



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0117535

(43) 공개일자 2015년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 1/08 (2006.01) C07F 15/04 (2006.01)

C07F 15/06 (2006.01) C07F 3/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0043145

(22) 출원일자 2014년04월10일

심사청구일자 2014년04월10일

(71) 출원인

국립대학법인 울산과학기술대학교 산학협력단

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

나명수

울산광역시 울주군 언양읍 북문11길 9, 109동 40
2호 (신울산경남아너스빌)

김혜현

광주광역시 서구 상무대로1014번길 5-4 (화정동)

(74) 대리인

제일특허법인

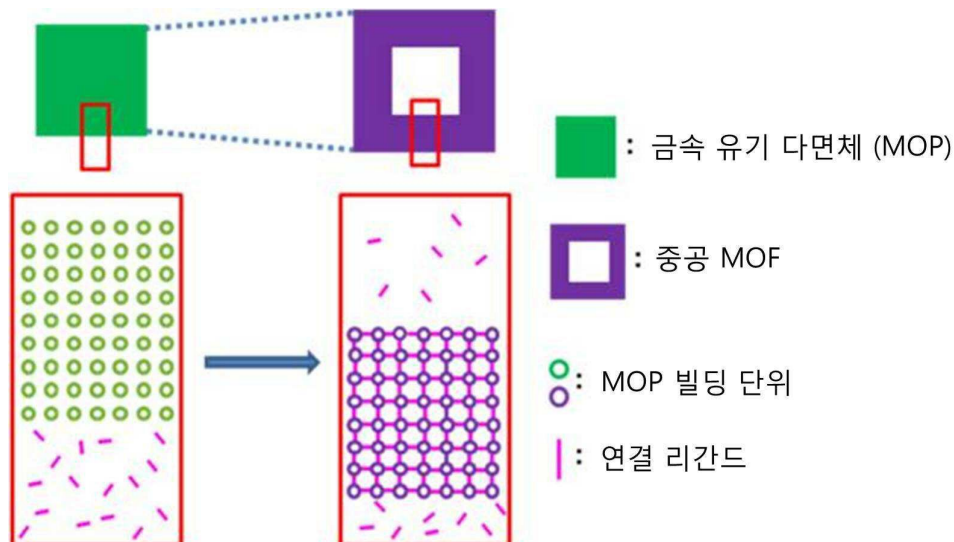
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 (1) 금속염과 2가 이상의 다가산 또는 그의 염을 반응시켜 금속-유기 다면체 결정을 합성하는 단계; (2) 상기 합성된 금속-유기 다면체 결정에 연결 리간드가 용해되어 있는 용액을 가하여 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 합성하는 단계; 및 (3) 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 수득하는 단계를 포함하는 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법으로서, 본 발명에 따른 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법은 견고한 결정성 희생 주물을 이용하여 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 제조할 수 있으므로, 희생 주물의 원 형태와 결정성이 반영된 견고한 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 합성할 수 있고, 주물이 희생주물이기 때문에 반응 종결 후 남아있는 주물을 제거해야 하는 과정을 생략할 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1711000189

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구실지원

연구과제명 MOF 기반 차세대 융합소재 연구

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술대학교 산학협력단

연구기간 2013.01.01 ~ 2013.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

- (1) 금속염과 2가 이상의 다가산 또는 그의 염을 반응시켜 금속-유기 다면체 결정을 합성하는 단계;
 (2) 상기 합성된 금속-유기 다면체 결정에 연결 리간드가 용해되어 있는 용액을 가하여 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 합성하는 단계; 및
 (3) 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 수득하는 단계
- 를 포함하는 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
 상기 단계 (1)에서 금속염이 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{OAc})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, 및 $\text{Mo}(\text{OAc})_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,
 상기 2가 이상의 다가산 또는 그의 염이 디카르복실산, 트리카르복실산 또는 이들의 염인 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,
 상기 2가 이상의 다가산 또는 그의 염이 5-히드록시이소프탈산, 이소프탈산, 5-메틸이소프탈산, 5-아미노이소프탈산, 5-나이트로이소프탈산, 5-*t*-부틸이소프탈산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 5-아자이도이소프탈산, 트리메식산, 5-설폰이소프탈산 소듐염, 및 5-설폰이소프탈산 리튬염으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,
 상기 금속염과 2 이상의 다가산 또는 그의 염과의 반응이 용매 하에서 수행되며, 상기 용매가 디메틸포름아미드, 아세톤, 사염화탄소, 클로로포름, 다이클로로메테인, 디메틸아세트아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸설포사이드, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 및 이소프로필알콜로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상인 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 (1) 금속-유기 다면체 결정을 합성하는 단계가 15 내지 30℃에서 8 내지 24시간 교반함으로써 이루어지는 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

합성된 상기 금속-유기 다면체 결정이 0.1 내지 20 μm 의 직경을 가지는 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 (1) 금속-유기 다면체 결정을 합성하는 단계가 40 내지 80℃의 온도에서 5 내지 15일간 용매화열 반응시킴으로써 이루어지는 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 합성된 금속-유기 다면체 결정이 50 내지 1,000 μm 의 직경을 가지는 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 연결 리간드가 직선형의 유기 연결체인 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 연결 리간드가 1,4-디아자비스클로-[2.2.2]옥탄(dabco), 피라진(pz), 및 4,4'-비피리딘(bipy)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상인 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 (2) 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 합성하는 단계가 15 내지 30℃의 온도에서 30분 내지 2시간 동안 이루어지는 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 희생 주물을 이용한 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0001]

- [0002] 금속-유기 골격체(MOFs)는 높은 표면적뿐만 아니라 다양성 및 조화성으로 인하여 새로운 다공성 물질로서 지난 수십년간 커다란 주목을 받아왔다. 다공성 MOFs는 대개 결정성 물질이며 이들의 기공 크기는 이의 유기물 빌딩 단위의 길이에 의해 조절될 수 있다. 그러나, 수 나노미터보다 훨씬 큰 기공 크기를 갖는 MOFs의 합성은 매우 어려운 일로 남아있다. 지금까지 보고된 가장 큰 MOFs의 기공 크기는 IRMOF-74-XI의 약 10 nm이다(Deng, H.; Grunder, S.; Cordoba, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gandara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O'Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Science* **2012**, *336*, 1018-1023.).
- [0003] 입자의 중심에 나노-/마이크로미터 크기의 공동을 갖는 중공 구조 또한 매우 중요한데, 이는 이의 낮은 밀도, 높은 면적-대-부피비, 낮은 열팽창 계수 및 굴절률, 그리고 높은 적재 하중과 같은 흥미로운 특징 때문이다. 중공 금속/금속 산화물 나노-/마이크로구조는 다양한 제조 공정을 사용하여 얻을 수 있다.
- [0004] 중공 금속/금속 산화물 나노-/마이크로구조의 제조를 위해 도입된 것과 유사한 합성 방법을 통하여 몇 가지 중공 MOF 구조가 또한 제조되었다. 중공 MOF 마이크로스피어는 표면-변형된 폴리스티렌(PS) 마이크로스피어를 단단한 고체 주물(template)로서 사용하는 방법, PS 멤브레인 및 Tween-85 에멀전 방울을 부드러운 액체 주물로서 사용하는 방법, 및 CO₂ 기포(bubble)를 부드러운 가스 주물로서 사용하는 방법을 통해 제조될 수 있다. 유동성 리간드-함유 유기 용액에 주입된 수용성 금속 용액의 방울은 희생 주물로 제공되며 중공 MOF 캡슐이 수용성 방울과 유기 용액의 계면에서 생성될 수 있다. 무기 중공 나노-/마이크로 구조인 중공 MOF 나노-/마이크로스피어는 오스트발트(Ostward) 숙성 및 스프레이-건조 방법과 같은 주물이 사용되지 않는 방법에 의해 얻어질 수 있다.
- [0005] 그러나, 위와 같은 방법으로 중공 금속-유기 골격체를 합성할 경우에는 외부겉질이 중공이 없는 작은 크기의 금속-유기 골격체 결정 덩치로 형성되거나 또는 합성과정에서 사용한 폴리머와 함께 묻혀져 있는 형태로 생성물이 만들어지게 된다. 이는 화학적 결합이 아닌 물리적 인력에 의한 약한 결합상태이므로 약한 힘을 가해도 중공을 포함한 형태를 유지하지 못하고 쉽게 중공이 없는 결정들의 덩치로 무너지게 될 수 있다. 또한, 단단한 고체 주물을 사용하게 되면 이를 제거하기 위해 에칭과정(etching process)을 거치게 되는데 주로 강한 산 용액이나 염기 용액을 이용하게 되므로, 이에 따라 생성된 중공 금속-유기 골격체 표면이 함께 에칭되어 일부 소실되기도 하며, 표면의 변형 또는 파괴를 야기 시킬 수 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0006] (비특허문헌 0001) Deng, H.; Grunder, S.; Cordoba, K. E.; Valente, C.; Furukawa, H.; Hmadeh, M.; Gandara, F.; Whalley, A. C.; Liu, Z.; Asahina, S.; Kazumori, H.; O'Keeffe, M.; Terasaki, O.; Stoddart, J. F.; Yaghi, O. M. *Science* 2012, 336, 1018-1023.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0007] 본 발명의 목적은 정형된 형태와 크기를 가지는 고체 희생주물을 이용하여 견고한 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0008] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 발명은
- [0009] (1) 금속염과 2가 이상의 다가산 또는 그의 염을 반응시켜 금속-유기 다면체 결정을 합성하는 단계;
- [0010] (2) 상기 합성된 금속-유기 다면체 결정에 연결 리간드가 용해되어 있는 용액을 가하여 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 합성하는 단계; 및
- [0011] (3) 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 수득하는 단계
- [0012] 를 포함하는 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0013]

본 발명에 따른 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법은 견고한 결정성 희생 주물을 이용하여 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 제조할 수 있으므로, 희생 주물의 원 형태와 결정성이 반영된 견고한 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 합성할 수 있고, 주물이 희생주물이기 때문에 반응 종결 후 남아있는 주물을 제거해야 하는 과정을 생략할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0014]

도 1은 본 발명의 제조방법의 일례에 따른 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법을 모식적으로 나타낸 도면이다.

도 2는 본 발명의 제조방법의 일례에 따른, 금속-유기 다면체 결정을 희생 주물로 사용한 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법의 매커니즘을 나타낸 도면이다.

도 3은 본 발명의 일례에 따른 실시예 1의 금속-유기 다면체 결정(1-micro) 및 본 발명의 실시예 2의 금속-유기 다면체 결정(1-macro)의 PXRD 패턴이다.

도 4는 본 발명의 일례에 따른 실시예 2의 금속-유기 다면체 결정(1-macro)의 결정 구조를 나타낸 것으로 큐보 옥타헤드론 금속-유기 다면체의 볼-및-스틱 다이어그램은 각각 (a) 삼각형 윈도우 및 (b) 사각형 윈도우이다.

도 5는 본 발명의 일례에 따른 실시예 2의 금속-유기 다면체 결정(1-macro)의 충전 다이어그램으로, 큰 적색 및 청색 더미 볼은 각 금속-유기 다면체의 공동 내에 도시되었으며, 각각 금속-유기 다면체의 (a) 입방체밀충전 및 (b) 면심입방격자 배열이다.

