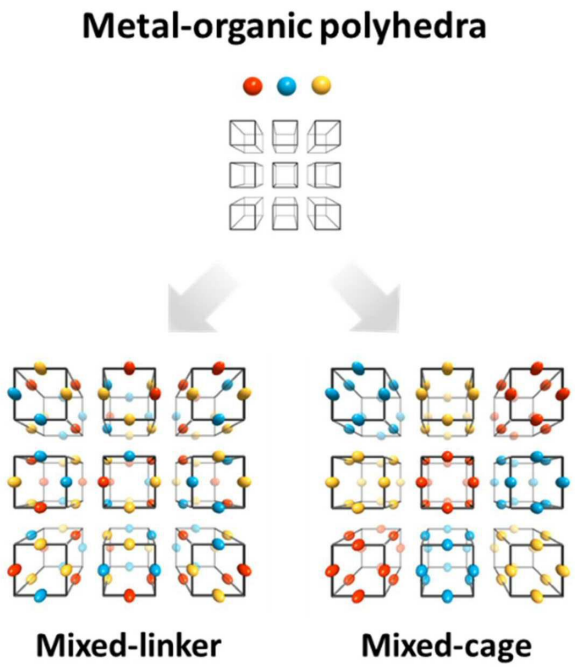
[0125] Mixed-linker와 mixed-cage 전략에 따라 합성된 고체의 cage 종류를 분석하여, 어떤 기공들이 다공성 고체를 형성하고 있는지 비교, 분석하였다. 더 나아가 혼합하는 작용기의 개수를 2개부터 6개까지 늘리면서 각 전략에 따라 어떤 기공(cage)들이 형성될 수 있는지도 확인하였다. 즉, 합성된 금속-유기다면체 결정들의 ESI-MS 분석을 통해 금속-유기다면체 케이지들이 어떤 작용기 조합을 가지는지 확인하였다. Mixed-cage 전략에서는 각각의 BDC-R 유기연결제로 한 종류의 작용기를 가지는 금속-유기다면체를 먼저 합성하고, 합성된 금속-유기다면체 케이지들을 processability를 이용하여 용매에 두 종류 내지 여섯 종류를 녹인 후 재결정 과정을 통해 다변량 금속-유기다면체 결정을 형성하였다. 합성된 다변량 금속-유기다면체 결정의 ESI-MS 분석을 통해 금속-유기다면체 분자들의 작용기 조합을 확인하였다.

[0126] 결론적으로, Mixed-linker 전략으로 합성된 금속-유기다면체는 ESI-MS 분석 결과 작용기의 종류가 많아질수록 다양한 종류의 금속-유기다면체 케이지들이 형성된다. 이 때 금속-유기다면체 케이지들이 패킹된 구조는 모두 동일하다. Mixed-cage 전략으로 합성된 금속-유기다면체에서는 금속-유기다면체 케이지 종류의 개수는 합성 시 사용된 작용기 종류의 개수와 일치했다. Mixed-linker 와 mixed-cage 전략에서 이론적으로 형성될 수 있는 금속-유기다면체 케이지의 개수를 계산한 결과 형성될 수 있는 금속-유기다면체 케이지 종류에 큰 차이가 있음을 확인할 수 있다.

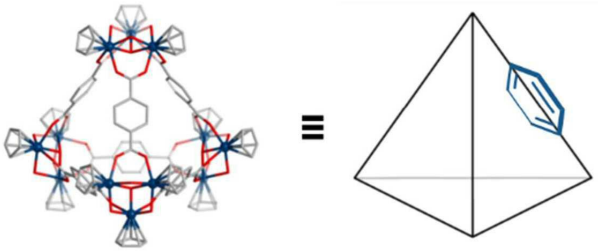
[0127] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

