

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 5월 20일 (20.05.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/056092 A2

- (51) 국제특허분류:
C07F 5/02 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/006769
- (22) 국제출원일: 2009년 11월 17일 (17.11.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2008-0114056 2008년 11월 17일 (17.11.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여):
(주) 인실리코텍 (INSILICOTECH CO., LTD.)
[KR/KR]; 경기도 성남시 분당구 금곡동 210 코오롱트
리폴리스 A-1101, 463-943 Gyeonggi-do (KR).
- (72) 발명자; 겸
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 정동현 (JUNG, Dong-Hyun) [KR/KR]; 대전광역시 유성구 지족동 열매마을
삼부아파트 102 동 204 호, 305-769 Daejeon (KR). 김민
경 (KIM, Min-Kyoung) [KR/KR]; 경기도 용인시 수지
구 죽전동 도담마을 현대 아이파크 102-1703, 448-984
Gyeonggi-do (KR). 김대진 (KIM, Dae-Jin) [KR/KR];
서울시 구로구 구로 4 동 구로두산아파트 104 동 1901
호, 152-764 Seoul (KR). 최승훈 (CHOI, Seung Hoon)

[KR/KR]; 경기도 성남시 분당구 수내동 71 번지 푸른
마을 벽산아파트 105-1102, 463-779 Gyeonggi-do
(KR). 윤지혜 (YOON, Ji Hye) [KR/KR]; 경남 거제시
고현동 790-8 번지, 656-934 Gyeongsangnam-do (KR).
최상범 (CHOI, Sang-Beom) [KR/KR]; 대전광역시 유
성구 상대동 444 유성목련아파트 202-403, 305-313
Daejeon (KR). 조은희 (JO, Eun Hee) [KR/KR]; 서울시
노원구 월계 4 동 402-38 월계그린빌 301 호, 139-054
Seoul (KR). 김자현 (KIM, Ja-Heon) [KR/KR]; 경기도
광주시 오포읍 신현리 651-4 지산빌라 B203 호,
464-895 Gyeonggi-do (KR).

(74) 대리인: 함현경 (HAM, Hyun-Kyung); 서울특별시 중
구 충무로 3 가 60-1 극동빌딩 14 층, 100-705 Seoul
(KR).

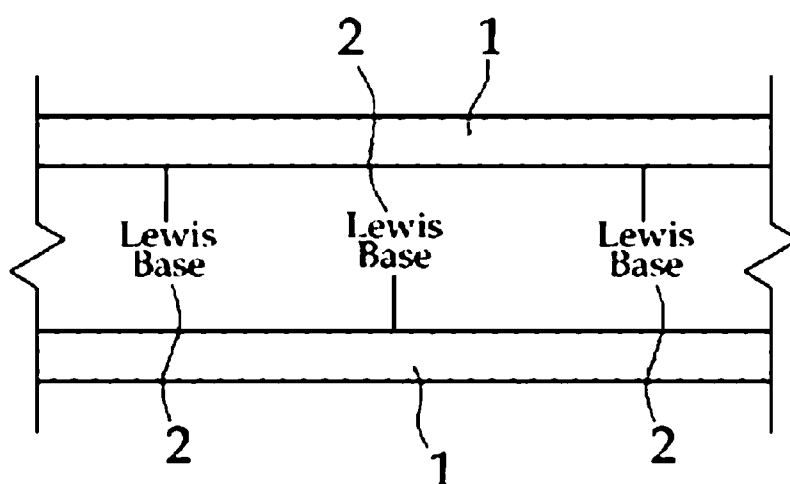
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO,
AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA,
CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ,
EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG,
MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: ORGANIC FRAMEWORK

(54) 발명의 명칭: 유기 골격 구조체

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention relates to an organic framework comprising a plurality of platy layers formed by successive-ly connecting building blocks arranged in the vicinity of each other, wherein each of said building blocks is formed through a covalent bonding of two or three C₆-C₂₀₄ aromatic ring groups to a linear or annular boron-containing cluster; and a Lewis base which is coordinate covalent bonded to the boron-containing cluster in said platy layers.

(57) 요약서: 본 발명은 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터에 2 개 또는 3 개의 C₆~C₂₀₄의 방향족 고리기가 공유결합되어 단위체(Building Block)를 이루고, 상기 단위체가 인접한 다른 단위체와 연쇄적으로 연결되어 형성된 다수의 판상층; 및 상기 판상층 내 붕소 함유 클러스터에 배위 결합된 루이스 염기를 포함하는 유기 골격 구조체에 대한 것이다.



WO 2010/056092 A2



SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA,
UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의
역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,
KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),
유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유
럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR,
GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT,

NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF,
BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE,
SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를
별도 공개함 (규칙 48.2(g))

명세서

발명의 명칭: 유기 골격 구조체

기술분야

- [1] 본 발명은 가스 또는 유기 분자의 흡탈착 및/또는 저장이 가능한 유기 골격 구조체에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현재 사용되는 에너지 수요의 90 % 이상을 차지하고 있는 화석연료는 재생이 불가능하며, 그 매장량이 한정되어 있다. 또한, 화석연료는 사용시 NO_x , SO_x , 분진 등과 같은 대기오염물질을 배출하여 환경을 오염시킬 뿐만 아니라, 최근에는 화석연료의 연소시 배출되는 이산화탄소의 대기 중 농도 증가로 인해 지구 온난화의 우려를 가중시키고 있다.
- [3] 이러한 화석연료를 대체하기 위한 새로운 에너지원으로서, 화학제품의 원료 및 화학공정의 공정가스로 널리 사용되고 있는 수소가 주목을 받고 있다. 수소는 다음과 같은 장점을 가지고 있다. 첫째, 수소는 원료로 사용할 경우, 연소시 극소량의 NO_x 발생을 제외하고는 공해 물질이 생성되지 않으며, 직접 연소에 의한 연료로서 또는 연료전지 등의 연료로서 사용이 간편하다. 둘째, 수소는 가스나 액체로서 쉽게 수소할 수 있으며, 고압가스, 액체수소, Metal hybride 등의 다양한 형태로 저장이 용이하다. 셋째, 수소는 물로부터 다량 생산될 수 있으며, 사용 후에도 다시 물로 재순환되어 자원고갈의 염려가 없다. 넷째, 수소는 산업용의 기초 재료로부터 일반 연료, 수소 자동차, 수소 비행기, 연료전지 등 현재 에너지 시스템에서 사용되는 거의 모든 분야에 이용될 수 있다.
- [4] 다만, 이러한 수소를 이용하기 위해서는 다량의 수소를 용이하게 저장할 수 있는 매체가 필요하다. 이에 따라, 최근 수소저장 매체를 개발하기 위해 수소저장합금, 카본나노튜브, 제올라이트 등에 대한 연구가 진행되고 있다. 그러나, 상기 수소저장합금의 경우, 저장물질과 수소분자가 결합에너지가 매우 높은 화학흡착으로 결합되기 때문에, 결합된 수소를 방출하는데 또 다른 에너지를 필요로 하는 문제점이 있다. 또, 상기 카본나노튜브나 제올라이트 등은 수소저장합금과 달리 저장물질과 수소분자가 결합에너지가 매우 낮은 물리흡착으로 결합되기 때문에 상온·상압에서 수소 저장능이 매우 낮은 문제점이 있다.
- [5] 최근 University of California, Berkeley의 Yaghi 교수 연구팀은 공유결합성 유기 골격 구조체(Coalent Organic Framework, COF)에 대하여 발표하였다(US 2006/0154807 A1). 상기 공유결합성 유기 골격 구조체는 오직 수소, 붕소, 탄소, 질소, 산소 등과 같은 원자들이 공유 결합으로 연결되어 형성된 물질로서, benzene diboronic acid(BDBA)의 축합 반응에 의하여 형성될 수 있다. 이러한 공유결합성 유기 골격 구조체는 단단한 다공성(micoro- and meso-porous) 구조를

- 가질 뿐만 아니라, 열적 안정성이 우수하며, 밀도도 낮다. 또한, 종래 알려진 제올라이트, 다공성 실리케이트(porous silicates) 등의 물질보다 비표면적이 크다.
- [6] 따라서, 이러한 공유결합성 유기 골격 구조체를 새로운 수소저장 매체로서 이용하기 위한 연구가 진행되고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [7] 본 발명자들은 종래 알려진 공유결합성 유기 골격 구조체 중에서 다수의 판상 층을 갖는 공유결합성 유기 골격 구조체의 경우, 판상 층간 거리가 너무 좁아서 수소가 기공을 통해서만 삽입될 뿐 층과 층 사이로 삽입되기 어렵다는 것을 인식하였다.
- [8] 이에, 본 발명은 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터와 2개 또는 3개의 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기를 포함하는 단위체들이 연쇄적으로 연결되어 형성된 다수의 판상 층에 루이스 염기를 도입하여 판상 층간의 거리를 적절하게 넓힘으로써, 수소가 기공뿐만 아니라 층과 층 사이로도 삽입될 수 있도록 하여 보다 많은 양의 수소를 흡착할 수 있는 유기 골격 구조체를 제공하고자 한다.

과제 해결 수단

- [9] 본 발명은 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터에 2개 또는 3개의 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기가 결합되어 단위체(Building Block)를 이루고, 상기 단위체가 인접한 다른 단위체와 연쇄적으로 연결되어 형성된 다수의 판상 층; 및 상기 판상 층 내 붕소 함유 클러스터에 배위 결합된 루이스 염기를 포함하는 유기 골격 구조체를 제공한다.
- [10] 또, 본 발명은 전술한 유기 골격 구조체를 함유하는 흡착체, 및 촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [11] 본 발명에 따른 유기 골격 구조체는 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터와 2개 또는 3개의 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기로 이루어진 단위체들이 서로 연쇄적으로 연결되어 형성된 다수의 판상 층의 붕소 함유 클러스터에 루이스 염기를 배위결합시킴으로써, 상기 판상 층들 간의 거리가 상기 판상 층에 배위결합된 상기 루이스 염기로 인해 넓혀져 다량의 수소가 기공 및 층들 사이로 삽입될 수 있어 다량의 수소를 흡착할 수 있다.
- [12] 또한, 본 발명에 따른 유기 골격 구조체는 상기 판상의 층에 결합된 루이스 염기로 인해 수소를 비가역적 또는 가역적으로 흡착할 수 있어 우수한 저장성능을 갖는 수소 저장 매체로 이용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [13] 도 1은 본 발명의 유기 골격 구조체를 모식적으로 나타낸 단면도이다.
- [14] 도 2는 본 발명의 일례에 따른 유기 골격 구조체를 3차원적으로 나타낸 그림이다.

- [15] 도 3은 종래 알려진 유기 골격 구조체(COF-1)를 3차원적으로 나타낸 그림이다.
- [16] 도 4는 본 발명에 따른 유기 골격 구조체 내 판상 층들 간의 거리를 나타낸 그림이다.
- [17] 도 5는 실시예 1에서 제조된 유기 골격 구조체(PCOF-1) 및 대조군(COF-1)의 적외선 스펙트럼(infrared spectrum)이다.
- [18] 도 6은 실시예 1에서 제조된 유기 골격 구조체(PCOF-1) 및 대조군(COF-1)의 열중량분석(Thermogravimetric Analysis: TGA) 그래프이다.
- [19] 도 7은 실시예 1에서 제조된 유기 골격 구조체(PCOF-1) 및 대조군(COF-1)의 분말 X선 회절(Powder x-ray diffraction, PXRD) 분석을 나타낸 그래프이다.
- [20] 도 8은 실시예 1에서 제조된 유기 골격 구조체(PCOF-1) 및 대조군(COF-1)의 수소 가스 흡착-탈착 특성을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [21] 이하, 본 발명을 상세하게 설명하면 다음과 같다.
- [22] 본 발명에서, 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터(boron-containing cluster)는 붕소를 함유하되, 상기 붕소의 유효한 반응자리 중 2개의 반응자리 각각에 붕소 이외 다른 원자가 공유결합되어 이루어진 선형 또는 환형의 분자를 의미한다.
- [23] 또, 본 발명에서 방향족 고리기는 방향족 고리 탄화수소, 헥테로고리 방향족 화합물, 여러고리 방향족 화합물뿐만 아니라, 상기 2개 이상의 방향족 고리가 직접결합, 단일 결합 등으로 결합된 작용기도 포함하고, 2개 이상의 반응 자리를 갖고 있는 작용기를 의미한다.
- [24] 일반적으로 공유결합성 유기 골격 구조체(Covalent Organic Framework, COF)는 수소, 붕소, 탄소, 질소, 산소 등의 원자가 공유결합되어 형성된 다공성 물질이다. 예를 들어, 종래 알려진 공유결합성 유기 골격 구조체는 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터와 방향족 고리기를 포함하는 각각의 단위체(building block)가 공유결합으로 연결되어 이루어진 물질이다.
- [25] 구체적으로, 공유결합성 유기 골격 구조체에서, 붕소 원자를 중심으로 산소나 질소와 같은 주기율표상의 15족 및/또는 16족에 속하는 원자가 공유결합되어 형성된 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터는 동일 또는 상이한 2개 또는 3개의 방향족 고리기(ex. 페닐렌기 등)와 공유결합되고, 상기 공유결합된 방향족 고리기가 또 다른 1개 이상의 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터와 공유결합되어 연쇄적으로 연결된 네트워크 구조를 갖는다.
- [26] 보다 구체적으로, 일 단위체(제1 단위체)를 구성하는 방향족 고리기는 상기 제1 단위체를 구성하는 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터뿐만 아니라, 이웃한 다른 단위체(제2 단위체)를 구성하는 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터와 공유결합되고, 상기 제2 단위체의 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터는 또 다른 단위체(제3 단위체)의 방향족 고리기와 공유결합되는 방식으로 연쇄적으로 연결될 수 있다.