도 6은 본 발명의 일례에 따른 실시예 2의 금속-유기 다면체 결정(1-macro)에 대한 ^1H NMR 스펙트럼으로, 별표 (*)는 DMF 양성자 피크를 나타내고, 십자 모양은(+) MeOH 양성자 피크를 나타내며, 개방원(○)은 H_2O 양성자 피크를 나타낸다.

도 7은 외기 조건에서 합성된 본 발명의 일례에 따른 실시예 2의 금속-유기 다면체 결정(1-macro) 및 실시예 3의 체심입방충전 배열을 갖는 금속-유기 다면체 결정(1-macro-a)의 PXRD 패턴 및 용매 첨가에 의한 상호 변환을 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 일례에 따른 실시예 3에서 제조된 체심입방충전 배열을 갖는 금속-유기 다면체 결정(1-macro-a)의 결정 구조를 나타낸 것으로, 큐보옥타헤드론 금속-유기 다면체의 볼-및-스틱 다이어그램은 각각 (a) 삼각형 윈도우 및 (b) 사각형 윈도우이다..

도 9는 본 발명의 일례에 따른 실시예 3에서 제조된 체심입방충전 배열을 갖는 금속-유기 다면체 결정(1-macro-a)의 충전 다이어그램으로, 큰 적색 및 청색 더미 볼은 각 금속-유기 다면체의 공동 내에 도시되어 있다.

도 10은 비교예 1 내지 3에 따른 금속-유기 골격체의 PXRD 패턴이다.

도 11은 비교예 1 내지 3에 따른 금속-유기 골격체의 SEM 영상이다.

도 12는 본 발명의 일례에 따른 실시예 4 내지 6에서 각각 제조된 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체 결정의 광학 현미경 사진으로, (a) 실시예 4에서 제조된 중공 금속-유기 골격체(2-macro-h) 결정, (b) 두 개로 파괴된 2-macro-h 결정, (c) 2-macro-h 결정 파편의 측면, (d) 실시예 5에서 제조된 중공 금속-유기 골격체(3-macro-h) 결정, (e) MeOH 내에서 세 개로 파괴된 3-macro-h 결정, (f) 실시예 6에서 제조된 중공 금속-유기 골격체(4-macro-h) 결정, 및 (g) MeOH 내에서 몇 개의 조각으로 파괴된 4-macro-h 결정이다.

도 13은 본 발명의 일례에 따른 실시예 2의 금속-유기 다면체(1-macro) 결정 및 실시예 4의 중공 금속-유기 골격체(2-macro-h) 결정으로, 변환 과정에서의 이의 중간체의 광학 전자현미경 사진이며, (a) DMF 내의 1-macro 결정, (b) 이의 중간체, 1,4-디아자비스클로-[2.2.2]옥탄(dabco)의 MeOH 용액 내에 20초 동안 담근 1-macro 결정, (c) MeOH 내 중간체 결정의 분체, 및 (d) DMF 내 다른 중간체 결정의 분체이다.

도 14는 (a) 내지 (c) 본 발명의 일례에 따른 실시예 1의 비중공 금속-유기 다면체(1-micro) 결정, (d) 내지 (f) 실시예 7의 중공 금속-유기 골격체(2-micro-h) 결정, (g) 내지 (i) 실시예 8의 중공 금속-유기 골격체(3-micro-h) 결정, (j) 내지 (l) 실시예 9의 중공 금속-유기 골격체(4-micro-h), 및 (m) 내지 (o) 40 kHz 에서 5

본 동안 초음파 처리된 중공 4-micro-h 결정의 SEM 영상이다.

도 15는 (a) 벌크 결정을 담그기 전 여섯 배 희석된 BBR(Brilliant Blue R 나트륨 염) 염료 용액(0.067 mM), (b) 및 (c) 비교예 3의 금속-유기 골격체(4-micro) 결정을 BBR 염료 용액(0.2 mM)에 담그기 전 및 후, (d) 비교예 3의 금속-유기 골격체(4-micro) 결정 4.0 mg을 2 시간 동안 담근 후 여섯 배 희석된 염료 용액, (e) 및 (f) 본 발명의 일례에 따른 실시예 9의 중공 금속-유기 골격체(4-micro-h) 결정을 염료 용액에 담그기 전 및 후, 그리고 (g) 본 발명의 일례에 따른 실시예 9의 중공 금속-유기 골격체(4-micro-h) 결정 4.0 mg을 2 시간 동안 담근 후 여섯 배 희석된 염료 용액의 광학 사진이다.

도 16은 MeOH 내 0.2 mM BBR 용액, 비교예 3의 금속-유기 골격체(4-micro) 결정 4.0 mg을 0.2 mM BBR 용액에 2 시간 동안 담근 후 여과물, 및 본 발명의 일례에 따른 실시예 9의 중공 금속-유기 골격체(4-micro-h) 결정 4.0 mg을 0.2 mM BBR 용액에 2 시간 동안 담근 후 여과물의 UV-가시광선 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0015] 본 발명에 따른 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조방법은 (1) 금속염과 2가 이상의 다가산 또는 그의 염을 반응시켜 금속-유기 다면체 결정을 합성하는 단계; (2) 상기 합성된 금속-유기 다면체 결정에 연결 리간드가 용해되어 있는 용액을 가하여 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 합성하는 단계; 및 (3) 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 수득하는 단계를 포함한다.
- [0016] 단계 (1)에서는 금속염과 2가 이상의 다가산 또는 그의 염을 반응시켜, 금속염의 금속 이온과 2가 이상의 다가산 또는 그의 염에 포함되어 있는 디카르복실레이트기가 반응하도록 함으로써 금속-유기 다면체 결정을 합성한다. 상기 합성된 금속-유기 다면체 결정은 큐보옥타헤드론(cuboctahedron) 구조일 수 있다.
- [0017] 상기 금속염과 2가 이상의 다가산 또는 그의 염의 반응은 용매 하에서 수행될 수 있으며, 상기 용매는 디메틸포름아미드(DMF), 아세톤, 사염화탄소, 클로로포름, 다이클로로메테인, 디메틸아세트아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 벤젠, 톨루엔, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 및 이소프로필알콜 등으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있고, 바람직하게는 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디에틸포름아미드 및 메탄올로부터 선택되는 1종 이상일 수 있다.
- [0018] 상기 (1) 금속-유기 다면체 결정을 합성하는 단계는 15 내지 30℃의 온도, 바람직하게는 상온에서, 8 내지 24 시간 동안, 바람직하게는 10 내지 14시간 동안 교반하면서 이루어질 수 있으며, 이때 얻어지는 상기 금속-유기 다면체 결정은 0.1 내지 20 μm , 바람직하게는 0.5 내지 10 μm 의 직경을 가질 수 있다.
- [0019] 또한, 상기 (1) 금속-유기 다면체 결정을 합성하는 단계는 40 내지 80℃의 온도, 바람직하게는 50 내지 70℃의 온도에서, 5 내지 15일 동안, 바람직하게는 7 내지 9일 동안 용매화열 반응시켜 이루어질 수 있으며, 이때 얻어지는 상기 금속-유기 다면체 결정은 50 내지 1,000 μm , 바람직하게는 100 내지 900 μm 의 직경을 가질 수 있다.
- [0020] 상기 금속염은 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{OAc})_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{OAc})_2$ 및 $\text{Mo}(\text{OAc})_2$ 로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0021] 상기 2가 이상의 다가산 또는 그의 염은 디카르복실산, 트리카르복실산 또는 이들의 염일 수 있고, 예컨대 5-히드록시이소프탈산, 이소프탈산, 5-메틸이소프탈산, 5-아미노이소프탈산, 5-나이트로이소프탈산, 5-*t*-부틸이소프탈산, 2,7-나프탈렌디카르복실산, 5-아자이도이소프탈산, 트리메식산, 5-설폰이소프탈산 소듐염, 및 5-설폰이소프탈산 리튬염으로 이루어지는 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다.
- [0022] 단계 (2)에서는 상기 합성된 금속-유기 다면체 결정을 미량의 용매로 습윤시킨 후, 상기 연결 리간드가 용해되어 있는 용액을 가함으로써 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 합성하게 된다.
- [0023] 본 발명의 제조 방법에 있어서, 상기 금속-유기 다면체 결정은 희생 주물로 사용된다.
- [0024] 본 발명에서 금속-유기 다면체 결정을 미량의 용매로 "습윤"시킨 후, 상기 연결 리간드가 용해되어 있는 용액을 가한다는 것은, 상기 금속-유기 다면체 결정을 용매에 완전히 용해시키지 않은 상태에서 상기 연결 리간드가 용해되어 있는 용액을 가한다는 것을 의미하며, 따라서 본 발명의 제조방법에서의 단계 (2)는 용액 상의 반응이 아니다.
- [0025] 상기 금속-유기 다면체 결정을 미량의 용매를 이용하여 습윤할 경우, 용매로는 상기 금속-유기 다면체 결정의

합성시 사용한 용매가 사용될 수 있으며, 단순히 상기 단계 (1)에서 합성된 금속-유기 다면체 결정을 원심분리기를 이용하여 분리하고, 추가 건조 과정을 진행하지 않음으로써 습윤 상태를 유지시킬 수 있고, 또는 별도로 상기 금속-유기 다면체 결정을 습윤시킬 수 있을 정도의 미량의 용매를 사용하여 습윤시킬 수 있다.

[0026] 상기 금속-유기 다면체 결정을 미량의 용매를 이용하여 습윤시킬 경우, 상기 용매는 금속-유기 다면체 결정 100 중량부에 대하여 100 내지 1,000 중량부가 되는 양, 바람직하게는 400 내지 800 중량부가 되는 양으로 사용할 수 있다. 상기 용매의 양이 100 중량부 이상인 경우 상기 금속-유기 다면체 결정이 원활히 분산될 수 있게 하여, 상기 결정 표면에서 균일하게 반응이 일어나도록 할 수 있고, 1,000 중량부 이하가 되는 양으로 사용될 경우 연결 리간드가 용해되어 있는 용액의 확산 속도와 금속-유기 다면체 결정이 상기 용매에 용해되어 확산되는 속도를 적절히 조절할 수 있어서 합성되는 중공 금속-유기 골격체가 단일 결정성이 될 수 있다.

[0027] 상기 연결 리간드는 상기 금속-유기 다면체 결정의 빌딩 단위를 연결하여 결정성 미세다공성 금속-유기 골격체를 형성하게 된다. 구체적으로, 상기 연결 리간드는 단순히 일정한 간격으로 쌓여있는 금속-유기 다면체와 배위 결합하여 일정한 간격과 방향으로 네트워크를 구성하게 되며, 생성된 금속-유기 골격체의 세공의 사이즈와 특성을 결정하게 된다.

[0028] 상기 연결 리간드는 다양한 길이를 가지는 직선형의 유기 연결체일 수 있고, 바람직하게는 질소를 포함하는 헤테로고리를 포함하는 화합물일 수 있으며, 더욱 바람직하게는 2가 이상의 질소를 포함하는 헤테로고리를 포함하는 화합물일 수 있다. 상기 연결 리간드는, 예컨대 1,4-디아자비스클로-[2.2.2]옥탄(dabco), 피라진(pz), 및 4,4'-비피리딘(bipy)으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상일 수 있다. 상기 연결 리간드는 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로필알콜, 아세톤, 에테르, 에틸아세테이트, 사염화탄소, 클로로포름, 다이클로로메테인, 디메틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸설폭사이드, 벤젠, 및 톨루엔으로 이루어진 군으로부터 선택된 1종 이상의 용매에 용해되어 용액 형태로 사용될 수 있다.