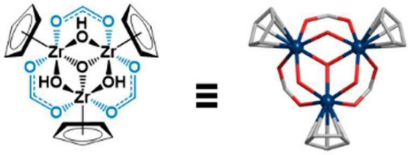
도면1



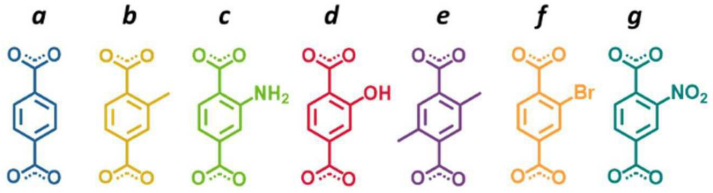
도면2



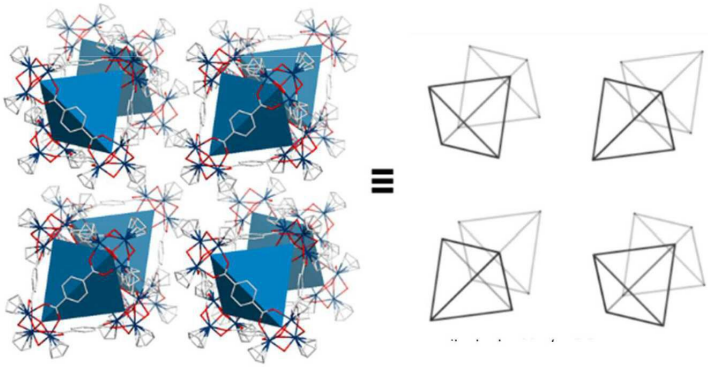
UMOP-1-H



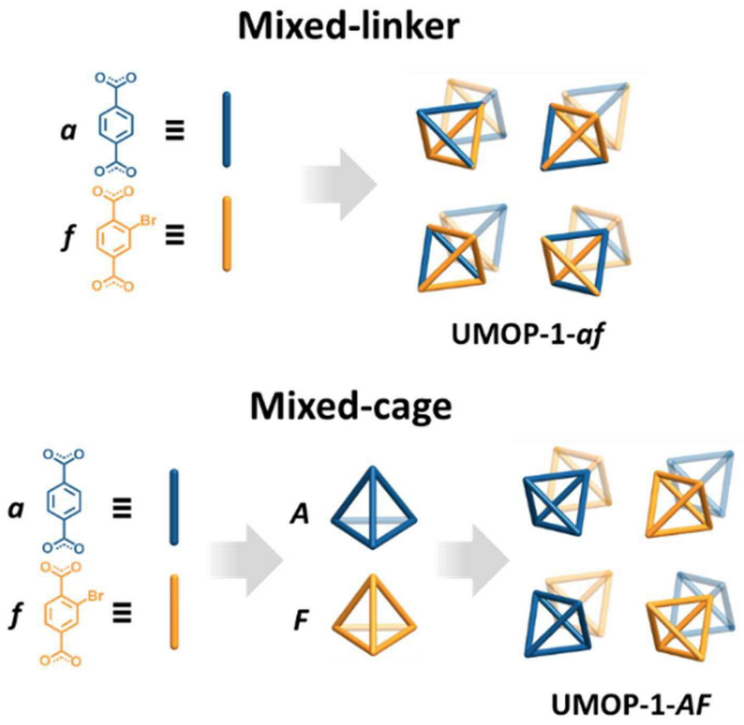
$Cp_3Zr_3O(OH)_3(COO)_3$



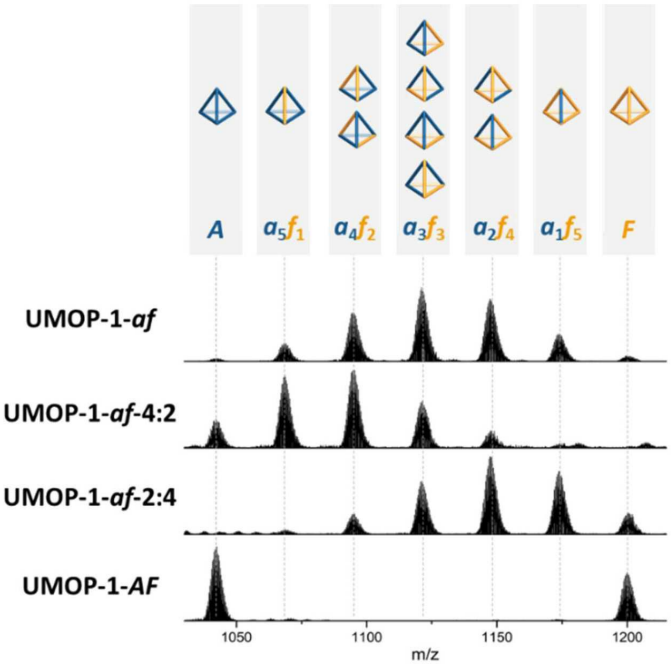
BDC BDC-CH_3 BDC-NH_2 BDC-OH BDC-$(CH_3)_2$ BDC-Br BDC-NO_2