- [27] 이러한 방식으로 형성된 공유결합성 유기 골격 구조체는 단단한 다공성 구조를 가질 뿐만 아니라, 낮은 밀도 및 우수한 열적 안정성을 갖는다.
- [28] 이때, 종래 알려진 공유결합성 유기 골격 구조체 중에서, COF-1 $[(C_3H_2BO)_6 \cdot C_9H_{12}]_n$ 혹은 COF-5 $[C_9H_4BO_2]_n$ 등과 같이 2차원의 평면 네트워크 구조를 갖는 공유결합성 유기 골격 구조체(이하, '2차원의 공유결합성 유기 골격 구조체'라 함)가 있다. 구체적으로, 상기 2차원의 공유결합성 유기 골격 구조체는, 다른 공유결합성 유기 골격 구조체(이하, '3차원의 공유결합성 유기 골격 구조체'라 함)와 달리 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터와 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기를 포함하는 각각의 단위체가 연쇄적으로 연결됨으로써 형성된 판상의 층을 다수 개 가지며, 이러한 상기 판상의 층들 간의 상호작용으로 인해 각 판상의 층들이 조밀하게 적층된 구조를 갖는다(도 3 참조).
- [29] 이러한 2차원의 공유결합성 유기 골격 구조체는 3차원의 공유결합성 유기 골격 구조체에 비해 수소와의 결합에너지가 높음에도 불구하고, 수소를 흡착할 수 있는 자리(site) 등이 적어서 수소 흡착량이 작다.
- [30] 특히, 상기 적층 구조를 갖는 2차원의 공유결합성 유기 골격 구조체의 경우, 내부에 형성된 기공의 크기는 수소 가스보다 크기가 큰 분자가 통과할 수 있을 정도로 큰 반면, 상기 판상 층과 판상 층 사이의 거리가 판상 층들 간의 상호작용으로 인해 매우 좁다. 예컨대, COF-1의 경우, 내부에 형성된 기공의 크기는 약 $15 \text{ \AA}$ 인 반면, 층간 거리 [각 층의 평면을 이루는 원자(ex. 붕소, 탄소 등) 중심 간의 거리](L_1)가 약 $3 \text{ \AA}$ 이다(도 4 참조). 다만, 이때 각 층의 평면을 이루는 원자들의 반데르발스 반지름(Van der Waals radius)(r)을 고려하면, 실질적으로 층간 거리(L_2)는 $3 \text{ \AA}$ 보다 작게 된다. 그렇기 때문에, kinetic diameter가 약 $2.89 \text{ \AA}$ 인 수소 가스(수소 분자)는 층들 사이로 용이하게 삽입될 수 없다. 따라서, 2차원의 공유결합성 유기 골격 구조체를 이용하여 수소를 흡착·저장할 때, 수소는 기공을 통해서만 삽입될 수 있을 뿐, 층과 층 사이로 삽입되기 어렵다.
- [31] 이러한 이유로 인해, 2차원의 공유결합성 유기 골격 구조체는 3차원의 공유결합성 유기 골격 구조체에 비해 수소 흡착량이 작을 뿐만 아니라, 종래 수소저장 매체로 이용되던 제올라이트나 다공성 실리케이트(porous silicates)에 비해 비표면적이 큼에도 불구하고 수소 흡착량이 크지 않다. 게다가, 상기 수소의 흡착이 물리흡착이기 때문에, 주변의 온도나 압력 변화로 인해 상기 유기 골격 구조체에 흡착된 수소가 탈착될 수 있어 수소저장 매체로서의 효율이 떨어지는 문제점이 있었다.
- [32] 당 업계에서는 층상 화합물의 일종인 흑연을 이용하여 수소를 흡착시, 흑연의 층간 거리가 약 $6 \text{ \AA}$ 일 때 가장 많은 양의 수소가 흡착될 수 있다고 예상하고 있다.
- [33] 이에, 본 발명에서는 상기 2차원의 공유결합성 유기 골격 구조체 내 판상의 층들 간의 거리를 넓히기 위하여, 층간 거리를 넓히면서 수소와 같은 게스트 분자(guest molecule)와의 상호작용력의 크기를 증대시킬 수 있는 인자로 루이스

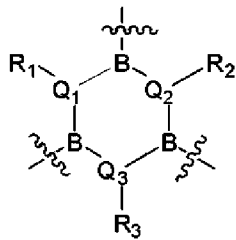
염기(Lewis base)를 상기 판상의 층 내 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터에 배위결합시킴으로써, 게스트 분자가 기공뿐만 아니라 판상의 층들 사이로도 삽입될 수 있어 게스트 분자의 흡착량이 향상될 수 있다.

- [34] 구체적으로, 본 발명에 따른 유기 골격 구조체는, 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터에 동일 또는 상이한 2개 또는 3개의 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기가 공유결합되어 형성된 단위체가 인접한 1개 이상의 다른 단위체와 공유결합하여 형성된 판상의 층을 다수 개 포함하고 있으며, 상기 각각의 판상의 층 내 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터의 붕소 원자에는 루이스 염기가 배위결합되어 있다. 이때, 상기 붕소 원자와 루이스 염기의 배위결합은 상기 판상 층의 수직 방향으로 결합될 수 있다.
- [35] 이렇게 각각의 판상의 층에 배위결합되어 있는 루이스 염기로 인해서, 판상의 층과 인접한 판상의 층 사이의 거리는 약 4 내지 15 Å 정도로 종래 알려진 2차원의 공유결합성 유기 골격체의 층간 거리보다 더 넓어지게 된다. 이렇게 층간 거리가 약 4 내지 15 Å이 됨으로써, 수소는 내부에 형성된 기공뿐만 아니라 층들 사이로도 용이하게 삽입될 수 있고, 이로 인해 본 발명의 유기 골격 구조체에 다량의 수소가 흡착될 수 있다. 또한, 본 발명의 유기 골격 구조체는 비표면적이 300 m²/g 내지 2300 m²/g 이기 때문에, 다량의 수소를 흡착·저장할 수 있다.
- [36] 게다가, 판상의 층과 판상의 층 사이에 존재하는 빈 공간이, 상기 판상의 층에 판상 층의 수직 방향으로 규칙 또는 불규칙적으로 배위결합된 루이스 염기에 의해서 규칙 또는 불규칙적으로 구획되고, 이로 인해 판상의 층들 사이에는 다수의 구획 공간(compartment space)이 형성되게 된다. 이렇게 형성된 구획 공간은 유기 골격 구조체 내로 삽입된 수소가 흡착되고 저장되는 공간(또는 자리(site))이 될 수 있다. 이때, 상기 구획 공간에 흡착된 수소는 종래 알려진 공유결합성 유기 골격 구조체와 마찬가지로 물리흡착 된다. 다만, 본 발명의 경우, 상기 판상 층들에 배위 결합되는 루이스 염기의 종류를 적절하게 선택하여 종래 알려진 공유결합성 유기 골격 구조체와 달리, 수소의 흡착이 물리흡착임에도 불구하고 주변의 압력이나 온도가 변화되더라도 흡착된 수소가 탈착되는 것을 억제할 수 있다. 즉, 본 발명의 유기 골격 구조체는 수소를 비가역적으로도 흡착할 수 있다. 이로 인해, 본 발명의 유기 골격 구조체는 우수한 저장성능을 갖는 저장 매체로서 이용될 수 있다.
- [37] 본 발명의 유기 골격 구조체에서, 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터는 붕소(B)를 중심으로 상기 붕소의 유효한 반응자리 중 2개의 반응자리 각각에 주기율표 상의 15족 및 16족으로 이루어진 군에서 선택된 2개의 원자(ex. N, P, O, S 등)가 결합되어 이루어진 것일 수 있으며, 이때 상기 붕소의 반응자리에 결합되는 2개의 원자는 동일하거나 상이할 수 있다. 여기서, 상기 붕소 원자가 전자쌍을 수용할 수 있기 때문에, 비공유 전자쌍을 가지고 있는 루이스 염기가 상기 붕소 원자에 배위결합되고, 이로 인해 층간 거리가 넓어질 수 있다. 이때,

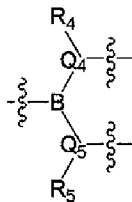
상기 루이스 염기와 붕소의 배위결합은 상기 판상 층의 수직 방향으로 결합될 수 있다.

[38] 이러한 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시될 수 있다:

[39] 화학식 1

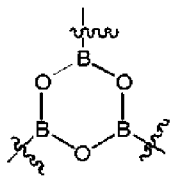


[40] 화학식 2

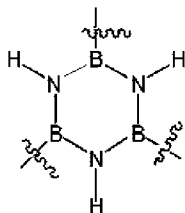


[41] 상기 화학식 1 및 2에서, Q₁ 내지 Q₅는 각각 독립적으로 주기율표 상의 15족 또는 16족에 속하는 원자이며; R₁ 내지 R₅는 각각 독립적으로 수소, C₁~C₁₂의 알킬기, C₆~C₁₂의 아릴(aryl)기, 또는 할로젠이며, 다만 Q₁ 내지 Q₅ 중 어느 하나 이상이 16족에 속하는 원자일 경우 해당 16족 원자에 연결된 R₁ 내지 R₅ 중 어느 하나 이상은 부존재한다.

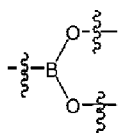
[42] 이와 같은 화학식으로 표시되는 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터의 예로는



,



,

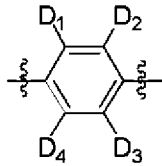


등이 있는데, 이에 제한되지 않는다.

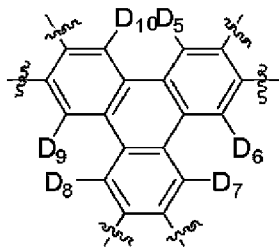
[43] 본 발명의 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터는 동일 또는 상이한 2개 또는 3개의 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기와 공유결합하여 단위체를 이룬다.

[44] 상기 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기는 하기 화학식 3, 화학식 4, 화학식 5, 및 화학식 6 중에서 선택된 화학식으로 표시될 수 있는데, 이에 제한되지 않는다:

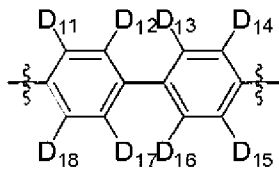
[45] 화학식 3



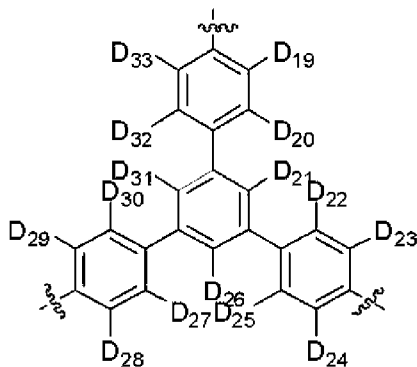
[46] 화학식 4



[47] 화학식 5



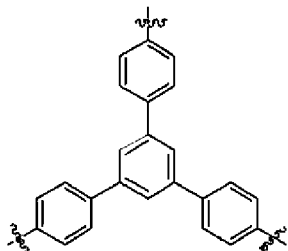
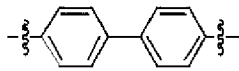
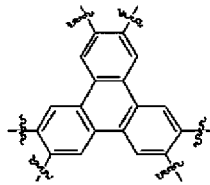
[48] 화학식 6



[49] 상기 화학식 3, 4, 5 및 6에서, 상기 D_1 내지 D_{33} 은 각각 독립적으로 수소, $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴(aryl)기, 또는 할로겐으로 이루어진 군에서 선택된 것일 수 있다.