[0029] 도 1에는 본 발명의 제조방법에 따른 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법을 모식적으로 나타낸 도면이 도시되어 있다. 도 1을 참조하면, 금속-유기 다면체 결정은 희생 주물로서 사용되며, 큐보옥타헤드론 형태인 금속-유기 다면체 결정의 빌딩 단위가 연결 리간드에 의해 상호 연결될 수 있다.

[0030] 도 2에는 본 발명에 따른, 금속-유기 다면체 결정을 희생 주물로 사용한 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조 방법의 메커니즘이 도시되어 있다.

[0031] 상기 금속-유기 다면체 결정은 주물로서만이 아닌, 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 반응물로서도 사용될 수 있다. 도 2를 참조하면, 금속-유기 다면체 결정의 고체 상태인 금속-유기 다면체 빌딩 단위(녹색의 작은 원)는 연결 리간드가 포함된 용액을 가하면 용매에 용해되어 용액 내에 위치하게 되고(하늘색의 작은 원), 용액 내의 연결 리간드와 배위 결합(보라색의 작은 원)하여 금속-유기 골격체를 형성하게 되며, 이때 상기 금속-유기 다면체 빌딩 단위의 조성 자체는 변화하지 않는다.

[0032] 상기 단계 (2)에서, 상기 합성된 금속-유기 다면체 결정에 연결 리간드가 용해되어 있는 용액을 가하게 되면, 초기에는 금속-유기 다면체 결정의 표면에서 서로 약하게 상호작용하는 금속-유기 다면체 결정의 빌딩 단위(예컨대, $[Cu_{24}(hip)_{24}S_{24}]$, 여기서, hip는 5-히드록시이소프탈레이트를 나타낸다)가 연결 리간드가 용해되어 있는 용액 내로 확산되어, 금속-유기 다면체 결정의 빌딩 단위 및 연결 리간드를 모두 함유하는 반응성 계면을 생성하게 된다. 상기 반응성 계면에서의 반응은 얇은 결정성 미세다공성 금속-유기 골격체의 셸(shell)을 형성하는데, 이는 결정의 전체 크기의 팽창 및 이후 새로운 반응성 계면의 형성을 수반한다.

[0033] 용액 내에 용해되어 있는 연결 리간드 중 작은 연결 리간드는 결정성 금속-유기 골격체의 미세다공성 셸에 여전히 침투할 수 있으며, 이에 따라 느슨하게 결합된 금속-유기 다면체 결정의 빌딩 단위 및 연결 리간드의 새로운 반응성 계면이 결정성 금속-유기 골격체 셸 및 금속-유기 다면체 결정의 핵 사이에 생성될 수 있다.

[0034] 상기 결정성 금속-유기 골격체 셸의 미세다공성은 연결 리간드 및 금속-유기 다면체 결정의 빌딩 단위의 상이한 확산 속도를 가져온다. 상기 연결 리간드는 충분히 작으므로 미세다공성 결정성 금속-유기 골격체 셸을 통하여 결정 내로 확산될 수 있지만, 금속-유기 다면체 결정의 빌딩 단위는 미세다공성 결정성 금속-유기 골격체 셸을 통하여 결정으로 확산되어 나가기에는 너무 크므로, 결정의 표면으로부터 핵으로 반응성 계면이 점진적으로 움직임에 따라 결정성 금속-유기 골격체 셸의 성장은 안쪽으로만 진행된다.

[0035] 상기 결정성 금속-유기 골격체 셸의 형성이 진행됨에 따라, 이의 두께가 증가하고 금속-유기 다면체 결정 결정의 크기는 감소한다. 결정의 핵에서 금속-유기 다면체가 모두 소모되면, 수 마이크로미터 또는 수백 마이크로

미터 크기의 중공을 갖는 단결정성 중공 금속-유기 골격체들이 금속-유기 다면체 단결정의 크기에 따라 생성된다.

[0036] 중공 구조의 형성 및 이의 크기는 금속-유기 다면체 단결정의 크기, 연결 리간드의 종류 및 이의 농도와 같은 몇 가지 요인 및 사용된 용매에 의존적이다. 이러한 요인들은 또한 크기가 변하는 단결정 중공 금속-유기 골격체의 미세한/거시적인 기공을 갖는 작은 미세결정의 형성에 영향을 준다.

[0037] 상기 (2) 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 합성하는 단계는 15 내지 30℃의 온도, 바람직하게는 상온에서, 30분 내지 2시간, 바람직하게는 40분 내지 1시간 30분 동안 이루어질 수 있다.

[0038] 단계 (3)을 통하여 상기 단계 (2)에서 제조된 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 수득함에 따라 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체를 제조할 수 있다. 수득된 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체는 필요에 따라 메탄올 등으로 세정될 수 있다.

[0039] 이하, 본 발명을 하기 실시예 및 비교예를 들어 설명하지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.

[0040] 하기 실시예 및 비교예에서 모든 시약은 시판되는 제품을 구매하였으며 더 정제하지 않고 사용하였다. 원소 분석은 한국의 국립 울산과학기술대학교에서 플래쉬 2000 원소 분석기를 사용하여 수행하였다. 푸리에 변환 적외선(FT-IR) 스펙트럼은 KBr 펠렛을 사용하고 NICOLET iS 10 FT-IR 스펙트로포토미터(4000-400 cm^{-1})를 사용하여 기록하였다. UV-가시광선 스펙트럼은 Cary 5000 스펙트로포토미터를 사용하여 기록하였다. ^1H NMR 스펙트럼은 VNMRs 600 MHz FT-NMR 스펙트로포토미터를 사용하여 기록하였다. SEM 영상은 S-4800 필드-에미션 SEM(히타치)을 사용하여 얻었다. 시료의 조성과 분해는 Powersonic 410(화신 기술)을 사용하여 수행하였다. 분말 X-선 회절(PXRD) 데이터는 2θ 각도에서 0.02° 의 스텝사이즈로 Bruker D2 페이저 자동화 회절분석기를 사용하여 실온에서 기록하였다. 모든 PXRD 패턴은 단결정 데이터를 사용하여 Material Studio 소프트웨어 S1로 계산하였다.

[0041] 실시예 1 : 금속-유기 다면체 결정의 합성

[0042] $[\text{Cu}_{24}(\text{hip})_{24}(\text{DMF})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 35\text{DMF} \cdot 33\text{H}_2\text{O}$, 1-micro의 합성>

[0043] 0.2906 g(1.250 mmol)의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 를 25 mL DMF에 용해시키고 0.2278 g의 H_2hip (1.251 mmol)을 상기에 첨가하여 반응 용액을 제조하였다. 상기 용액을 50 mL 바이알 내에서 12 시간 동안 실온에서 교반하였다. 얻어지는 시안색 결정성 분말 생성물을 DMF로 세정하고, 여과 및 동적 구동 진공 하의 실온에서 36 시간 동안 건조하였다. (상기에서, hip는 5-히드록시이소프탈레이트이다).

[0044] 수율 = 약 31 mg, Cu(II) 이온 농도를 기준으로 할 때 약 5.9%.

[0045] 원소 분석(EA)을 분석전 공기 중에 이삼분 동안 노출시킨 시료를 사용하여 수행하였다.

[0046] EA 결과, $[\text{Cu}_{24}(\text{hip})_{24}(\text{DMF})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 35\text{DMF} \cdot 33\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{333}\text{H}_{515}\text{N}_{47}\text{O}_{212}\text{Cu}_{24}$ (fw = 10094.04 g/mol): 계산값(%): C, 39.62; H, 5.14; N, 6.52; 실험값(%): C, 39.61; H, 5.14; N, 6.58. FT-IR (KBr, 4000-400 cm^{-1}): 3423 (br, w), 2962 (w), 2927 (w), 1655 (m), 1633 (m), 1591(s), 1493 (w), 1421(sh), 1386 (vs), 1304(w), 1281 (w), 1221(w), 1130(w), 1107(w), 1004 (w), 979 (w), 897 (w), 778(m), 735 (m), 666 (w), 496 (w).

[0047] 실시예 2 : 금속-유기 다면체 결정의 합성

[0048] $[\text{Cu}_{24}(\text{hip})_{24}(\text{DMF})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 96\text{DMF} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ 의 합성, 1-macro의 합성>

[0049] 상기 실시예 1과 동일한 공정을 사용하여 1-macro 결정의 반응 용액을 제조하였다. 상기 반응 용액을 다섯으로 나누었다. 나누어진 각각의 반응 용액을 불꽃으로 밀폐된 유리 튜브(flame-sealed glass tube)에서 8일 동안 60℃로 가열하였다. 얻어진 초록빛 시안색 사각뿔 및 꼭지점이 잘린 정팔면체 결정을 DMF로 세정하고, 순수한

DMF에 하루 동안 담가 두어 결정의 기공에 있는 잔류 용매를 제거하고, 여과한 뒤, 불활성 조건하에서 15분 동안 건조하였다.

[0050] 수율 = 0.2070 g, 27.2% Cu(II) 이온을 기준으로 할 때 27.2%.

[0051] 분석 전에 시료를 이삼분 동안 공기 중에 노출시킨 후 EA를 수행하였다.

[0052] EA 결과, $[\text{Cu}_{24}(\text{hip})_{24}(\text{DMF})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 96\text{DMF} \cdot 36\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{516}\text{H}_{948}\text{N}_{108}\text{O}_{276}\text{Cu}_{24}$ (fw = 14606.87 g/mol): 계산값(%): C, 42.43; H, 6.54; N, 10.36; 실험값(%): C, 42.09; H, 6.13; N, 10.75. FT-IR (KBr, 4000-400 cm^{-1}): 3408 (br, w), 2965 (w), 2930 (w), 2656 (w), 1651 (vs), 1634 (sh), 1589(vs), 1548(sh), 1493 (m), 1414(sh), 1385 (vs), 1300(sh), 1282 (m), 1126(sh), 1107(w), 1060 (w), 1003 (w), 979 (w), 896 (w), 845 (w), 778(m), 735 (m), 668 (w), 490 (w).

[0053] 실시예 3 : 금속-유기 다면체 결정의 합성

[0054] $<[\text{Cu}_{24}(\text{hip})_{24}(\text{DMA})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 70\text{DMA} \cdot 40\text{H}_2\text{O}, 1\text{-macro-a의 합성}>$

[0055] 0.2260 g의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ (0.97 mmol) 및 0.1780 g의 H_2hip (0.98 mmol)을 30 mL DMA에 용해시켜 반응 용액을 제조하였다. 0.2 mL의 5 M HCl을 상기 반응 용액에 첨가하였다. 상기 반응 용액을 여섯으로 나누었다. 나누어진 각각의 반응 용액을 불꽃으로 밀폐시킨 유리 튜브에 넣고 10일 동안 60℃로 가열하였다. 단결정 구조로 인정될 수 있는 짙은 청색의 사각뿔 및 꼭지점이 잘린 정팔면체 결정을 수득하였다. DMA를 사용하여 결정을 세정하고, 순수한 DMA에 하루 동안 담가 두고, 여과, 및 외기 조건에서 15분 동안 건조하였다.

[0056] 수율 = 0.132 g, Cu(II) 이온을 기준으로 할 때 26.4%.