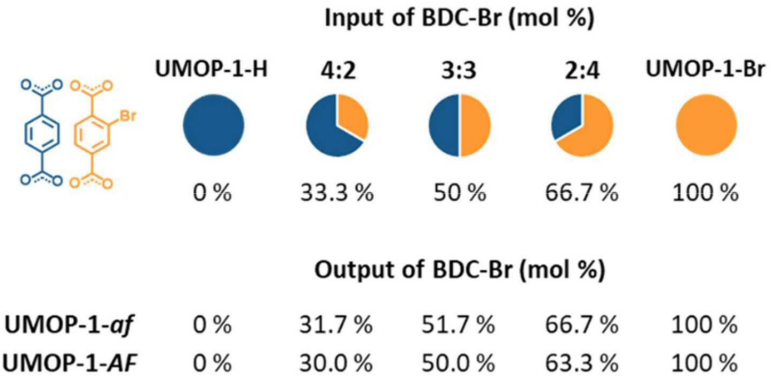
도면3


Mixed-linker
a
f
Br
UMOP-1-af
Mixed-cage
a
f
Br
A
F
UMOP-1-AF

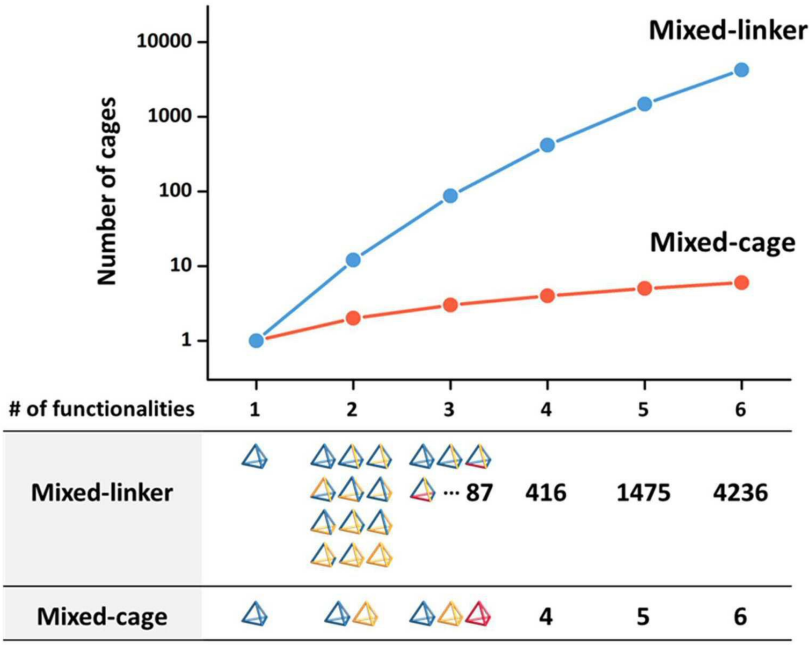
도면4


A
a5f1
a4f2
a3f3
a2f4
a1f5
F
UMOP-1-af
UMOP-1-af-4:2
UMOP-1-af-2:4
UMOP-1-AF
1050
1100
1150
1200
m/z

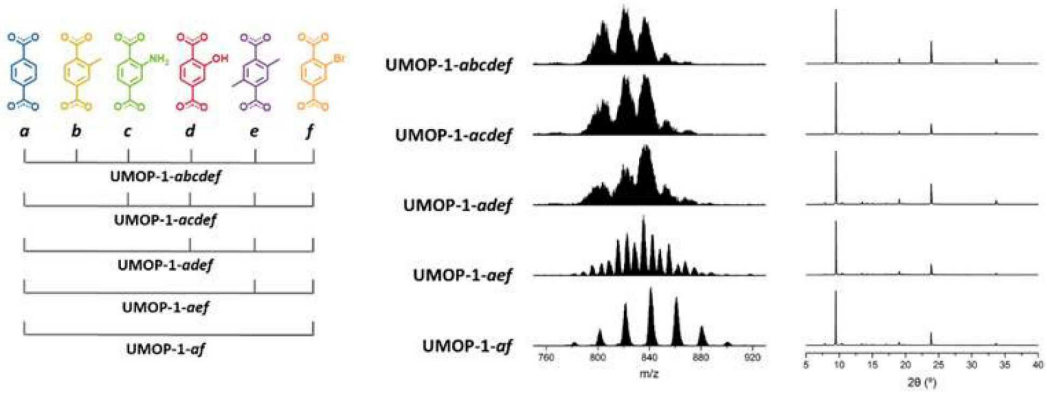
도면5


Input of BDC-Br (mol %)
UMOP-1-H
4:2
3:3
2:4
UMOP-1-Br
0 %
33.3 %
50 %
66.7 %
100 %
Output of BDC-Br (mol %)
UMOP-1-af 0 % 31.7 % 51.7 % 66.7 % 100 %
UMOP-1-AF 0 % 30.0 % 50.0 % 63.3 % 100 %