[50] 이와 같은 화학식으로 표시되는 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기의 비제한적인 예로는,



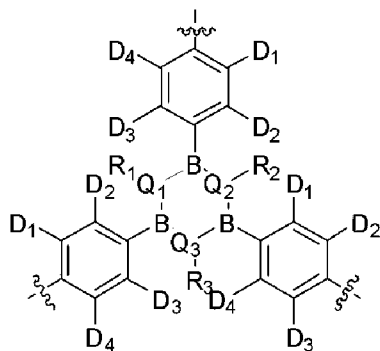


등이 있다.

[51] 전술한 바와 같은 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터와 동일 또는 상이한 2개 또는 3개의 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기가 공유결합됨으로써, 다양한 형태의 단위체가 형성될 수 있다.

[52] 만약, 상기 화학식 1로 표시되는 환형의 붕소 함유 클러스터 1개가 상기 화학식 3으로 표시되는 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기 3개와 공유결합될 경우에는, 하기 화학식 7로 표시되는 단위체가 형성될 수 있다.

[53] 화학식 7

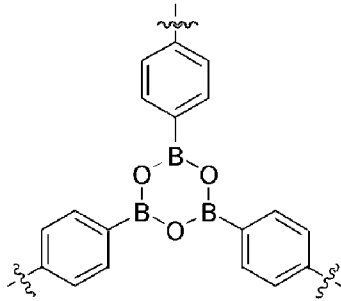


[54] 상기 화학식 7에서, 상기 Q_1 내지 Q_3 , 및 R_1 내지 R_3 은 상기 화학식 1에서 정의된 바와 동일하고; 상기 D_1 내지 D_4 는 상기 화학식 3에서 정의된 바와 동일하다.

[55] 이러한 화학식 7로 표시되는 단위체의 예로는 하기 화학식 7a로 표시되는 단위체, 하기 화학식 7b로 표시되는 단위체 등이 있는데, 이에 제한되지 않는다:

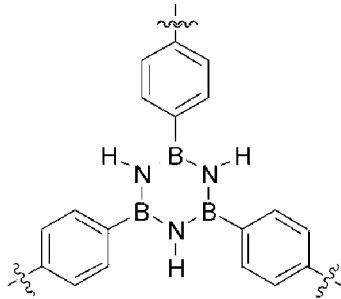
[56] [화학식 7a]

[57]



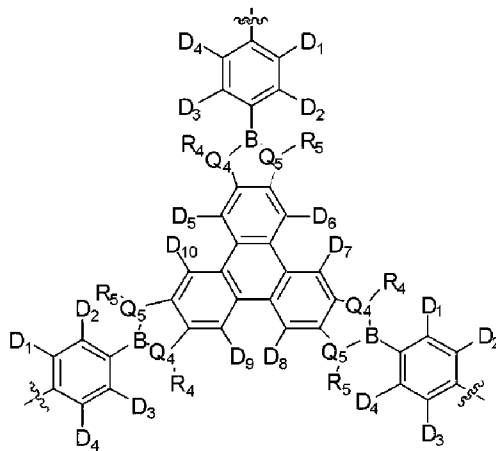
[58] [화학식 7b]

[59]



[60] 또 만약, 상기 화학식 2로 표시되는 선형의 붕소 함유 클러스터 3개가 상기 화학식 3으로 표시되는 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기 3개 및 상기 화학식 4로 표시되는 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기 1개와 공유결합될 경우에는, 하기 화학식 8으로 표시되는 단위체가 형성될 수 있다:

[61] 화학식 8

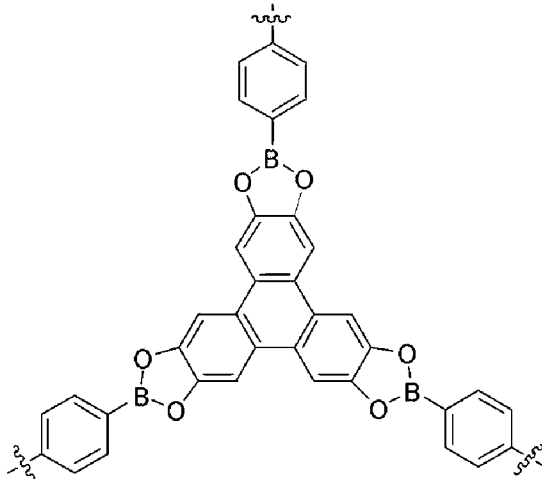


[62] 상기 화학식 8에서, 상기 Q_4 , Q_5 , R_4 및 R_5 는 상기 화학식 2에서 정의된 바와 동일하고; 상기 D_1 내지 D_{10} 은 상기 화학식 3 및 4에서 정의한 바와 동일하다.

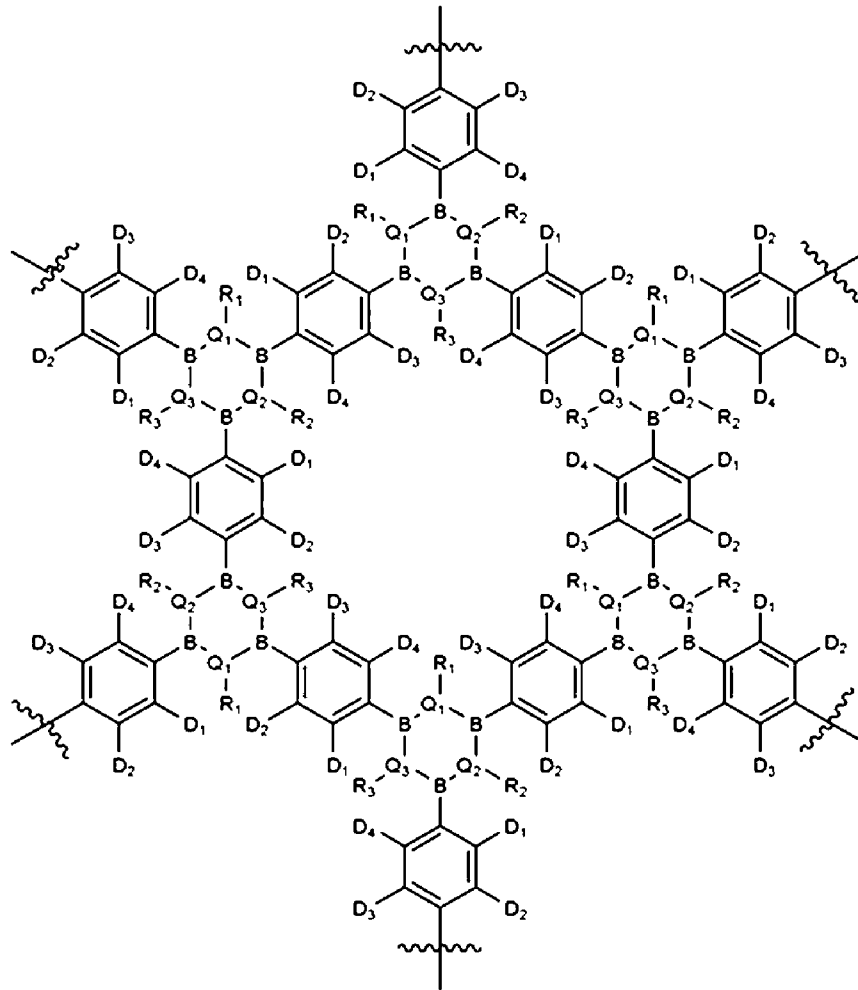
[63] 이러한 화학식 8로 표시되는 단위체의 예로는 하기 화학식 8a로 표시되는 단위체가 있는데, 이에 제한되지 않는다:

[64] [화학식 8a]

[65]



- [66] 본 발명에 따른 유기 골격 구조체의 판상 층은, 상기 화학식 7 또는 8로 표시되는 단위체(제1단위체)를 구성하는 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기가 상기 제1 단위체를 구성하는 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터뿐만 아니라, 상기 제1 단위체와 동일한 형태의 이웃한 다른 단위체(제2 단위체)를 구성하는 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터가 공유결합되고, 상기 제2 단위체의 선형의 붕소 함유 클러스터가 상기 제1 단위체와 동일한 형태의 이웃한 또 다른 단위체(제3 단위체)의 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기와 공유결합되는 방식으로 연쇄적으로 연결될 수 있다. 이렇게 형성된 판상의 층은 다양한 형태를 가질 수 있다.
- [67] 만약, 본 발명의 판상 층이 상기 화학식 7로 표시되는 단위체들의 연쇄적 결합에 의하여 형성될 경우에는 하기 화학식 9로 표시될 수 있다:
- [68] 화학식 9

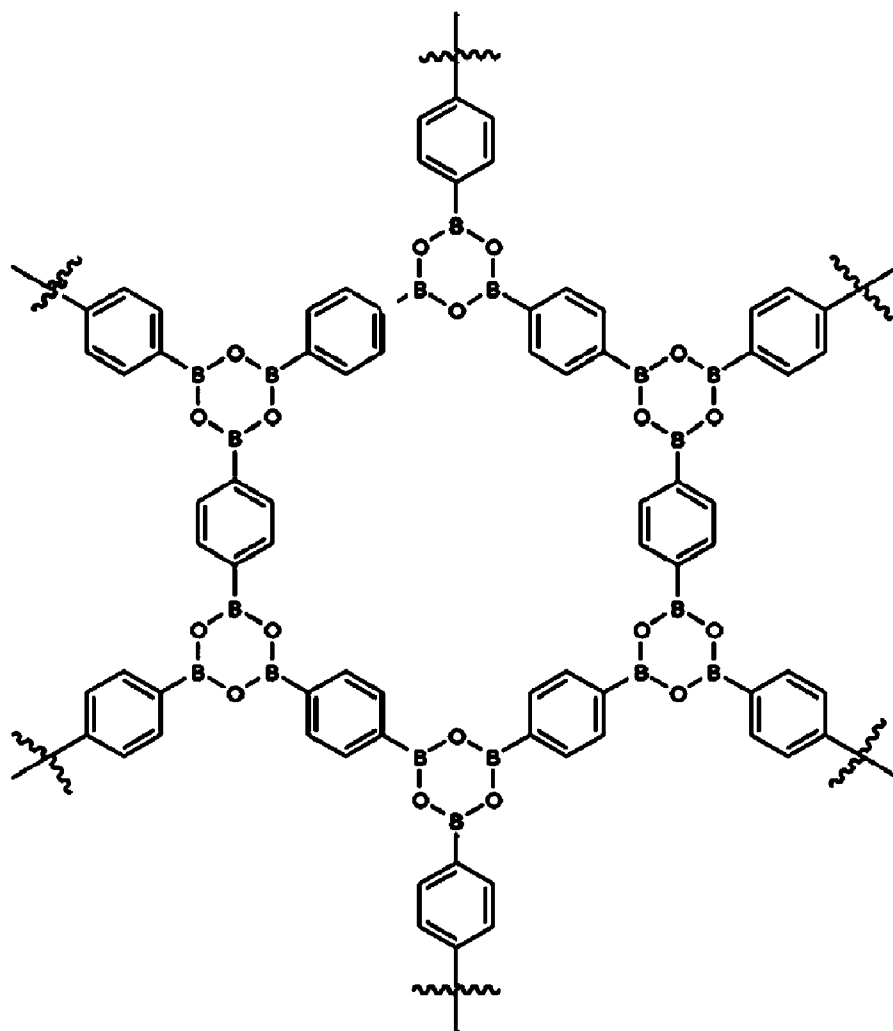


[69] 상기 화학식 9에서, 상기 Q_1 내지 Q_3 , 및 R_1 내지 R_3 은 상기 화학식 1에서 정의한 바와 동일하고; 상기 D_1 내지 D_4 는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.