[0057] EA 결과, $[\text{Cu}_{24}(\text{hip})_{24}(\text{DMA})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}] \cdot 70\text{DMA} \cdot 40\text{H}_2\text{O} = \text{C}_{520}\text{H}_{938}\text{N}_{82}\text{O}_{254}\text{Cu}_{24}$ (fw = 13928.67 g/mol): 계산값(%): C, 44.84; H, 6.79; N, 8.25. 실험값(%): C, 44.67; H, 6.32; N, 8.21. FT-IR (KBr, 4000-400 cm^{-1}): 3425 (br, w), 3246 (sh), 3068 (sh), 2934 (w), 2695 (sh), 2574 (sh), 1620 (sh), 1587 (vs), 1547 (sh), 1504 (m), 1419 (sh), 1385 (vs), 1299 (sh), 1281 (m), 1263 (sh), 1214 (w), 1190 (w), 1123 (sh), 1103 (w), 1054 (sh), 1020 (w), 1002 (sh), 977 (w), 894 (w), 844 (w), 809 (w), 777 (m), 734 (m), 676 (sh), 597 (w), 558 (sh), 534 (sh), 485 (w).

[0058] 실시예 4 : 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조

[0059] $<[\text{Cu}_{24}(\text{hip})_{24}(\text{dabco})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}], 2\text{-macro-h의 제조}>$

[0060] 실시예 2에서 제조된 약 20 mg의 건조된 1-macro 결정을 6 mL의 1,4-디아자비시클로-[2.2.2]옥탄(dabco, 시그마 알드리치사제) 0.3 M 메탄올 용액을 포함하는 바이알에 옮겼다. 바이알 내의 용액을 단단히 밀봉하고 실온에서 1시간 동안 두었다. 얻어지는 결정을 수득하고 순수한 MeOH로 두 번 세정하였다.

[0061] 실시예 5 : 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조

[0062] $<[\text{Cu}_{24}(\text{hip})_{24}(\text{pz})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}], 3\text{-macro-h의 제조}>$

[0063] 6 mL의 0.3 M dabco 메탄올 용액 대신에 6 mL의 피라진(pz, 시그마 알드리치사제) 0.35 M 메탄올 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 공정을 통하여 중공 3-macro-h를 합성하였다.

[0064] 실시예 6 : 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조

[0065] $<[\text{Cu}_{24}(\text{hip})_{24}(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}], 4\text{-macro-h의 제조}>$

[0066] 6 mL의 0.3 M dabco 메탄올 용액 대신에 6 mL의 0.12 M 4,4'-비피리딘(bipy, 시그마 알드리치사제) 메탄올 용

액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 4와 동일한 공정을 통하여 중공 4-macro-h를 합성하였다.

실시예 7 : 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조

<[Cu₂₄(hip)₂₄(dabco)₆(H₂O)₁₂], 2-micro-h의 제조>

10 mL의 0.3 M dabco 메탄올 용액을 실시예 1에서 제조된 약 30 mg의 1-micro 습윤 결정에 빠르게 첨가하였다. 실온에서 단단히 밀봉된 바이알 내에 혼합물을 1 시간 동안 저장하였다. 2-micro-h 결정을 수득하고 순수한 MeOH로 두 번 세정하였다.

실시예 8 : 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조

<[Cu₂₄(hip)₂₄(pz)₆(H₂O)₁₂], 3-micro-h의 제조>

10 mL의 dabco 0.3 M 메탄올 용액 대신에 10 mL의 pz 0.35 M 메탄올 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 7와 동일한 공정을 통하여 중공 3-micro-h를 합성하였다.

실시예 9 : 단일 결정성 중공 금속-유기 골격체의 제조

<[Cu₂₄(hip)₂₄(bipy)₆(H₂O)₁₂], 4-micro-h의 제조>

10 mL의 dabco 0.3 M 메탄올 용액 대신에 10 mL의 bipy 0.06 M 메탄올 용액을 사용한 것을 제외하고는, 실시예 7과 동일한 공정을 통하여 중공 4-micro-h를 합성하였다.

비교예 1 : 금속-유기 골격체의 제조

<[Cu₂₄(hip)₂₄(dabco)₆(H₂O)₁₂], 2-micro의 제조>

실시예 2에서 제조된 약 50 mg의 건조된 1-macro 결정을 1 mL MeOH에 용해하였다. 14 mL의 dabco 0.428 mM을 포함하는 메탄올 용액(6 mmol의 dabco는 약 1.8 당량의 1-macro에 대응된다)을 1-macro의 메탄올 용액에 천천히 첨가하면 용액은 바로 흐려졌다. 용액을 1시간 동안 외기 조건에 그대로 둔 후, 약 50 nm 크기의 결정 침전물을 수집하고 순수한 MeOH를 사용하여 두 번 세정하였다.

비교예 2 : 금속-유기 골격체의 제조

<[Cu₂₄(hip)₂₄(pz)₆(H₂O)₁₂], 3-micro의 제조>

14 mL의 0.428 mM dabco 메탄올 용액 대신에 3 mL의 20 mM pz(60 mmol pz) 메탄올 용액을 사용한 것을 제외하고는 비교예 1과 동일한 공정을 통하여 3-micro 결정을 합성하였다. 용액을 외기 조건하에서 4시간 동안 그대로 둔 후, 약 2 mm 크기의 결정 침전물을 수집하고 순수한 MeOH를 사용하여 두 번 세정하였다.

비교예 3 : 금속-유기 골격체의 제조

<[Cu₂₄(hip)₂₄(bipy)₆(H₂O)₁₂], 4-micro의 합성>

실시예 2에서 제조된 약 50 mg의 건조된 1-macro 결정을 1 mL MeOH에 용해하였다. 14 mL의 bipy 0.428 mM(6 mmol bipy) 메탄올 용액을 건조된 1-macro 결정의 메탄올 용액에 천천히 첨가하면 용액은 바로 흐려졌다. 용액을 외기 조건하에서 12시간 동안 그대로 둔 후, 약 100 nm 크기의 결정 침전물을 수집하고 순수한 MeOH를 사용하여 두 번 세정하였다.

[0085]

실험예

[0086]

< 결정학적 데이터 수집 및 구조의 정밀화 >

[0087]

실시예 2에서 제조된 금속-유기 다면체 결정(1-macro) 및 실시예 3에서 제조된 금속-유기 다면체 결정(1-macro-a)을 파라톤-N 오일로 코팅한 후, 한국의 포항 가속기 실험실에서 실리콘 (111) 이중 결정 단색광기(DCM)를 구비한 2D SMC의 ADSC Quantum-210 검출기를 사용하여, 회절 데이터를 싱크로트론 방사로 100 K에서 측정하였다. 데이터 수집을 위하여 ADSC Q210 ADX 소프트웨어가 사용되었으며(검출기 거리는 63 mm, 오메가 스캔; $\Delta \omega = 1^\circ$ 노광 시간은 프레임당 1초), 셀 정밀화, 감소 및 흡수 보정을 위하여 HKL3000sm (ver. 703r)이 사용되었다.

[0088]

실시예 2에서 제조된 금속-유기 다면체 결정(1-macro)

[0089]

$[\text{Cu}_{24}(\text{hip})_{24}(\text{DMF})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ ($\text{C}_{228}\text{H}_{204}\text{N}_{12}\text{O}_{144}\text{Cu}_{24}$), fw = 6940.99 g·mol⁻¹, 정방 정계, 공간군 $I4/m$, $a = b = 28.096(4)$ Å, $c = 40.947(8)$ Å, $V = 32,323(9)$ Å³, $Z = 2$, μ ($\lambda = 1.00000$ Å) = 2.005 mm⁻¹, 65,159개의 회절반점들이 수집되었고, 그 중 9810 개는 고유한 것이었다($R_{\text{int}} = 0.0417$). 결정 구조는 SHELXTL-XS 소프트웨어 패키지(ver. 2008)를 사용한 직접법으로 해석하였고 상기 소프트웨어에서 최소자승법(full-matrix least-squares calculation)으로 정밀화하였다. 네 개의 구리 원자, 세 개의 5-히드록시이소프탈레이트 리간드, 두 개의 DMF 분자 및 두 개의 물 분자가 비대칭 단위로서 관찰되었다. 모든 비수소 원자는 비등방적으로 정밀화되었으며; 히드록실 작용기상의 수소 원자 및 배위결합된 물분자 상의 수소 원자를 제외한 수소 원자들에는 등방성 변위 계수가 부여되었으며($U(\text{H}) = 1.2U(\text{C})$ 및 $1.5U(\text{C}_{\text{methyl}})$), 그리고 이들의 배위는 히드록실 작용기 또는 배위결합된 물분자가 없는 이들 각 원자들상에 주어지게 된다. 구조 모델의 최소자승 정밀화는 DANG, DELU, DFIX, FLAT, 및 SIMU와 같은 변위 파라미터 규제하에 수행되었다. 최종 정밀화는 PLATON 소프트웨어 패키지의 SQUEEZE 옵션을 이용하여 무질서한 용매의 전자 밀도(총 단위 셀 부피의 67.9%; 2557 용매 전자는 단위 셀 당 약 64 DMF 분자에 대응)에 대한 구조 인자의 변경으로 수행되었다. $I > 2\sigma(I)$ 인 4221 개의 회절반점들에 대하여 최종 $R1 = 0.1266$ 및 $wR2 = 0.3747$ 에서 정밀화가 집중되었으며; 모든 9810개의 회절반점들에 대해서는 $R1 = 0.1662$ 및 $wR2 = 0.4027$ 이었다. 가장 큰 변이 피크 및 기공은 각각 0.424 및 $-0.320 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 이었다.

[0090]

실시예 3에서 제조된 금속-유기 다면체 결정(1-macro-a)

[0091]

$[\text{Cu}_{24}(\text{hip})_{24}(\text{DMA})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ ($\text{C}_{240}\text{H}_{228}\text{N}_{12}\text{O}_{144}\text{Cu}_{24}$), fw = 7109.30 g·mol⁻¹, 정방 정계, 공간군 $I4/m$, $a = b = 30.517(4)$ Å, $c = 30.919(6)$ Å, $V = 28,794(8)$ Å³, $Z = 2$, μ ($\lambda = 0.65000$ Å) = 0.690 mm⁻¹, 196,684개의 회절반점들이 수집되었으며 그 중 27,762개가 고유한 것이었다($R_{\text{int}} = 0.0327$). 구조는 SHELXTL-XS 소프트웨어 패키지(ver. 2008)를 사용한 직접법으로 해석하였고 최소자승법 계산으로 정밀화하였다. 네 개의 구리 원자, 두 개의 DMA 분자 및 두 개의 물 분자가, 이들 중 반은 결정학적 거울면상에 있고 세 개의 hip 리간드를 갖는 비대칭 단위로서 관찰되었다. 모든 비수소 원자는 비등방적으로 정밀화되었으며; 수소 원자들에는 등방성 변위 계수가 부여되었으며($U(\text{H}) = 1.2U(\text{C})$ 및 $1.5U(\text{C}_{\text{methyl}})$), 이들의 배위는 이들 각 원자들상에 주어지도록 되었다. Hip 리간드의 히드록실 작용기의 수소 원자 및 물분자의 수소 원자는 최소자승법 정밀화에 포함되지 않았다. 구조 모델의 최소자승법 정밀화는 DANG, DELU, DFIX, FLAT, 및 SIMU와 같은 변위 파라미터 규제하에 수행되었다. 최종 정밀화는 PLATON 소프트웨어 패키지의 SQUEEZE 옵션을 사용하여 무질서한 용매의 전자 밀도(17,571 Å³, 총 단위 셀 부피의 61.0%; 2089 용매 전자는 비대칭 단위당 약 2.72 DMA 분자에 대응)에 대한 구조 인자의 변경으로 수행되었다. $I > 2\sigma(I)$ 인 20,048개의 회절반점들에 대하여 최종 $R1 = 0.0662$ 및 $wR2 = 0.2162$ 에서 정밀화가 집중되었으며; 모든 27,762개의 회절반점들에 대해서는 $R1 = 0.0771$ 및 $wR2 = 0.2267$ 이었다. 가장 큰 변이 피크 및 기공은 각각 0.828 및 $-0.700 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 이었다.