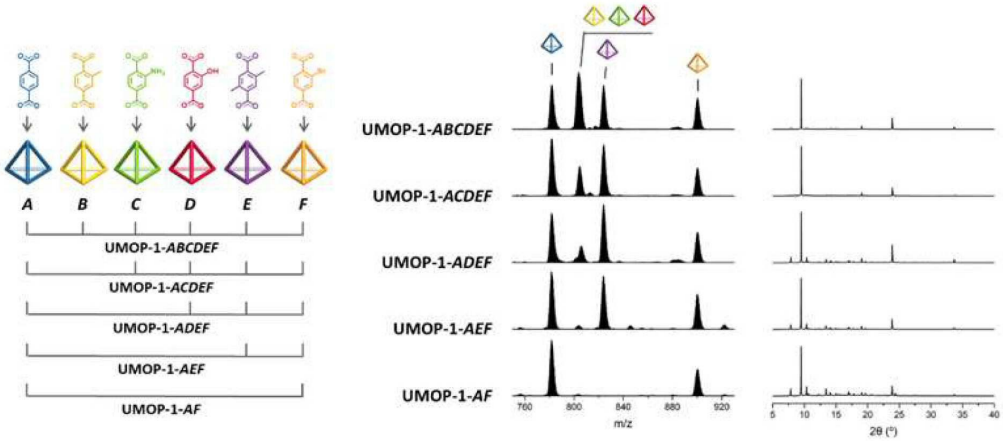
도면6


Mixed-linker
Mixed-cage
Number of cages
10000
1000
100
10
1
# of functionalities
1
2
3
4
5
6
Mixed-linker
··· 87
416
1475
4236
Mixed-cage
4
5
6

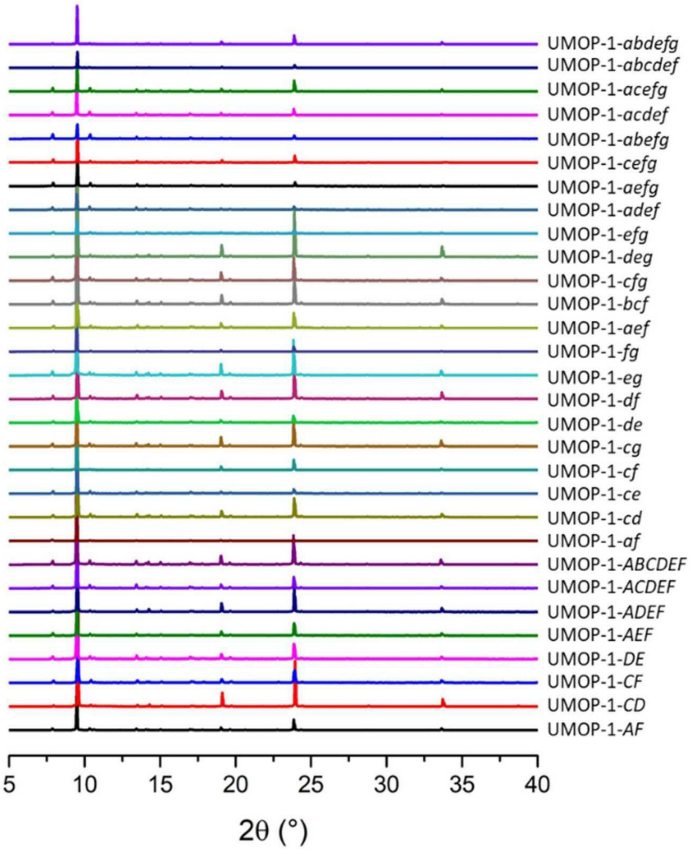
도면7a


a
b
c
d
e
f
UMOP-1-abcdef
UMOP-1-acdef
UMOP-1-adef
UMOP-1-aef
UMOP-1-af
m/z
2θ (°)

도면7b


A
B
C
D
E
F
UMOP-1-ABCDEF
UMOP-1-ACDEF
UMOP-1-ADEF
UMOP-1-AEF
UMOP-1-AF
m/z
2θ (°)

도면8


UMOP-1-abdefg
UMOP-1-abcdef
UMOP-1-acefg
UMOP-1-acdef
UMOP-1-abefg
UMOP-1-cefg
UMOP-1-aefg
UMOP-1-adef
UMOP-1-efg
UMOP-1-deg
UMOP-1-cfg
UMOP-1-bcf
UMOP-1-aef
UMOP-1-fg
UMOP-1-eg
UMOP-1-df
UMOP-1-de
UMOP-1-cg
UMOP-1-cf
UMOP-1-ce
UMOP-1-cd
UMOP-1-af
UMOP-1-ABCDEF
UMOP-1-ACDEF
UMOP-1-ADEF
UMOP-1-AEF
UMOP-1-DE
UMOP-1-CF
UMOP-1-CD
UMOP-1-AF
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ (°)