[70] 상기 화학식 9로 표시되는 판상 층의 예로는 하기 화학식 9a로 표시하는 판상의 층, 화학식 9b로 표시되는 판상의 층 등이 있는데, 이에 제한되지 않는다:

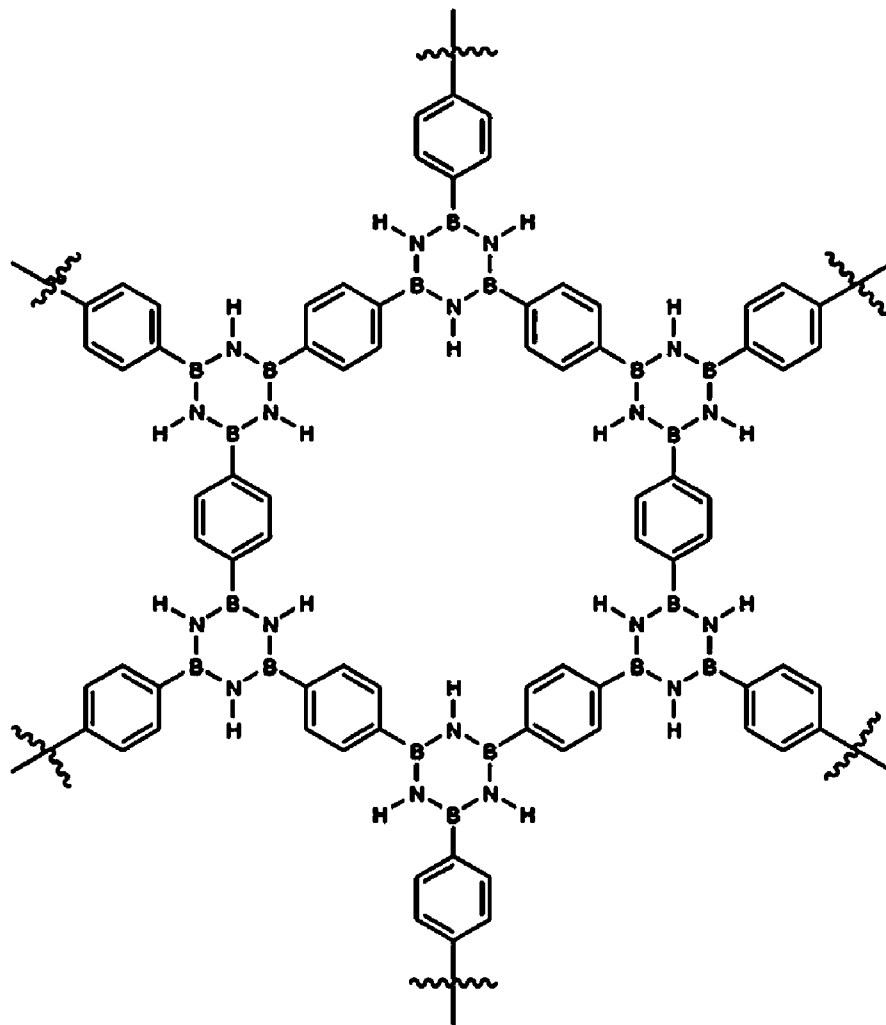
[71] [화학식 9a]

[72]



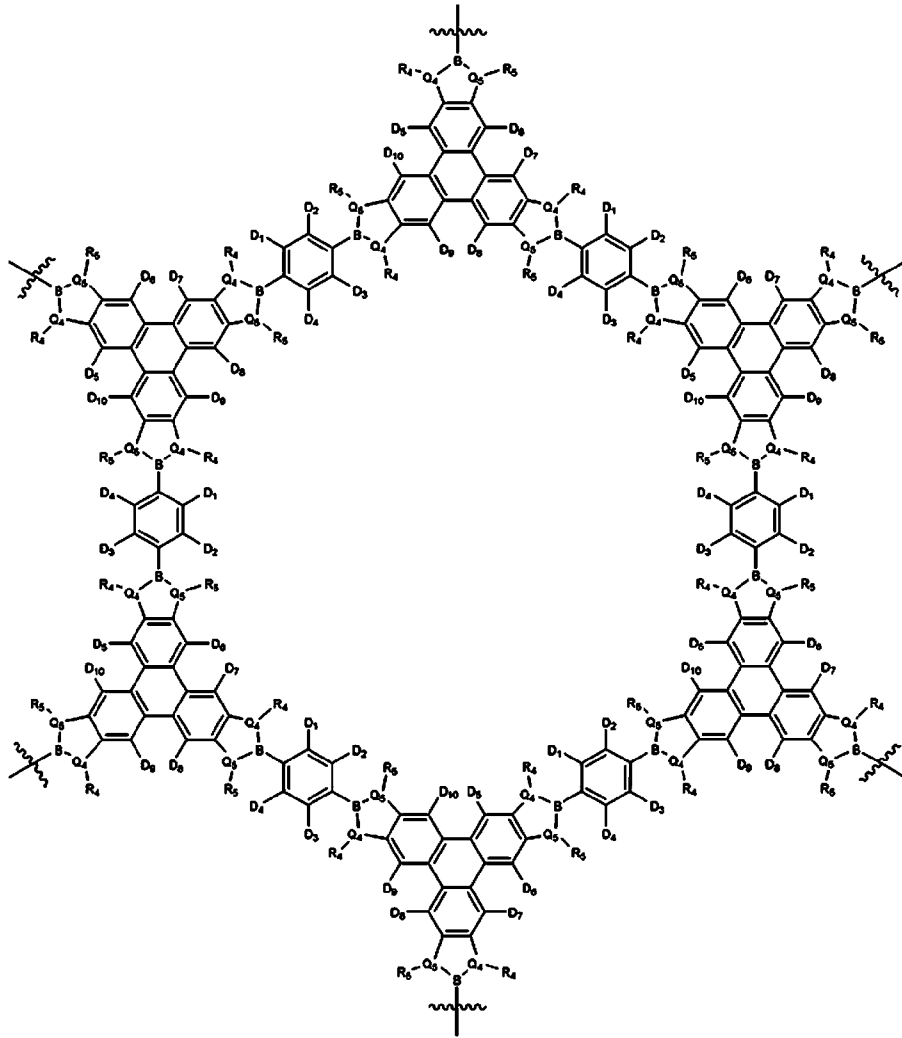
[73] [화학식 9b]

[74]

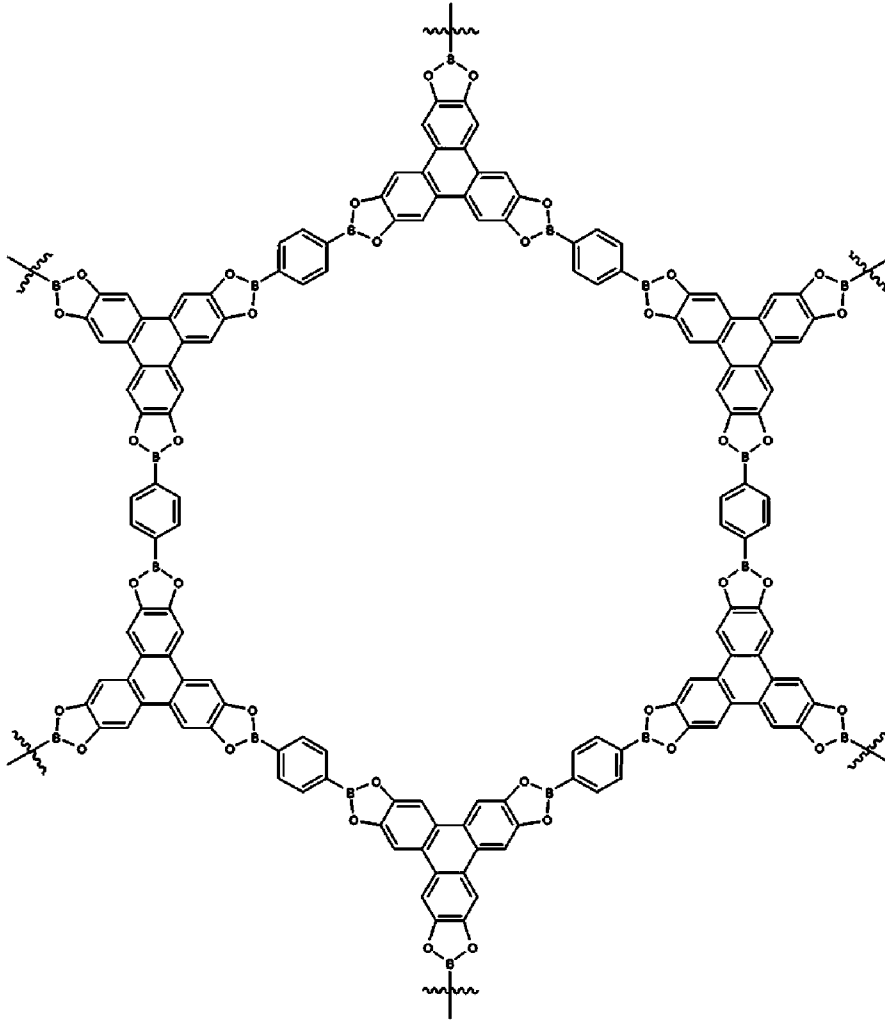


[75] 또 만약, 본 발명의 관상 층이 상기 화학식 8로 표시되는 단위체들의 연쇄적 결합에 의하여 형성된 경우에는 하기 화학식 10으로 표시될 수 있다:

[76] 화학식 10

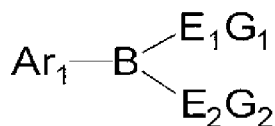


- [77] 상기 화학식 10에서, 상기 Q₄, Q₅, R₄ 및 R₅는 상기 화학식 2에서 정의한 바와 동일하고; 상기 D₁ 내지 D₄는 상기 화학식 3에서 정의한 바와 동일하다.
- [78] 상기 화학식 10으로 표시되는 판상 층의 예로는 하기 화학식 10a로 표시하는 판상의 층이 있는데, 이에 제한되지 않는다:
- [79] [화학식 10a]
- [80]

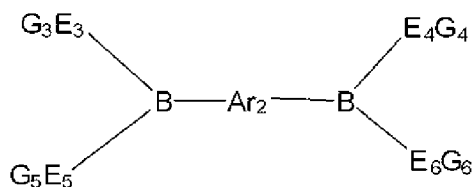


- [81] 본 발명에 따른 유기 골격 구조체는, 전술한 판상의 층 이외에, 상기 판상의 층(1) 내 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터에 배위결합된 루이스 염기(2)를 포함한다. 이때, 상기 붕소 함유 클러스터 내 붕소 원자에 배위결합된 루이스 염기는 상기 판상 층의 수직방향으로 결합될 수 있다(도 1 참조). 예를 들어, 상기 화학식 9a로 표시되는 판상의 층(1)에, 루이스 염기로서 피리딘(2)이 수직방향으로 배위결합되어 있다(도 2 참조). 이러한 본 발명은 오직 판상의 층으로만 이루어진 종래의 2차원의 공유결합성 유기 골격 구조체(도 3 참조)와 다르다.
- [82] 이렇게 루이스 염기가 판상의 층에 결합됨으로써, 판상의 층들 간에는 루이스 염기가 존재하지 않은 경우보다 큰 갭(gap)(갭의 크기: 약 4 내지 15 Å)이 생기게 된다. 이로써, 판상의 층을 이루는 원자의 반데르발스 반지름(Van der Waals radius)을 고려하더라도, 상기 갭의 크기가 수소 가스(kinetic diameter: 약 2.89 Å)가 삽입될 만큼 충분히 크기 때문에, 이러한 갭을 통해 수소가 용이하게 삽입될 수 있다. 또한, 상기 루이스 염기로 인해 층들 사이의 빈 공간은 규칙적 또는 불규칙적으로 구획되고, 이렇게 구획된 공간에는 삽입된 수소가 흡착되어 저장될 수 있다.

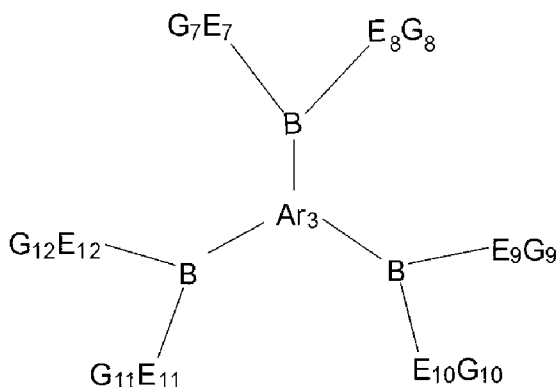
- [83] 본 발명에서 사용되는 루이스 염기는 비공유 전자쌍을 내어줄 수 있는 물질이라면 특별히 제한되지 않으나, 14족, 15족에 속하는 하나 이상의 원자를 함유하는 화합물인 것이 적절하다. 예를 들어, 상기 루이스 염기는 N, P, O 및 S로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상의 원자를 함유하는 헤테로고리 화합물일 수 있는데, 이에 제한되지 않는다.
- [84] 보다 구체적인 루이스 염기의 예로는, pyridine, 4-cyanopyridine, 4-dialkylaminopyridine, 4,4'-bipyridine, pyrazine, pyridazine, pyrimidine, 2-methylpyrazine, pyrazol, imidazole, purine, 7-azaindole, quinoline, isoquinoline, quinoxaline, 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane, quinuclidine, 1,3,5-triazine, hexamethyleneteramine, piperidine, piperazine, pyrrolidine, morpholine, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane, 1,8-naphthylene disulfide 등이 있는데, 이에 제한되지 않는다.
- [85] 본 발명의 유기 골격 구조체는 하기 방법에 의해서 제조될 수 있는데, 이에 제한되지 않는다. 이때 제조되는 유기 골격 구조체는 반결정 또는 결정이다.
- [86] 예를 들어, 상기 유기 골격 구조체는 mesitylene, 1,4-dioxane 및 이들의 혼합물에서 선택된 용매의 존재하에서, 하기 화학식 11, 12 및 13 중에서 선택된 화학식으로 표시되는 붕소 함유 화합물과 루이스 염기의 반응에 의하여 제조될 수 있다:
- [87] 화학식 11



- [88] 화학식 12



- [89] 화학식 13



- [90] 상기 화학식 11, 12 및 13에서, 상기 Ar₁은 C₆~C₂₀₄인 아릴기(aryl group) 또는 C₆

~C₂₀₄인 헤테로아릴기이고; 상기 Ar₂는 C₆~C₂₀₄인 아릴렌기 또는 C₆~C₂₀₄인 헤테로아릴렌기이며; 상기 Ar₃는 C₆~C₂₀₄인 아렌트리일기 또는 C₆~C₂₀₄인 헤테로아렌트리일기이고; 상기 E₁ 내지 E₁₂는 각각 독립적으로 주기율표상의 15족 또는 16족에 속하는 원자이며; 상기 G₁ 내지 G₁₂는 각각 독립적으로 수소, C₁~C₁₂의 알킬기, C₆~C₁₂의 아릴기, 또는 할로겐이다.