[0092]

결정 및 일부 결정학적 데이터에 대한 요약을 하기 표 1에 나타내었다.

표 1

[0093]

실시예 2 (1-macro)		실시예 3 (1-macro-a)	
실험식	$C_{228}H_{204}N_{12}O_{144}Cu_{24}$	실험식	$C_{240}H_{228}N_{12}O_{144}Cu_{24}$
화학식량	6940.99	화학식량	7109.30
온도	100(2) K	온도	173(2) K
파장	1.00000 Å	파장	0.65000 Å
결정계	정방 정계	결정계	정방 정계
공간군	$I4/m$	공간군	$I4/m$
단위 셀 크기	$a = 28.096(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 28.096(4)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 40.947(8)$ Å $\gamma = 90^\circ$	단위 셀 크기	$a = 30.517(4)$ Å $\alpha = 90^\circ$ $b = 30.517(4)$ Å $\beta = 90^\circ$ $c = 30.919(6)$ Å $\gamma = 90^\circ$
부피	$32323(9)$ Å ³	부피	$28794(8)$ Å ³
Z	2	Z	2
밀도 (계산값)	0.713 Mg/m ³	밀도 (계산값)	0.820 Mg/m ³
흡수 계수	2.005 mm ⁻¹	흡수 계수	0.690 mm ⁻¹
F(000)	7008	F(000)	7200
결정 크기	$0.18 \times 0.18 \times 0.18$ mm ³	결정 크기	$0.24 \times 0.20 \times 0.13$ mm ³
데이터 수집을 위한 세타(theta) 범위	2.89 내지 31.99°	데이터 수집을 위한 세타(theta) 범위	1.91 내지 30.00°
인덱스 범위	$-28 \leq h \leq 28$, $-28 \leq k \leq 28$, $-39 \leq l \leq 39$	인덱스 범위	$-46 \leq h \leq 46$, $-46 \leq k \leq 46$, $-47 \leq l \leq 47$
수집된 회절반점 수	65159	수집된 회절반점 수	196684
독립적인 회절반점 수	9810 [R(int) = 0.0417]	독립적인 회절반점 수	27762 [R(int) = 0.0327]
세타 = 31.99° 에 대한 완성도	95.5 %	세타 = 31.99° 에 대한 완성도	99.6 %
흡수 보정	등가물로부터 반경험적으로	흡수 보정	등가물로부터 반경험적으로
최대 및 최소 투과	0.7141 및 0.7141	최대 및 최소 투과	0.9157 및 0.8520
정밀화 방법	F ² 에 대한 최소자승법	정밀화 방법	F ² 에 대한 최소자승법
데이터 / 규제 / 파 라미터	9810 / 397 / 416	데이터 / 규제 / 파 라미터	27762 / 159 / 533
F ² 에 대한 적합도	1.288	F ² 에 대한 적합도	1.042
최종 R 인덱스 [I> 2σ(I)]	R1 = 0.1266, wR2 = 0.3747	최종 R 인덱스 [I> 2σ(I)]	R1 = 0.0662, wR2 = 0.2162
R 인덱스 (모든 데 이터)	R1 = 0.1662, wR2 = 0.4027	R 인덱스 (모든 데 이터)	R1 = 0.0771, wR2 = 0.2267
소광 계수	0.0006(2)	소광 계수	0.0076(4)
가장 큰 변이 피크 및 기공	0.424 및 -0.320 e · Å ⁻³	가장 큰 변이 피크 및 기공	0.828 및 -0.700 e · Å ⁻³

[0094]

[0095]

< PXRD 패턴>

[0096]

H₂hip을 리간드로 사용하고 dabco를 DMF 내에서 금속-유기 다면체(metal-organic polyhedron, MOP) 빌딩 단위간의 잠재적인 링커로 사용한 유사 원 포트 용매열 반응을 통하여 보고된 [Zn₂₄(mip)₂₄(dabco)₆(H₂O)₁₂]의 이소레티쿨라 Cu-MOF를 제조하기 위한 시도에서는 금속-유기 다면체 결정 [Cu₂₄(hip)₂₄(DMF)₁₂(H₂O)₁₂]만을 생성하였다(여기서, mip는 5-메틸이소프탈산을 나타낸다). dabco 연결 리간드가 없는 약간 상이한 반응 조건 하의 유사한 반

응에서도 금속-유기 다면체 결정($[\text{Cu}_{24}(\text{hip})_{24}\text{S}_{24}]$), 실시예 1의 금속-유기 다면체 결정(1-micro) 및 실시예 2의 금속-유기 다면체 결정(1-macro)을 생성하였다. 도 3에 나타난 바와 같이, 비록 결정이 약간 상이한 반응 조건을 사용하여 제조되었을지라도 1-micro 및 1-macro 결정의 PXRD 패턴은 동일하였다.

[0097] <실시예 2의 금속-유기 다면체 결정에 대한 단결정 구조 분석>

[0098] 실시예 2의 금속-유기 다면체 결정(1-macro)에 대한 단결정 구조 분석에 의하면 큐보옥타헤드런 금속-유기 다면체가 보고된 ubt 토폴로지의 금속-유기 골격체, $[\text{Zn}_{24}(\text{mip})_{24}(\text{dabco})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]$, 내의 금속-유기 다면체 빌딩 단위에서와 같이 동일한 입방최밀충전 배열을 갖는다는 것을 알 수 있었다(도 4 및 5 참조).

[0099] < ^1H NMR 스펙트럼>

[0100] CD_3OD 내에서 실시예 2의 금속-유기 다면체 결정(1-macro)에 대한 ^1H NMR 스펙트럼(도 6)은 결정으로부터의 DMF 및 물분자에 대응되는 피크 및 NMR 용매로부터의 메탄올 분자에 대응되는 피크와 함께 hip 리간드의 양성자에 대한 반자성 영역에서 넓고 약한 피크만을 보여준다. 넓고 약한 피크는 용액내의 상자성 $\text{Cu}(\text{II})$ 이온에 hip이 결합되어 있다는 것을 나타낸다. 실시예 2의 금속-유기 다면체 결정 내에 hip 리간드가 존재한다는 것이 $\text{CD}_3\text{OD}/\text{DCI}$ 에 용해된 결정의 ^1H NMR 스펙트럼으로 확인되었다. 상기 두 개의 피크는 hip 리간드의 방향족 수소에 대응되는 약 7.5 및 8.0 ppm에서 나타났다. 산성 DCI 용액은 MOP의 해리 및 자유 hip 리간드의 방출을 가져왔다. ^1H NMR 스펙트럼은 금속-유기 다면체 결정 내의 금속-유기 다면체가 메탄올 용액 내에서 온전하다는 것을 나타낸다.

[0101] <안정성 평가>

[0102] 실시예 2에서 제조된 금속-유기 다면체 결정(1-macro)은 외기 조건에서 매우 불안정하다. 외기 조건에서 금속-유기 다면체 결정(1-macro)의 PXRD 패턴은 시료가 14분 내에 결정성을 잃는다는 것을 보여준다(도 7의 (a)). 미량의 DMF를 비정질 금속-유기 다면체 결정(1-macro)에 첨가하면 시료의 결정성이 회복된다. 미량의 DMA를 비정질 금속-유기 다면체 결정(1-macro)에 첨가하면 시료는 결합된 DMA분자와 함께 결정성 1-macro-a 형태로 변환되는데, 여기서 결합된 용매 DMF 분자는 DMA 분자로 치환된다.

[0103] <실시예 3의 금속-유기 다면체 결정에 대한 단결정 구조 분석>

[0104] 실시예 3에서 제조된 체심입방충전 배열을 갖는 금속-유기 다면체 결정(1-macro-a)을 도 8 및 9에 나타내었다. 실시예 3에서 제조된 체심입방충전 배열을 갖는 금속-유기 다면체 결정(1-macro-a)은 비정질 금속-유기 다면체(1-macro-a) 시료에 DMF를 첨가하는 것에 의해 가역적으로 입방최밀충전 배열을 갖는 금속-유기 다면체 결정 결정(1-macro)으로 변환될 수 있다(도 7의 (b) 참조).

[0105] <비교예 1 내지 3에 따른 금속-유기 골격체의 PXRD 패턴>

[0106] 큐보옥타헤드런 금속-유기 다면체 전구체의 메탄올 용액에 dabco 연결 리간드를 첨가하면 금속-유기 골격체(2-micro)의 결정성 분말이 즉시 생성되었다. 금속-유기 골격체(2-micro)의 PXRD 패턴은 보고된 ubt 토폴로지의 $[\text{Zn}_{24}(\text{mip})_{24}(\text{dabco})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ 금속-유기 골격체와 매우 유사하다(도 10 참조). pz 및 bipy를 각각 MOP 빌딩 단위 간의 연결 리간드로서 사용한 유사한 반응에서 또한 동일한 ubt 토폴로지의 대응 이소레티콜라 금속-유기 골격체를 생성하였다. pz를 연결 리간드로 갖는 비교예 2의 금속-유기 골격체(3-micro)의 PXRD 패턴은 보고된 금속-유기 골격체, $[\text{Zn}_{24}(\text{mip})_{24}(\text{dabco})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ 와 매우 유사한데, 이는 금속-유기 골격체(3-micro) 내의 pz 링커 크기가 $[\text{Zn}_{24}(\text{mip})_{24}(\text{dabco})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ 내의 dabco와 거의 같고, 두 개의 금속-유기 골격체 내에 동일한 금속-유기 다면체가 동일한 방식으로 동일한 길이의 연결 리간드를 통하여 상호연결되어 있기 때문이다(도 10 참조).

[$\text{Zn}_{24}(\text{mip})_{24}(\text{dabco})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}$]의 PXRD 패턴에서 약 3.8에서의 (1,1,1) 반사 피크는 비교예 3의 금속-유기 골격체(4-micro)에 대하여 약 3.3 이동되어 있는데, 이는 MOP 빌딩 블록간의 더 긴 bipy 연결 리간드를 갖는 단위 셀 크기의 증가를 가리킨다. 비교예 3의 금속-유기 골격체(4-micro)의 PXRD 패턴은 동일한 bipy 링커를 가지며 동일한 ubt 토폴로지를 갖는 보고된 [$\text{Cu}_{24}(\text{aip})_{24}(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}$](여기서, aip는 5-아미노이소프탈레이트를 나타낸다)와 잘 일치한다.

- [0107] 도 11에는 비교예 1 내지 비교예 3에서 제조된 금속-유기 골격체(2-micro, 3-micro 및 4-micro)의 주사 전자 현미경(SEM) 영상이 도시되어 있다. 도 11을 참조하면, 비교예 1 및 비교예 3에서 제조된 금속-유기 골격체(2-micro 및 4-micro) 입자의 크기는 각각 약 50 nm 및 100 nm임을 확인할 수 있다. 그러나, 미세결정성 시료의 형태론은 잘 발달되지 못하였다. 특히, 비교예 1에서 제조된 금속-유기 골격체(2-micro)의 입자는 더 작은 입자들의 집합체이다. 비교예 2에서 제조된 금속-유기 골격체(3-micro)의 SEM 영상을 통해 입자들이 약 2 μm 크기의 잘 발달된 판면체를 갖는다는 것을 확인할 수 있다.
- [0108] 금속-유기 골격체의 중공 단결정은 MeOH 내에서 실시예 2의 금속-유기 다면체(1-macro) 결정을 연결 리간드와 반응시켜 제조될 수 있는데, 여기서 실시예 2의 금속-유기 다면체(1-macro) 결정은 회생 주물로서 사용된다. 즉, 금속-유기 다면체 결정은 결정성 주물과 중공 금속-유기 골격체 결정을 위한 반응물 두 가지로서 사용될 수 있다. MeOH 내의 연결 리간드를 실시예 2의 금속-유기 다면체(1-macro)의 단결정에 첨가하는 것으로 [$\text{Cu}_{24}(\text{hip})_{24}\text{L}_6(\text{H}_2\text{O})_{12}$] 화학식 단위(여기서, L = dabco(2-macro-h), pz(3-macro-h), 및 bipy(4-macro-h))의 대응 중공 단결정을 생성할 수 있다.
- [0109] 도 12를 참조하면, 반응물 및 결정성 주물로서 실시예 2의 금속-유기 다면체(1-macro) 결정을 사용하여 제조된 금속-유기 골격체 결정의 광학적 사진은 금속-유기 골격체 결정이 전부 중공형이라는 것을 나타낸다. dabco의 MeOH 용액 및 실시예 2의 금속-유기 다면체(1-macro) 결정을 사용하여 제조된 실시예 4의 중공 금속-유기 골격체(2-macro-h) 결정이 파괴되었을 때, 파편에서 중공 결정의 내표면이 노출되었다(도 12의 (a) 내지 (c) 참조).
- [0110] 각각 pz의 MeOH 용액 및 bipy의 MeOH 용액과 함께 실시예 2의 금속-유기 다면체(1-macro) 결정을 사용하여 각각 제조된 실시예 5의 중공 금속-유기 골격체(3-macro-h) 결정 및 실시예 6의 중공 금속-유기 골격체(4-macro-h) 결정이 파괴되었을 때, 중공 결정의 공동에 봉입된 작은 결정성/미세 입자의 방출이 관찰되었다(도 12의 (e) 내지 (g) 참조).
- [0111] 중공 결정의 내부 공동 내의 결정성/미세 입자의 봉입은 입자의 크기가 대응 셀 금속-유기 골격체의 입구 크기보다 더 크다는 것을 나타낸다. 내부 공동의 입자는 MeOH에 가용성인 금속-유기 다면체(1-macro) 결정이 아니고 아마도 MeOH에 불용성인 비교예 2 및 3의 금속-유기 골격체(각각 3-micro 및 4-micro) 결정일 것이다.
- [0112] 금속-유기 다면체(1-macro)의 단결정으로부터 중공 금속-유기 골격체(2-macro-h)로의 변환 과정에서 생성된 결정은 금속-유기 다면체-대-금속-유기 골격체 변환이 결정의 표면으로부터 핵 방향으로 일어난다는 것을 보여준다.
- [0113] 실시예 2의 금속-유기 다면체(1-macro) 결정의 단결정 변환 중간체는, 도 13에 나타난 바와 같이, 결정의 핵은 시안색을 유지하면서 시안색으로부터 초록색으로, 결정의 표면으로부터 핵으로 색이 변한다. 이에 더하여, 결정성 금속-유기 골격체의 셀과 금속-유기 다면체 결정의 핵 사이에 반응성 계면이 생성된다. 파괴된 중간체의 금속-유기 다면체 결정 핵이 MeOH에 즉시 용해되는 반면에(도 13의 (c)), 셀 계면에 있는 성분은 DMF 내에서 작은 결정성 입자가 된다(도 13의 (d)).
- [0114] 마이크로미터 크기의 중공 단결정성 금속-유기 골격체는 MeOH 내에서 실시예 1의 금속-유기 다면체(1-micro) 결정을 연결 리간드와 반응시켜 제조할 수 있다. dabco의 MeOH 용액을 미량의 DMF로 습윤된 실시예 1의 금속-유기 다면체(1-micro) 결정에 빠르게 첨가하면 마이크로 크기의 중공 MOF 결정인, 실시예 7의 중공 단결정성 금속-유기 골격체(2-micro-h)가 생성된다(도 14 참조). 중공 MOF의 셀은 작은 비중공 단결정의 집합체가 아니라, 단결정성 MOF이다.
- [0115] 실시예 7의 중공 단결정성 금속-유기 골격체(2-micro-h) 결정의 SEM 영상은 대부분이 보통의 비중공 결정 외양을 갖는 반면에 일부는 표면에 구멍을 갖는다는 것을 보여준다(도 14의 (d) 내지 (f) 참조). 대조적으로, 실시예 8의 중공 단결정성 금속-유기 골격체(3-micro-h) 결정에서는 더 많이 분체화된 중공 MOFs가 관찰된다(도 14의 (g) 내지 (i) 참조). 분체화된 중공 MOF의 내표면은 외표면보다 더 거칠다. 외표면이 단결정성 MOF의 일

부인 반면에, 내표면은 더 작은 결정성 입자의 집합인 것으로 보인다.

[0116]

또한 실시예 9의 중공 단결정성 금속-유기 골격체(4-micro-h) 결정 대부분은 보통의 비중공 결정의 외양을 가지며, 일부는 표면에 구멍을 갖는다(도 14의 (j) 내지 (l) 참조). 결정은 팔면체 형태를 가지며 매끈하고 깨끗한 외표면을 갖는다. 실시예 9의 중공 단결정성 금속-유기 골격체(4-micro-h) 결정은 매우 단단하다. 초음파 처리 후에도, 대부분의 4-micro-h 결정은 형태를 유지하며 깨끗한 외표면을 갖는다(도 14의 (m) 및 (n) 참조). 중공 단결정성 금속-유기 골격체(4-micro-h)의 셀은 더 작은 결정성 입자의 집합이 아니라, 단결정성 입자이다. 중공 단결정성 금속-유기 골격체(4-micro-h)의 초음파 처리는 분체화된 중공 결정을 더 많이 생성하며 중공 금속-유기 골격체의 흥미로운 특징 몇 가지를 보여주는데, 예를 들어 내표면의 거칠기 및 분체화된 셀 금속-유기 골격체 결정의 대략적인 두께 등이다.

[0117]

도 15에는 (a) 벌크 결정을 담그기 전 여섯 배 희석된 BBR 염료 용액(0.067 mM), (b) 및 (c) 비교예 3의 금속-유기 골격체(4-micro) 결정을 BBR 염료 용액(0.2 mM)에 담그기 전 및 후, (d) 비교예 3의 금속-유기 골격체(4-micro) 결정 4.0 mg을 2 시간 동안 담근 후 여섯 배 희석된 염료 용액, (e) 및 (f) 실시예 9의 중공 금속-유기 골격체(4-micro-h) 결정을 염료 용액에 담그기 전 및 후, 그리고 (g) 실시예 9의 중공 금속-유기 골격체(4-micro-h) 결정 4.0 mg을 2 시간 동안 담근 후 여섯 배 희석된 염료 용액의 광학 사진이 도시되어 있고, 도 16에는 MeOH 내 0.2 mM BBR 용액, 비교예 3의 금속-유기 골격체(4-micro) 결정 4.0 mg을 0.2 mM BBR 용액에 2 시간 동안 담근 후 여과물, 그리고 실시예 9의 중공 금속-유기 골격체(4-micro-h) 결정 4.0 mg을 0.2 mM BBR 용액에 2 시간 동안 담근 후 여과물의 UV-가시광선 스펙트럼이 도시되어 있다.

[0118]

도 15 및 도 16을 참조하면, 비교예 3의 금속-유기 골격체(4-micro) 결정 또는 실시예 9의 중공 금속-유기 골격체(4-micro-h) 결정을 염료 용액에 동일한 양으로 각각 담글 경우, (1) 두 가지 타입의 미세다공성 금속-유기 골격체 결정이 BBR 염료를 상당량 흡착할 수 있다는 것과 (2) 실시예 9의 중공 금속-유기 골격체(4-micro-h) 결정에 의해 흡착된 염료의 양이 대응하는 비중공인 비교예 3의 금속-유기 골격체(4-micro) 결정에 의해 흡착된 양보다 훨씬 많다는 것을 확인할 수 있다.

[0119]

2 시간 동안 비교예 3의 금속-유기 골격체(4-micro) 결정에 담긴 BBR 염료 농도 16.5 mM은 하기 표 2에서 확인할 수 있듯이 벌크 용액 농도인 0.089 mM의 약 160배이다. 큐보옥타헤드론 Cu-금속-유기 다면체 당 약 0.2 분자의 BBR 염료가 금속-유기 골격체(4-micro) 결정의 미세기공에 흡착되었다. 비중공 시료와 비교할 때 중공 시료에서는 약 50%의 기공 부피 증가가 있지만, 실시예 9의 중공 금속-유기 골격체(4-micro-h) 결정 내 BBR 염료의 농도 15.1 mM은 대응 비중공 금속-유기 골격체(4-micro) 결정의 농도보다 약간 작을 뿐이다. 그 결과, 중공 금속-유기 골격체(4-micro-h) 결정 내 BBR 염료의 상대적인 농도는 벌크 염료 용액과 비교할 때 비중공 금속-유기 골격체(4-micro) 결정 내의 농도 보다 크다. 중공 금속-유기 골격체(4-micro-h) 결정 큐보옥타헤드론 Cu-금속-유기 다면체 당 BBR 염료의 양은 약 0.3 분자인데, 이는 중공 금속-유기 골격체 결정이 셀 금속-유기 골격체의 미세기공뿐 아니라 마이크로미터 크기의 중공 공동에 BBR 염료를 저장할 수 있다는 것을 의미하며, 중공 공동 내의 염료 농도가 미세다공성 MOF 셀 내의 농도와 거의 비교할만하다는 것을 의미한다.