- [91] 본 발명의 일례에 따르면, 용매 mesitylene의 존재하에서, 상기 붕소 함유 화합물인 benzene diboronic acid(BDBA)를 피리딘(pyridine)와 반응시키면, 일 BDBA의 -B-OH 부위와 다른 BDBA의 -B-OH 부위 간의 축합 중합 반응에 의해서 상기 화학식 9a로 표시되는 판상 층(1)이 적층 구조로 형성되면서, 상기 BDBA와 루이스 염기인 피리딘 간의 화학반응에 의해서 상기 판상 층(1) 내 붕소 원자에 피리딘(2)이 상기 판상 층의 수직방향으로 배위결합되어 종래와 달리 판상 층들 간의 거리가 넓혀진 유기 골격 구조체가 형성될 수 있다(도 2 참조).
- [92] 또는, 상기 유기 골격 구조체는 mesitylene, 1,4-dioxane 및 이들의 혼합물에서 선택된 용매의 존재하에서, 상기 화학식 11, 12 및 13 중에서 선택된 화학식으로 표시되는 붕소 함유 화합물, 방향족 폴리알콜 및 루이스 염기의 반응에 의하여 제조될 수 있다. 본 발명의 다른 일례에 따르면, mesitylene와 1,4-dioxane의 혼합 용매의 존재하에서, 상기 붕소 함유 화합물인 benzene diboronic acid(BDBA), 방향족 폴리알콜인 hexahydroxy triphenylene(HHTP) 및 피리딘(pyridine)을 반응시키면, 일 BDBA의 -B-OH 부위와 다른 BDBA의 -B-OH 부위, 및/또는 일 BDBA의 -B-OH 부위와 일 HHTP의 -OH 부위 간의 축합 중합 반응에 의해서 상기 화학식 10a로 표시되는 판상 층(1)이 적층 구조로 형성되면서, 상기 BDBA와 루이스 염기인 피리딘 간의 화학반응에 의해서 상기 판상 층(1) 내 붕소 원자에 피리딘(2)이 상기 판상 층의 수직방향으로 배위결합되어 종래와 달리 판상 층들 간의 거리가 넓혀진 유기 골격 구조체가 형성될 수 있다.
- [93] 구체적으로, 본 발명의 유기 골격 구조체는 (i) mesitylene, 1,4-dioxane 및 이들의 혼합물에서 선택된 용매에, 상기 화학식 11, 12 및 13 중에서 선택된 화학식으로 표시되는 붕소 함유 화합물을 분산시켜 분산액(제1 분산액)을 형성하는 단계; (ii) 상기 제1 분산액에 루이스 염기를 첨가하여 분산액(제2 분산액)을 형성하는 단계; 및 (iii) 상기 제2 분산액을 가열하는 단계를 포함하는 방법에 의해서 제조될 수 있는데, 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 제조방법은 상기 제1 분산액 형성시 방향족 폴리알콜을 추가적으로 분산시킬 수 있다. 또한, 상기 제조방법은 상기 제1 분산액 형성 단계 후, 상기 제1 분산액을 초음파 장치에 의하여 분산시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [94] 1) 먼저, 본 발명에서 사용되는 용매의 함량은 약 1 내지 3 ml 일 수 있다. 만약, 용매의 함량이 1 ml 미만인 경우에는 반응성이 너무 느려 반응이 일어나지 않을 수 있고, 용매의 함량이 3 ml 초과인 경우에는 빠르게 반응이 진행되어 비다공성 고분자가 형성될 수 있다.
- [95] 또한, 상기 용매가 mesitylene와 1,4-dioxane의 혼합물일 경우, mesitylene와

1,4-dioxane은 mesitylene : 1,4-dioxane = 1 : 1 ~ 1 : 3 의 부피비율로 혼합되는 것이 바람직하다. 만약, 전체 용매에서 mesitylene의 부피비율이 너무 많다면, 반응물의 용해도가 너무 감소하여 반응이 매우 느리게 진행되거나 혹은 진행되지 않을 수 있다. 한편, 전체 용매에서 mesitylene의 부피 비율이 너무 적다면, 반대로 반응이 너무 빨리 진행되어 일정한 골격구조를 가지지 못하는 비다공성 고분자나 올리고머가 생성될 수 있다.

- [96] 이러한 용매에 분산되는 상기 화학식 11, 12 및 13 중에서 선택된 화학식으로 표시되는 붕소 함유 화합물의 구체적인 예로는, Benzene diboronic acid(BDBA), Biphenyl-4,4'-diboronic acid(BPDA), Tolane-4,4'-diboronic acid, Stilbene-4,4'-diboronic acid, 1,3,5-benzenetriboronic acid (BTBA), 1,3,5-benzenetris(4-phenylboronic acid)(BTPA), 1,4-phenylenediboranediamine, biphenyl-4,4'-diyldiboranediamine 등이 있는데, 이에 제한되지 않는다.
- [97] 이러한 붕소 함유 화합물은 용매 100 중량부를 기준으로 약 50 내지 250 중량부의 함량으로 용매에 분산될 수 있다. 이러한 함량으로 붕소 함유 화합물을 사용함으로써, 본 발명에서는 축합 응축반응이 보다 잘 일어나면서, 비다공성 고분자 또는 올리고머가 형성되지 않도록 할 수 있다.
- [98] 본 발명은 상기 붕소 함유 화합물과 더불어, 방향족 폴리알콜을 용매에 분산시켜 제1 분산액을 형성할 수 있다. 상기 붕소 함유 화합물과 방향족 폴리알콜의 혼합 용질의 함량은 전술한 붕소 함유 화합물의 함량과 동일하다. 이때, 붕소 함유 화합물과 방향족 폴리알콜의 혼합비율은 붕소산 함유 화합물 : 방향족 폴리알콜 = 1 : 1 ~ 3 : 1의 몰 비율인 것이 적절하다.
- [99] 본 발명에서 사용 가능한 방향족 폴리알콜의 비제한적인 예로는, hexahydroxy triphenylene, benzene-1,4-diol, Biphenyl-4,4'-diol 등이 있다.
- [100] 본 발명에서는, 선택적으로 상기 제1 분산액을 초음파 장치를 이용하여 분산액 속의 붕소 함유 화합물이나 방향족 폴리알콜을 균일하게 분산시킬 수 있다. 이때, 초음파 장치는 Ultrasonic frequency가 약 40 kHz의 조건하에서 이용되는 것이 적절하다.
- [101] 2) 이후, 상기 제1 분산액에 루이스 염기를 첨가하여 분산액(이하, '제2 분산액'이라 함)을 형성한다. 이때, 첨가되는 루이스 염기의 함량은 용매 100 중량부를 기준으로 약 3 내지 10 중량부 범위일 수 있다. 만약, 루이스 염기의 함량이 3 중량부 미만이면 판상 층의 일부에서만 반응이 일어날 수 있고, 루이스 염기의 함량이 10 중량부 초과하면 루이스 염기와 붕소와의 배위결합 반응이 빠르게 진행되어 생성된 결정 또는 반결정 입자 표면 부분에서만 반응이 일어날 수 있다.
- [102] 3) 이어서, 형성된 제2 분산액을, 붕소 함유 화합물들 간의 축합 반응과 동시에 상기 붕소 함유 화합물과 루이스 염기 간의 화학반응이 제대로 일어날 수 있도록, 가열시킨다. 상기 가열온도는 약 40 내지 160 °C 범위인 것이 적절하다. 만약, 제2 분산액의 가열 온도가 너무 낮으면, 상기 붕소 함유 화합물과 루이스

염기 간의 화학반응에 필요한 에너지를 받지 못하기 때문에 반응이 일어나지 않을 수 있고, 가열온도가 너무 높으면 반응이 빠르게 진행되어 올리고머가 형성될 수 있다. 상기 가열은 상기 제1 분산액을 밀봉한 상태로 수행하는 것이 적절하다.

[103] 본 발명에 따른 유기 골격 구조체는 다량의 가스 또는 유기물질 등을 흡착 또는 저장하는 흡착체로 이용될 수 있다. 상기 가스의 비제한적인 예로는 암모니아, 이산화탄소, 일산화탄소, 수소, 아민, 메탄, 산소, 아르곤, 질소 등이 있고, 상기 유기물질의 비제한적인 예로는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산, 사이클로헥산, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 벤젠, 톨루엔 등 $C_1 \sim C_{12}$ 을 포함하는 유기 물질이 있다.

[104] 또한, 본 발명의 유기 골격 구조체는 흡착체 이외에, 촉매(촉매용 담지체를 포함하는 의미임), 센서, 분리체, 건조제, 이온 교환 물질, 분자체(분리기), 크로마토그래피용 재료, 분자의 선택적인 방출체 및 흡수체, 분자인식기, 나노 튜브, 나노 반응기 등으로 이용될 수 있다.

[105] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 이들에 의하여 본 발명의 범위가 한정되는 것은 아니다.

[106] [실시예 1]

[107] 용매 mesitylene 1.0 ml가 담긴 4 ml의 유리병에, BDBA(benzene diboronic acid) 25 mg(0.15 mmol)을 넣어 분산액을 형성한 후, 초음파 분해장치(Ultrasonic frequency : 40 kHz)를 이용하여 상기 분산액을 1시간 동안 분해시켰다. 이후, 상기 분해된 분산액에 pyridine 0.1 ml를 첨가하였다. 이어서, 상기 유리병을 밀봉한 뒤, 온도 85 °C의 오븐에서 3일간 가열하여 얻어진 흰색의 고체상 분말을 여과시켜 분리하고 아세톤으로 충분히 세척한 후, 진공 상태에서 약 3시간 이상 건조하였다. 원소분석기를 사용하여 상기 얻어진 고체상 분말의 원소 분석 결과는 다음과 같다.

[108] 원소 분석: $(C_3H_2BO)_6(mesitylene)_3(pyridine)_2 = C_{55}H_{58}N_2O_6B_6$, Calcd. C 72.76 %, H 6.44 %, N 3.09 %. Found. C 72.77 %, H 6.66 %, N 2.98 %.

[109] [실시예 2]

[110] 용매 mesitylene 1.0 ml 대신에, 용매 mesitylene 0.5 ml와 1,4-dioxane 0.5 ml를 사용하는 것 이외에는 실시예 1과 동일한 방법에 의하여 고체상 분말을 얻었다.

[111] 실험예 1 - 유기 골격 구조체의 구조 분석

[112] 1. IR 스펙트럼 비교

[113] 실시예 1에서 제조된 유기 골격 구조체 내 판상의 층에 루이스 염기가 결합되어 있는지를 확인하기 위하여, 적외선 분광법(infrared Spectroscopy, IR)를 이용하여 실시예 1의 유기 골격 구조체(PCOF-1)의 스펙트럼을 분석하였고, 그 결과를 도 5에 나타내었다. 이때, 대조군으로서 COF-1[(C_3H_2BO)₆·C₉H₁₂]₁(Covalent Organic Framework-1, *Science* 2005, 310, 1166)를 사용하였다.