표 2

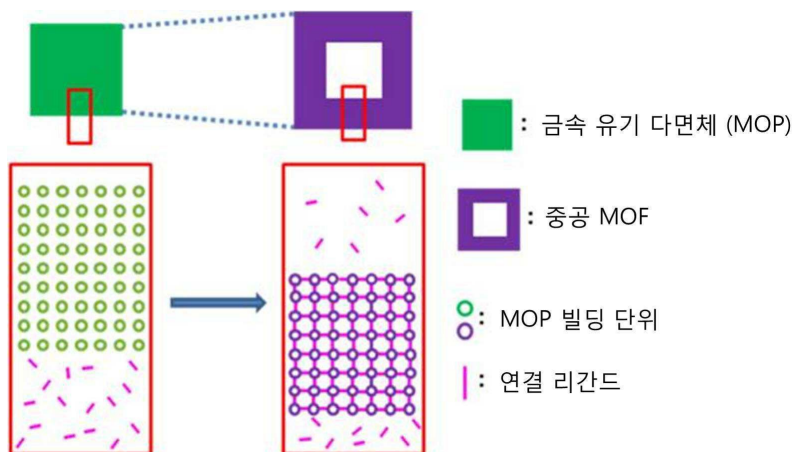
[0120]

	벌크 BBR 용액	비교예 3의 금속-유기 골격체(4-micro)	실시예 9의 중공 금속-유기 골격체(4-micro-h)	벌크 용액 및 금속-유기 골격체 간 BBR 비율
MOFs 담금 전 BBR 농도, mM (상대 농도)	0.20 (1)	0 (0)	0 (0)	0
4-micro 결정 담금 후 BBR 농도, mM (상대 농도)	0.089 (0.44)	16.5 ^a (83)		188
4-micro-h 결정 담금 후 BBR 농도, mM (상대 농도)	0.034 (0.17)		15.1 ^b (61)	444
큐보옥타헤드론 Cu-MOP 당 MMR 분자수		0.20	0.29	

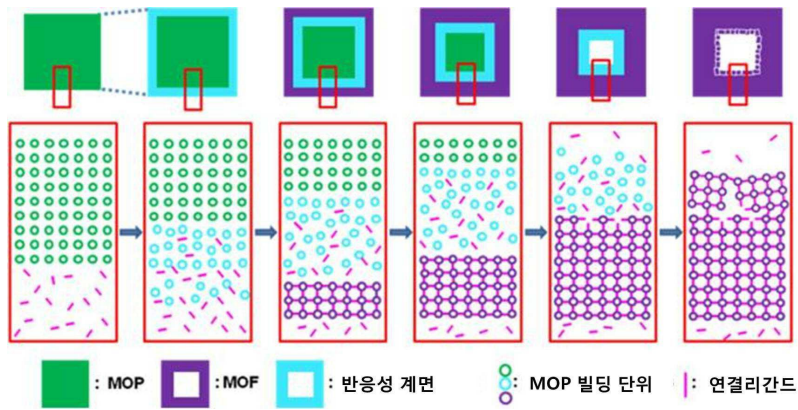
- [0121] a: 4.0 mg의 4-micro 결정의 용매 공동 부피는 같은 구조 MOF의 보고된 단결정 구조 $[\text{Cu}_{24}(\text{aip})_{24}(\text{bipy})_6(\text{H}_2\text{O})_{12}]$ 의 용매 공동의 부피로부터 계산되었다.
- [0122] b: 4-micro-h 결정의 총 공동 부피는 4-micro 결정의 용매 공동의 계산된 부피 및 4-micro 결정 및 4-micro-h 결정의 측정된 부피간 비율로부터 추정된 중공 공동 부피로부터 추정되었다.
- [0123] 결론적으로, MOP 단결정을 단단한 희생 주물로 사용하여 단결정성 중공 금속-유기 골격체를 제조할 수 있다. 초기 단계에서, 미세다공성 금속-유기 골격체 셀의 형성은 템플릿 금속-유기 다면체 단결정 표면에서 연결 리간드를 함유하는 MeOH 용액으로 큐보옥타헤드론 Cu-MOP 빌딩 단위가 확산해 나가는 것을 통하여 일어난다. 미세다공성 금속-유기 골격체 셀 형성의 초기 단계 후에, 반응물의 확산 속도는 미세다공성 금속-유기 골격체 셀 내의 기공의 성질에 의해 지배된다.
- [0124] 미세다공성 금속-유기 골격체 셀의 기공 크기 보다 더 큰 큐보옥타헤드론 Cu-금속-유기 다면체 빌딩 단위는 희생 금속-유기 다면체 단결정으로부터 금속-유기 골격체 셀의 미세 기공을 통하여 확산되어 나갈 수 없는 반면에, 기공 크기 보다 작은 연결 리간드는 금속-유기 골격체 셀의 미세기공을 통하여 큐보옥타헤드론 Cu-금속-유기 다면체 빌딩 단위로 확산되어 들어갈 수 있다. 반응물의 확산 방향의 역으로 단결정 금속-유기 다면체 희생 주물의 모든 금속-유기 다면체 빌딩 단위가 소모될 때까지 금속-유기 골격체 셀 성장이 안쪽으로 이루어진다.
- [0125] 중공 금속-유기 골격체의 크기는 희생 금속-유기 다면체 단결정의 크기에 의해 조절될 수 있다. 마이크로미터 크기 수준의 중공 금속-유기 골격체뿐만 아니라, 수백 마이크로미터 크기 수준의 중공 금속-유기 골격체도 얻어질 수 있다. 또한, 금속-유기 골격체의 미세다공성 셀 및 마이크로미터 크기의 중공 동공 두 가지를 사용하는 중공 금속-유기 골격체의 염료 흡착 용량은, 유용한 게스트 분자의 저장 물질로서 중공 금속-유기 골격체의 잠재력을 보여주는 것이다.