- [114] 도 5를 살펴보면, 실시예 1의 유기 골격 구조체(PCOF-1)의 경우, 1600 ~ 1430 cm^{-1} 사이에서 피크가 나타나는 반면, 대조군(COF-1)의 경우 상기 Wavenumber 범위에서 피크가 나타나지 않았다. 이때, 상기 Wavenumber 범위(1600 ~ 1430 cm^{-1} 사이)에서 나타나는 피크는 C-C, C-N ring stretching이 있을 경우 나타나는 피크이다. 또한, 실시예 1의 유기 골격 구조체(PCOF-1)의 경우, 748 및 704 cm^{-1} 에서 C-H out-of-plane bending이 나타나는 것을 확인 할 수 있다. 이로부터, 실시예 1의 유기 골격 구조체(PCOF-1)의 경우, 종래 유기 골격 구조체(COF-1)와 달리, 판상의 층에 pyridine이 결합되어 있다고 추정할 수 있다.
- [115] **2. PXRD 패턴 비교**
- [116] 실시예 1에서 제조된 유기 골격 구조체(PCOF-1)에 있어서, 판상의 층에 루이스 염기의 결합 여부를 확인하기 위하여, 분말 x선 회절(Powder x-ray diffraction, PXRD) 분석을 실시하였고, 그 결과를 도 7에 나타내었다. 이때, 대조군으로서 COF-1 $[(\text{C}_3\text{H}_2\text{BO})_6\text{C}_9\text{H}_{12}]_1$ (Covalent Organic Framework-1, *Science* 2005, 310, 1166)를 사용하였다.
- [117] 분석 결과, 실시예 1의 유기 골격 구조체(PCOF-1)는 대조군(COF-1)의 특징적인 피크가 동일하게 나타났다. 이로부터, 실시예 1의 유기 골격 구조체(PCOF-1)가 종래 유기 골격 구조체(COF-1)와 동일한 구조를 갖는 판상의 층이 존재하는 것을 알 수 있다. 또한, 실시예 1의 유기 골격 구조체(PCOF-1)의 경우, 종래 유기 골격 구조체에서는 보이지 않던 피크가 존재하며, 이러한 피크로부터 상기 판상의 층에 루이스 염기가 결합되어 있음을 추측할 수 있었다.
- [118] **실험예 2 - 유기 골격 구조체의 열적 특성 분석**
- [119] 실시예 1에서 제조된 유기 골격 구조체(PCOF-1)의 열적 특성을 측정하기 위하여, 열중량분석(Thermogravimetric Analysis: TGA)을 수행하였고, 그 결과를 도 6에 나타내었다. 이때, 대조군으로서 COF-1 $[(\text{C}_3\text{H}_2\text{BO})_6\text{C}_9\text{H}_{12}]_1$ (Covalent Organic Framework-1, *Science* 2005, 310, 1166)를 사용하였다.
- [120] 도 6에서 알 수 있는 바와 같이, 대조군(COF-1)은 약 400 °C의 온도 부분에서부터 열 분해되기 시작하는 반면, 실시예 1의 유기 골격 구조체(PCOF-1)은 약 500 °C의 온도 부분에서부터 열 분해되기 시작하였다. 이러한 결과로부터 루이스 염기가 판상 층들 사이에 배위 결합된 본 발명에 따른 유기 골격 구조체의 경우, 종래의 2차원 평면 유기 골격 구조체에 비해 열적 안정성이 우수하다는 것을 확인할 수 있었다.
- [121] 아울러, 대조군(COF-1)의 경우, 약 225 °C의 온도 부분에서 약 20 %의 무게 감소가 있는 반면, 실시예 1의 유기 골격 구조체(PCOF-1)는 약 100 °C의 온도 부분에서 약 48 %의 무게 감소가 있었다. 이때의 무게 감소는 유기 골격 구조체의 합성시 사용되었던 용매가 유기 골격 구조체에 흡착되어 있다가 가열로 인해 증발된 것으로 여겨진다. 이러한 용매의 증발로 인한 무게 감소 비율로부터 실시예 1의 유기 골격 구조체(PCOF-1)가 종래 유기 골격 구조체(COF-1)에 비해 더 많은 양의 guest 분자를 흡착할 수 있음을 간접적으로

예상할 수 있다.

[122] 실험예 3 - 유기 골격 구조체의 수소 가스 흡착 특성

[123] 실시예 1에서 제조된 유기 골격 구조체(PCOF-1)의 수소 가스 흡착·탈착 모습을 확인하기 위하여, 자동 흡착기(Automatic adsorption instrument)를 사용하여 온도 77 K 및 압력 1 atm의 조건하에서 수소 가스 흡착 실험을 수행하였고, 이 측정결과를 도 8에 나타내었다. 이때, 대조군으로서 COF-1[(C₃H₂BO)₆·C₉H₁₂)₁] (Covalent Organic Framework-1, *Science* 2005, 310, 1166)를 사용하였다.

[124] 실험 결과, 도 8에서 알 수 있는 바와 같이, 실시예 1의 유기 골격 구조체(PCOF-1)의 경우, 대조군(COF-1)과 달리, 유기 골격 구조체에 수소가 비가역적으로 흡착된 것을 확인할 수 있었다.

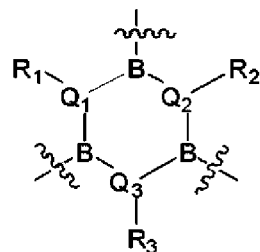
[125] 또한, 실시예 1의 유기 골격 구조체(PCOF-1)의 수소 흡착량은 P/P₀=1.0일 때 약 0.75 wt%인 반면, 대조군(COF-1)의 수소 흡착량은 P/P₀=1.0일 때 약 0.55 wt%이었다. 이는 실시예 1의 유기 골격 구조체(PCOF-1)의 경우, 대조군(COF-1)과 달리 루이스 염기인 피리딘이 도입됨으로써, 새로운 흡착자리가 생성되고 이때 생성된 흡착 자리의 흡착 에너지가 높기 때문에 수소의 흡착량이 보다 증대된 것으로 여겨진다.

[126] 실험예 4 - 유기 골격 구조체의 기공 크기 및 층간 거리 측정

[127] 실시예 1에서 제조된 유기 골격 구조체 내 판상 층들 간의 거리를 측정하기 위하여, 분자모델링 기법을 이용하였으며 실험적인 파라미터가 필요없는 양자역학 계산을 도입하였다. Materials Studio 4.3 패키지의 DMol³ 프로그램을 이용하였으며, PBE/DNP 조합을 이용하여 구조를 최적화 하였다. 이때, 층간 거리는 각 층의 붕소(B) 원자들이 이루는 평면으로부터 이웃한 층의 붕소 원자들이 이루는 평면 간의 거리로 하였다. 구체적으로, 임의의 6 개의 붕소 원자들로 이루어진 육각형 평면 층에 있어서, 그 중앙의 좌표를 계산한 후, 이 점으로부터 이웃한 육각형 평면 층의 중앙 좌표까지의 수직 거리를 계산하였다. 계산 결과, 층간 거리는 약 7.6 Å이었다.

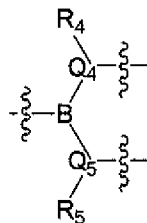
청구범위

- [청구항 1] 선형 또는 환형의 붕소 함유 클러스터(boron-containing cluster)에 2개 또는 3개의 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기가 공유결합되어 단위체(Building Block)를 이루고, 상기 단위체가 인접한 다른 단위체와 연쇄적으로 연결되어 형성된 복수의 판상 층; 및 상기 판상 층 내 붕소 함유 클러스터에 배위 결합된 루이스 염기를 포함하는 유기 골격 구조체.
- [청구항 2] 제1항에 있어서, 상기 판상 층은 인접한 다른 판상 층과의 거리가 4 내지 15 Å 범위인 것이 특징인 유기 골격 구조체.
- [청구항 3] 제1항에 있어서, 상기 루이스 염기는 상기 붕소 함유 클러스터 내 붕소 원자에 배위결합된 것이 특징인 유기 골격 구조체.
- [청구항 4] 제1항에 있어서, 상기 붕소 함유 클러스터 내 원자에 배위결합된 루이스 염기는 상기 판상 층의 수직 방향으로 결합된 것이 특징인 유기 골격 구조체.
- [청구항 5] 제1항에 있어서, 상기 붕소 함유 클러스터는 붕소(B)를 중심으로 상기 붕소에 주기율표 상의 15족 및 16족으로 이루어진 군에서 선택된 2개의 원자가 공유결합되어 이루어진 것이며, 상기 2개의 원자는 동일하거나 상이한 것이 특징인 유기 골격 구조체.
- [청구항 6] 제5항에 있어서, 상기 붕소에 공유결합된 각 원자는 질소(N), 산소(O), 인(P) 및 황(S)으로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 유기 골격 구조체.
- [청구항 7] 제1항에 있어서, 상기 붕소 함유 클러스터는 하기 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 구조를 갖는 것이 특징인 유기 골격 구조체:



; 및

[화학식 2]

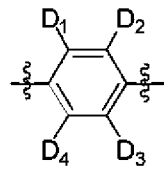


(상기 화학식 1 및 2에서, Q_1 내지 Q_5 는 각각 독립적으로 주기율표 상의 15족 또는 16족에 속하는 원자이며; R_1 내지 R_5 는 각각 독립적으로 수소, $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴(aryl)기, 또는 할로젠이며, 다만, Q_1 내지 Q_5 중 어느 하나 이상이 16족에 속하는 원자일 경우 해당 16족 원자에 연결된 R_1 내지 R_5 중 어느 하나 이상은 부존재함).

[청구항 8]

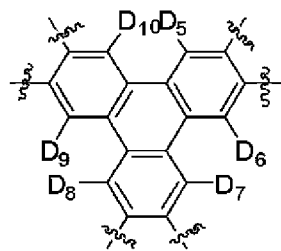
제1항에 있어서, 상기 $C_6 \sim C_{204}$ 의 방향족 고리기는 하기 화학식 3 내지 화학식 6 중에서 선택된 화학식으로 표시되는 것이 특징인 유기 골격 구조체:

[화학식 3]



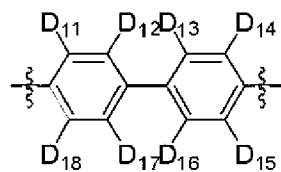
;

[화학식 4]



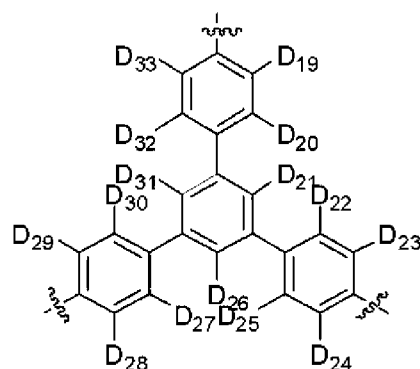
;

[화학식 5]



; 및

[화학식 6]

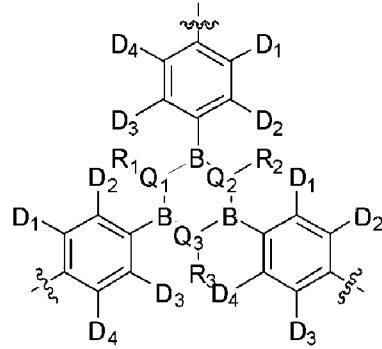


(상기 화학식 3, 4, 5 및 6 에서, 상기 D_1 내지 D_{33} 은 각각 독립적으로 수소, $C_1 \sim C_{12}$ 의 알킬기, $C_6 \sim C_{12}$ 의 아릴(aryl)기 및 할로젠으로 이루어진 군에서 선택된 것임).

[청구항 9]

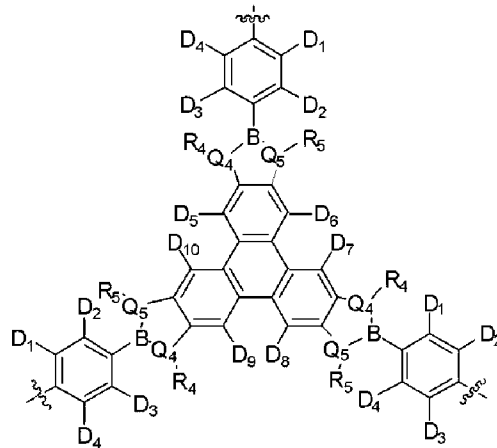
제1항에 있어서, 상기 단위체는 하기 화학식 7 또는 화학식 8로 표시되는 것이 특징인 유기 골격 구조체:

[화학식 7]



;

[화학식 8]

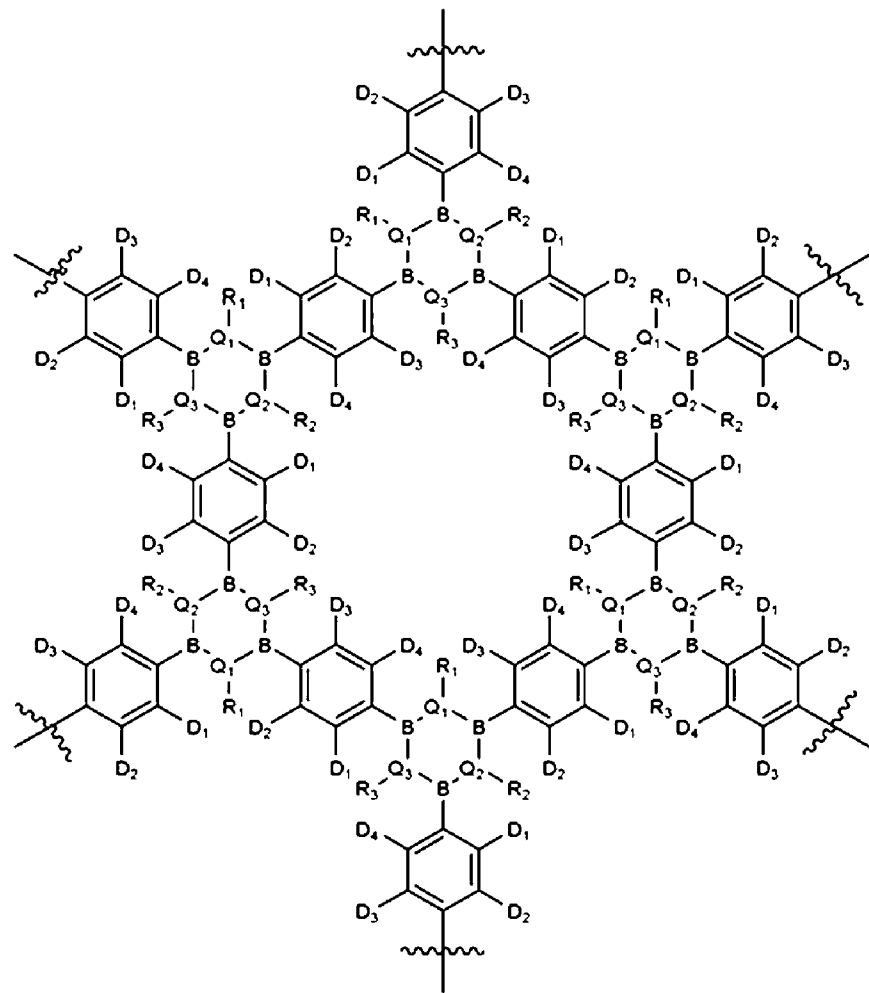


(상기 화학식 7 및 8에서, 상기 Q_1 내지 Q_5 , 및 R_1 내지 R_5 는 제7항에 정의된 바와 동일하고; 상기 D_1 내지 D_{10} 은 제8항에 정의된 바와 동일함).

[청구항 10]

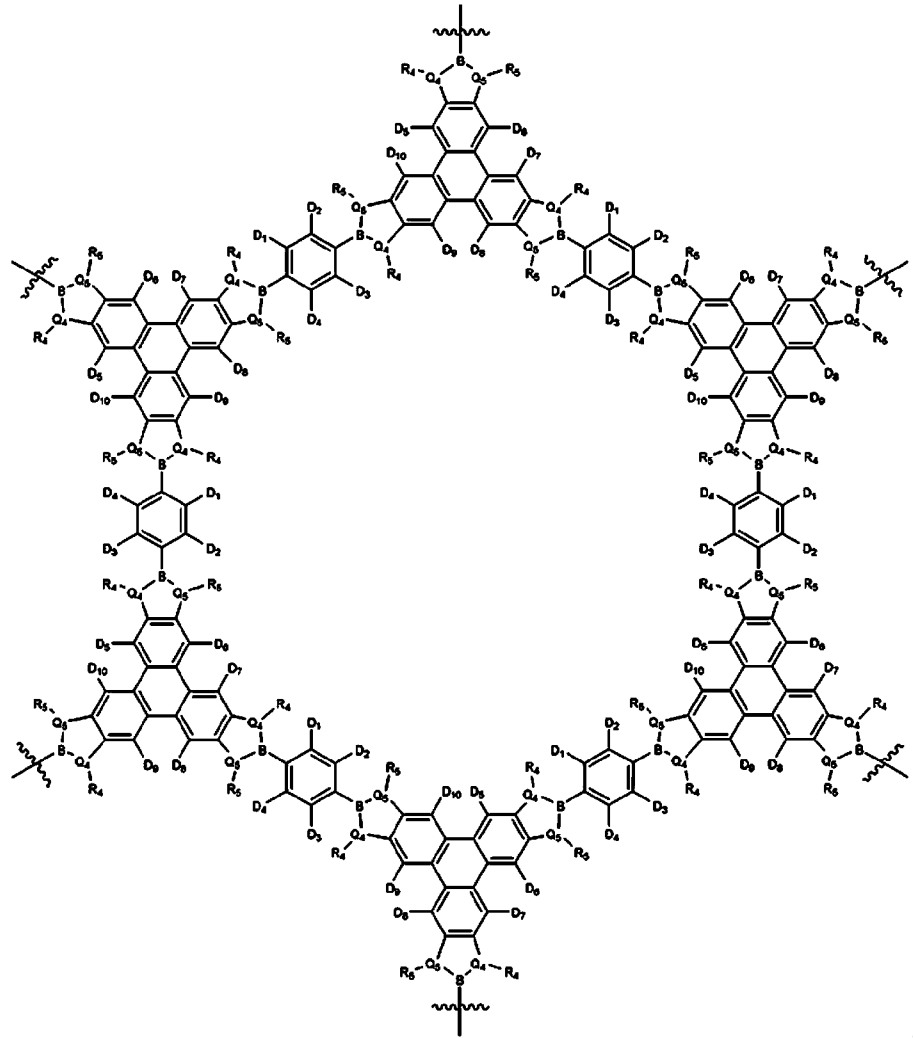
제1항에 있어서, 상기 판상 층은 하기 화학식 9 또는 화학식 10으로 표시되는 것이 특징인 유기 골격 구조체:

[화학식 9]



; 및

[화학식 10]



(상기 화학식 9 및 10에서, 상기 Q₁ 내지 Q₅, 및 R₁ 내지 R₅는 제7항에 정의된 바와 동일하고; 상기 D₁ 내지 D₁₀은 제8항에 정의된 바와 동일함).

[청구항 11]

제1항에 있어서, 상기 루이스 염기는 N, P, O 및 S로 이루어진 군에서 선택된 하나 이상을 함유하는 헤테로 고리 화합물인 것이 특징인 유기 골격 구조체.

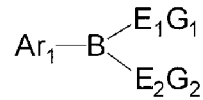
[청구항 12]

제1항에 있어서, 상기 루이스 염기는 pyridine, 4-cyanopyridine, 4-dialkylaminopyridine, 4,4'-bipyridine, pyrazine, pyridazine, pyrimidine, 2-methylpyrazine, pyrazol, imidazole, purine, 7-azaindole, quinoline, isoquinoline, quinoxaline, 1,4-diazabicyclo(2.2.2)octane, quinuclidine, 1,3,5-triazine, hexamethyleneteramine, piperidine, piperazine, pyrrolidine, morpholine, tetrahydrofuran, 1,4-dioxane 및 1,8-naphthylene disulfide로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 유기 골격 구조체.

[청구항 13]

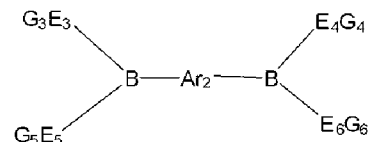
제1항에 있어서, 용매의 존재하에서; i) 하기 화학식 11, 12 및 13 중에서 선택된 화학식으로 표시되는 붕소 함유 화합물과 루이스

염기를 반응시키거나, 또는 ii) 하기 화학식 11, 12 및 13 중에서 선택된 화학식으로 표시되는 붕소 함유 화합물, 방향족 폴리알콜 및 루이스 염기를 반응시켜 제조된 것이 특징인 유기 골격 구조체:
[화학식 11]



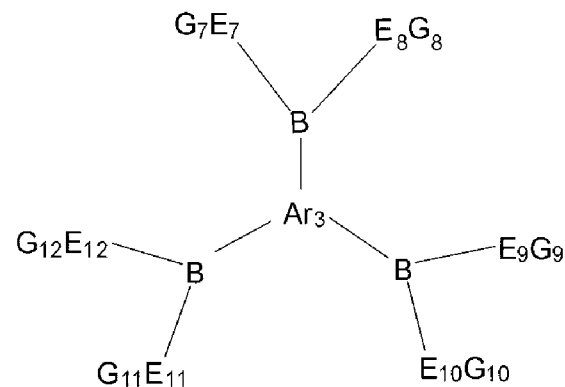
;

[화학식 12]



; 및

[화학식 13]



(상기 화학식 11, 12 및 13에서, 상기 Ar_1 은 $\text{C}_6\sim\text{C}_{204}$ 인 아릴기(aryl group) 또는 $\text{C}_6\sim\text{C}_{204}$ 인 헤테로아릴기이고; 상기 Ar_2 는 $\text{C}_6\sim\text{C}_{204}$ 인 아릴렌기 또는 $\text{C}_6\sim\text{C}_{204}$ 인 헤테로아릴렌기이며; 상기 Ar_3 는 $\text{C}_6\sim\text{C}_{204}$ 인 아렌트리일기 또는 $\text{C}_6\sim\text{C}_{204}$ 인 헤테로아렌트리일기이고; 상기 E_1 내지 E_{12} 는 각각 독립적으로 주기율표상의 15족 또는 16족에 속하는 원자이며; 상기 G_1 내지 G_{12} 는 각각 독립적으로 수소, $\text{C}_1\sim\text{C}_{12}$ 의 알킬기, $\text{C}_6\sim\text{C}_{12}$ 의 아릴기, 또는 할로젠임).

[청구항 14]

제13항에 있어서, 상기 용매는 mesitylene, 1,4-dioxane 및 이들의 혼합물에서 선택된 것이 특징인 유기 골격 구조체.

[청구항 15]

제13항에 있어서, 상기 붕소 함유 화합물은 bezenе diboronic acid(BDBA), Biphenyl-4,4'-diboronic acid(BPDA), Tolane-4,4'-diboronic acid, Stilbene-4,4'-diboronic acid, 1,3,5-benzenetriboronic acid (BTBA), 1,3,5-benzenetris(4-phenylboronic acid)(BTPA), 1,4-phenylenediboranediamine, 및

biphenyl-4,4'-diyldiboranediamine로 이루어진 군에서 선택된 것이고,

상기 방향족 폴리알콜은 hexahydroxy triphenylene, benzene-1,4-diol 및 Biphenyl-4,4'-diol로 이루어진 군에서 선택된 것이 특징인 유기 골격 구조체.

[청구항 16] 제13항에 있어서, 상기 반응 온도는 40 내지 160 °C 범위인 것이 특징인 유기 골격 구조체.

[청구항 17] 제1항에 있어서, 가스 또는 유기 분자의 흡착, 탈착 또는 이들 모두를 할 수 있는 유기 골격 구조체.

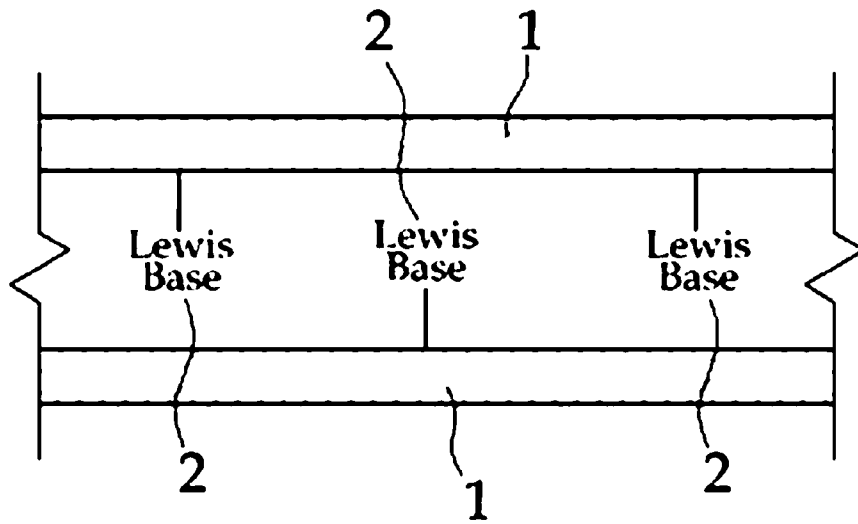
[청구항 18] 제17항에 있어서, 센서, 분리체, 건조제, 이온 교환 물질, 분자체, 크로마토그래피용 재료, 분자의 선택적인 방출체 및 흡수체, 분자인식기, 나노 튜브 및 나노 반응기로 이루어진 군에서 선택된 용도로 사용되는 것이 특징인 유기 골격 구조체.