도면

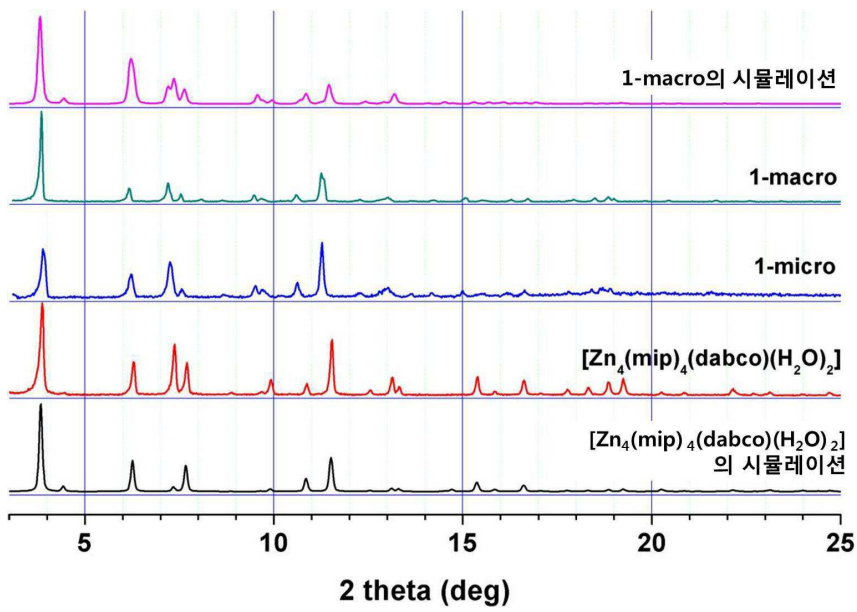
도면1



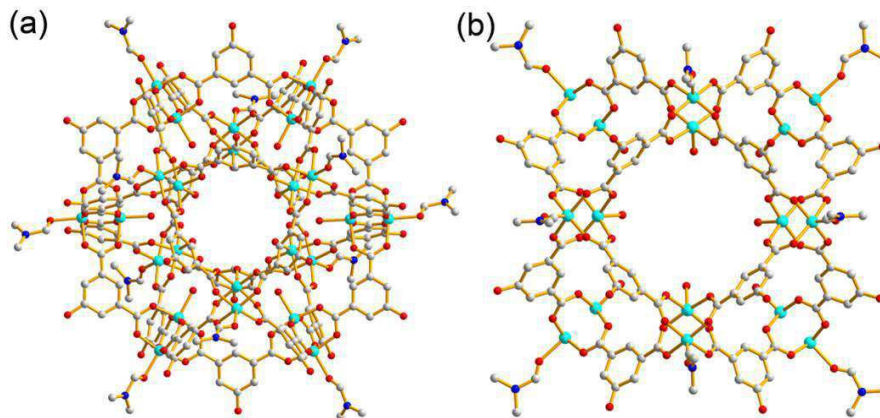
도면2



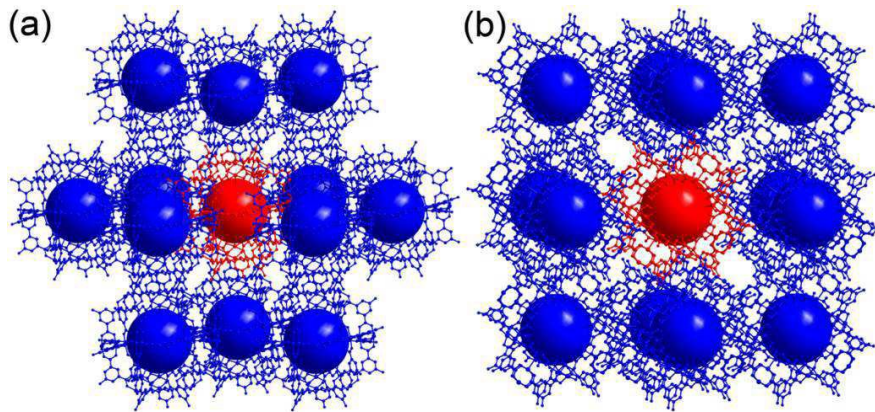
도면3



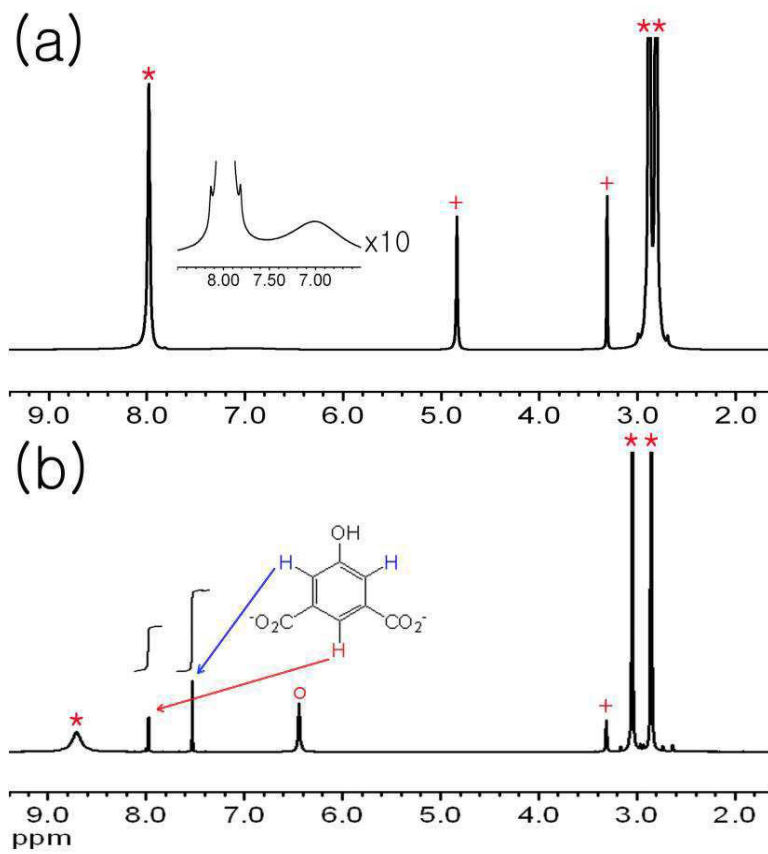
도면4



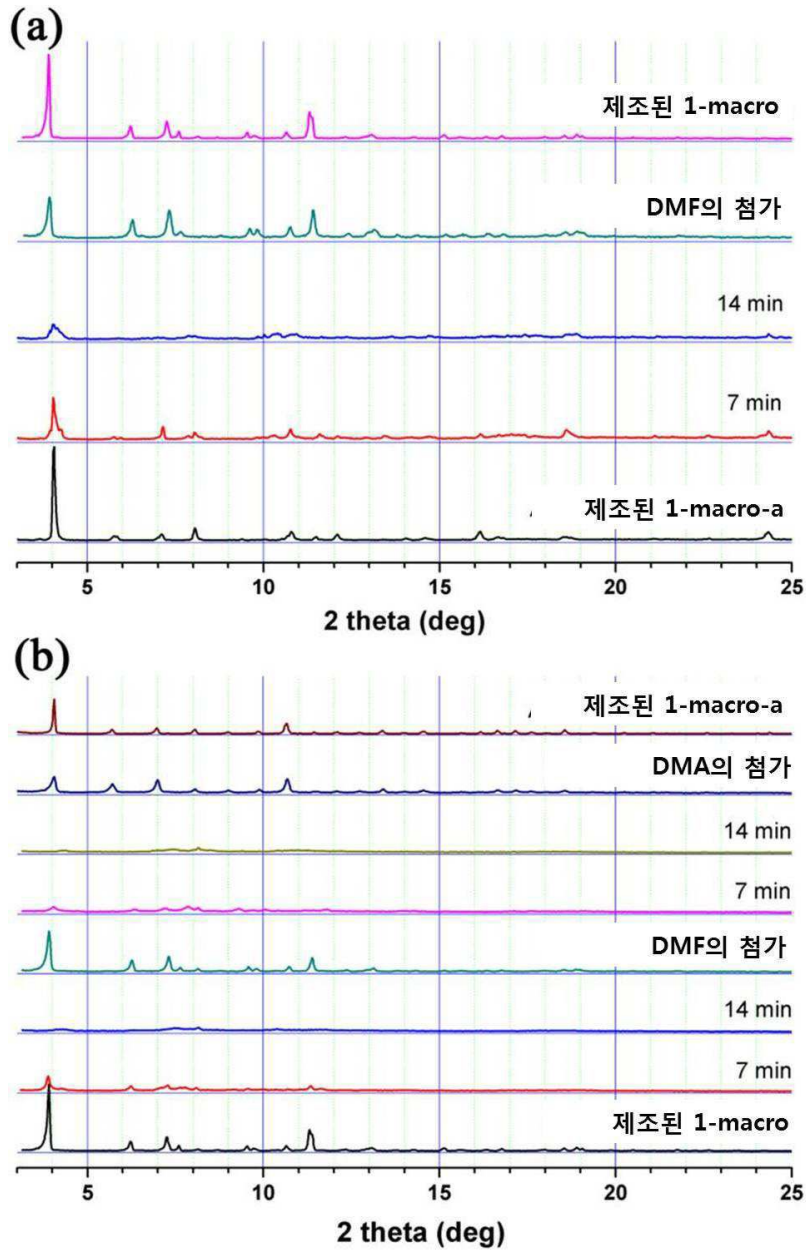
도면5



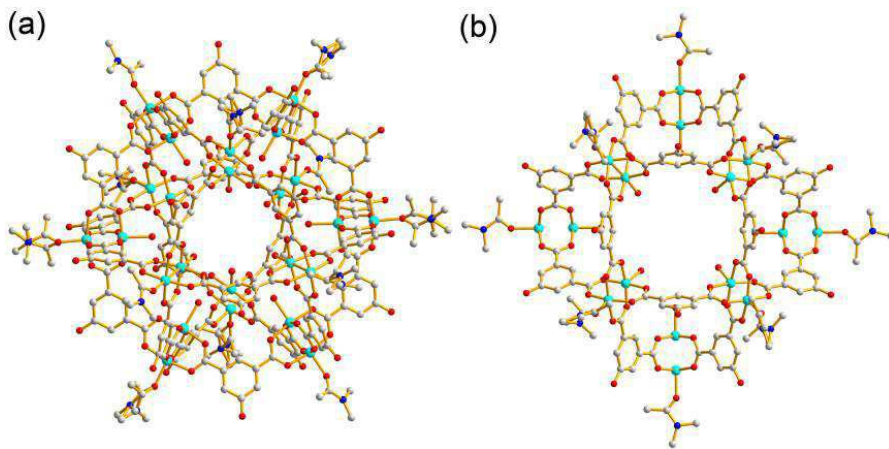
도면6



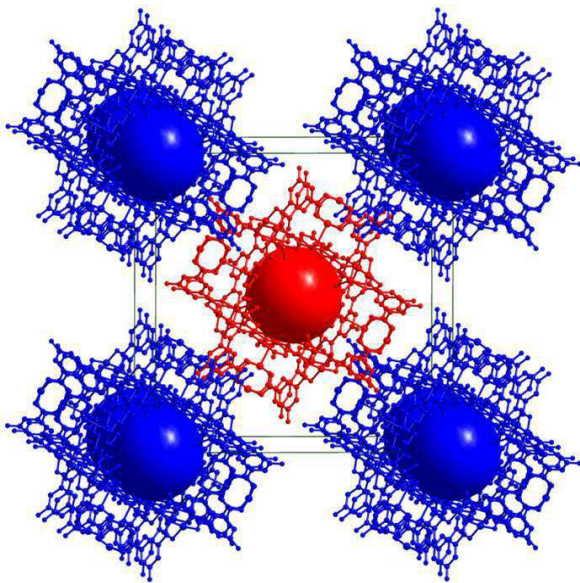
도면7



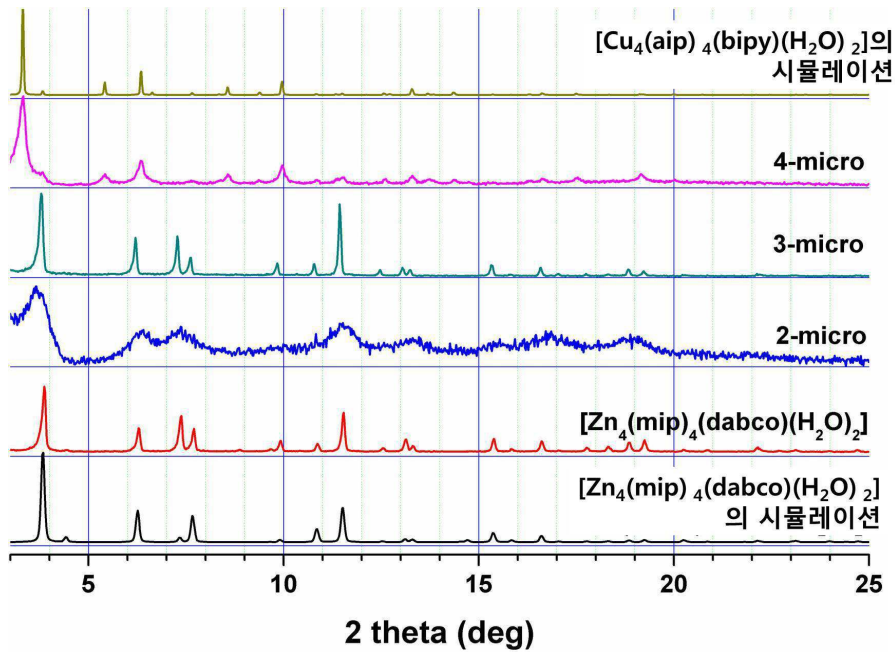
도면8



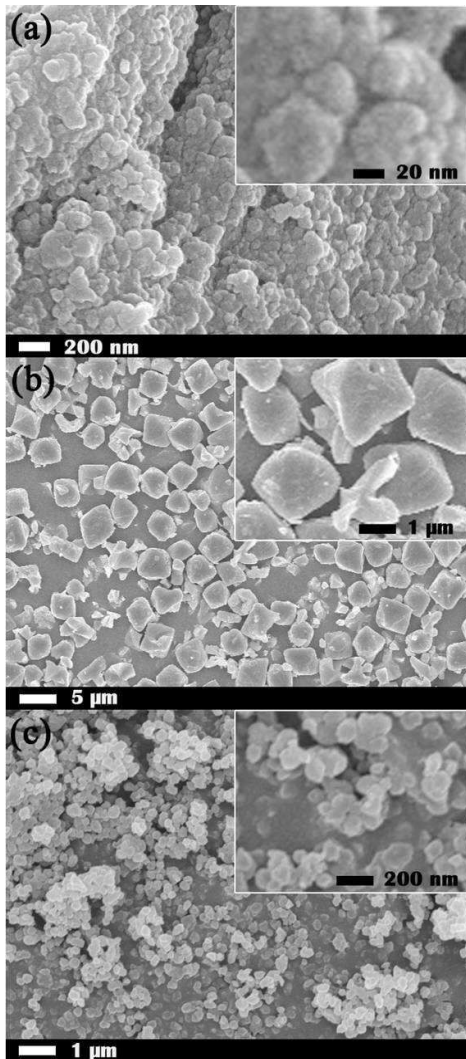
도면9



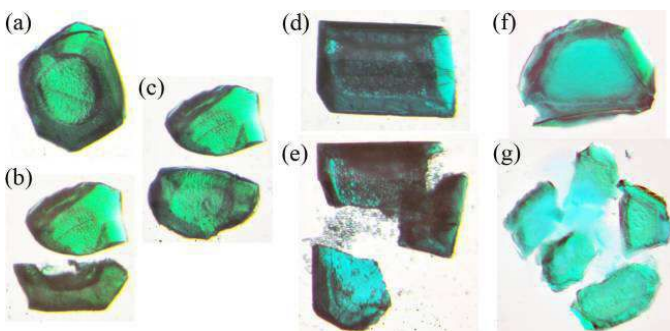
도면10



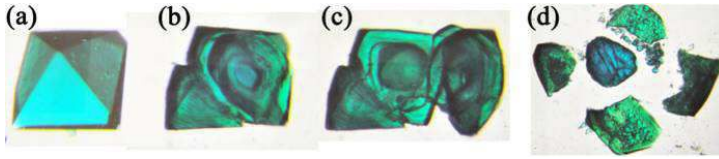
도면11



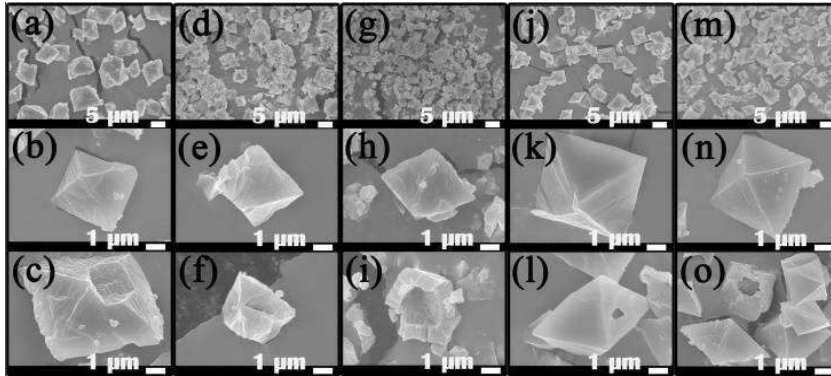
도면12



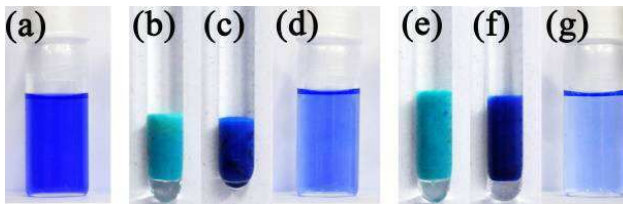
도면13



도면14



도면15



도면16