[청구항 19] 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 유기 골격 구조체를 함유하는 흡착체.

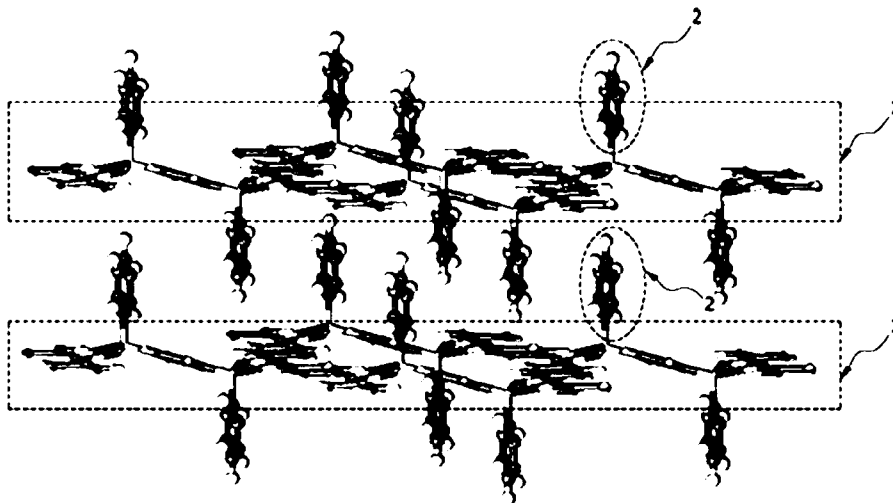
[청구항 20] 제19항에 있어서, 상기 흡착체는 암모니아, 이산화탄소, 일산화탄소, 수소, 아민, 메탄, 산소, 아르곤 및 질소로 이루어진 군에서 선택된 가스나 유기 물질을 흡착 또는 저장할 수 있는 것이 특징인 흡착체.

[청구항 21] 제1항 내지 제17항 중 어느 한 항에 기재된 유기 골격 구조체를 함유하는 촉매.

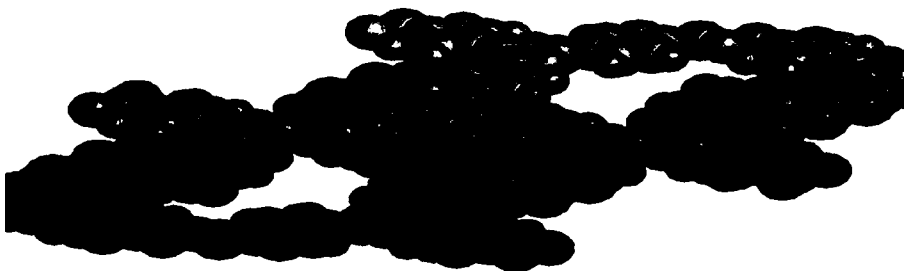
[Fig. 1]



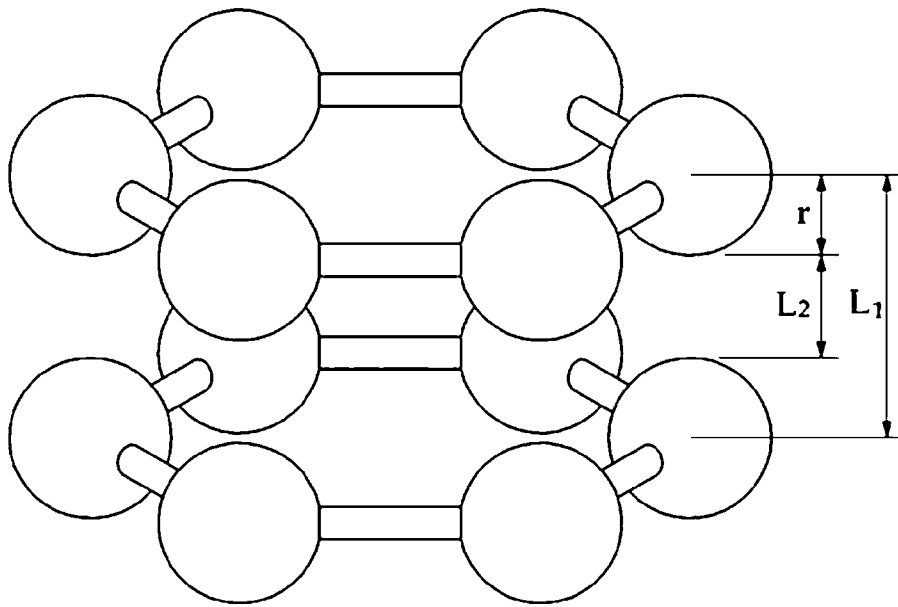
[Fig. 2]



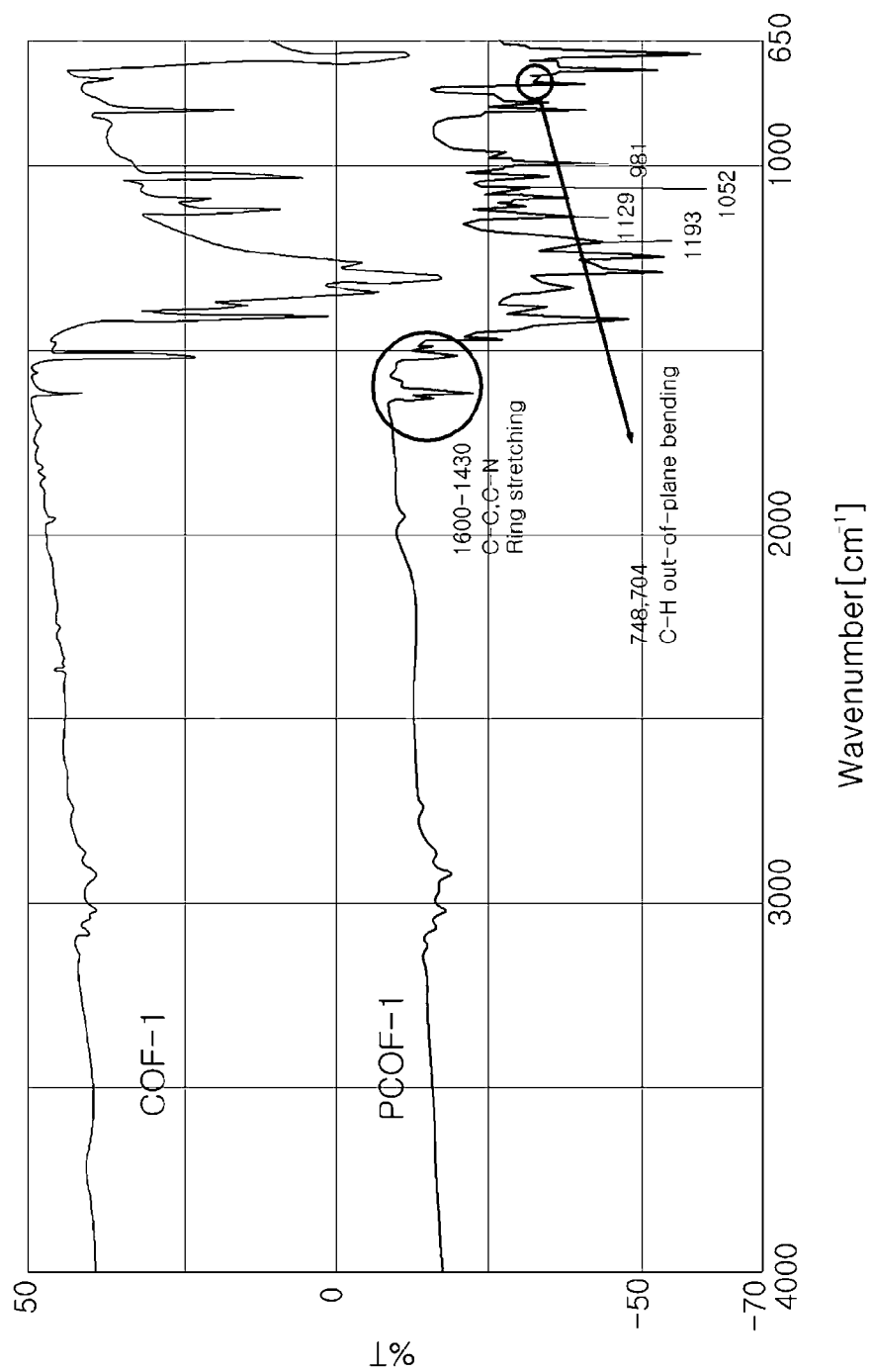
[Fig. 3]



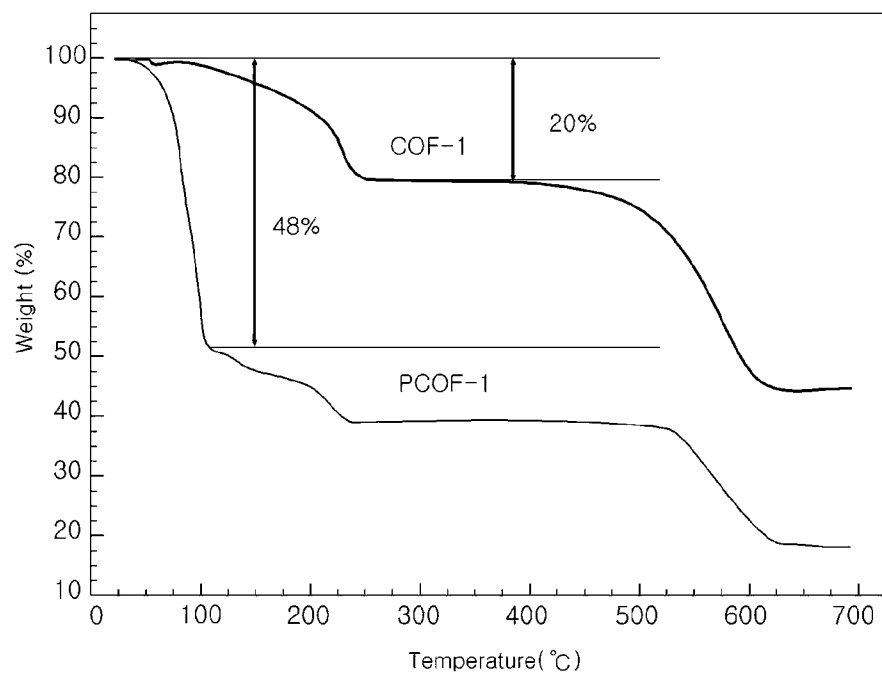
[Fig. 4]



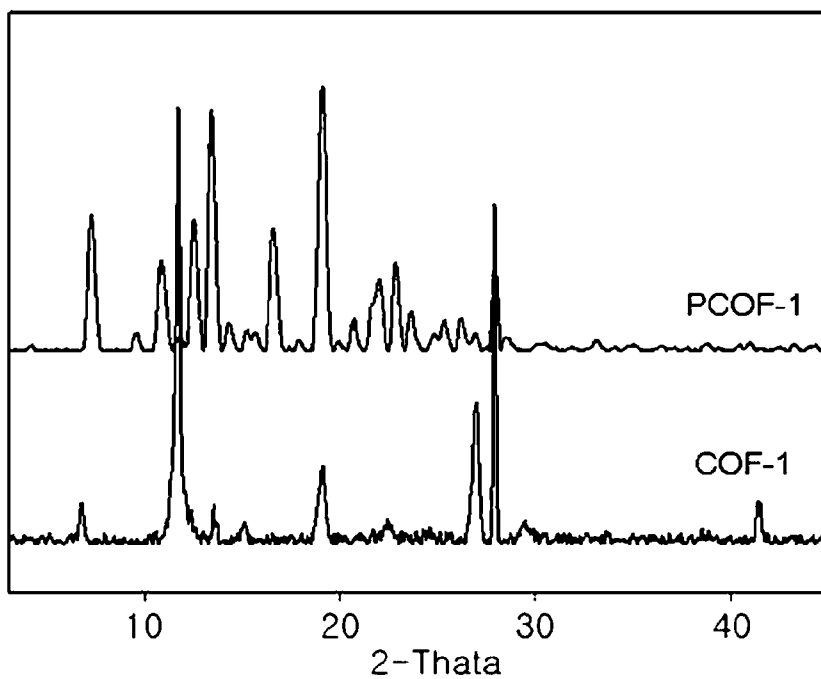
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



[Fig. 8]

