



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년06월13일

(11) 등록번호 10-1988859

(24) 등록일자 2019년06월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 31/16 (2006.01) *B01J 31/18* (2006.01)

B01J 35/02 (2006.01) *C08G 73/06* (2006.01)

C08G 79/00 (2006.01) *B82Y 30/00* (2017.01)

(52) CPC특허분류

B01J 31/165 (2013.01)

B01J 31/181 (2019.01)

(21) 출원번호 10-2018-0009064

(22) 출원일자 2018년01월25일

심사청구일자 2018년01월25일

(56) 선행기술조사문헌

Adv. Mater., Vo.21, pp.674-677(2009)

2016 한국공업화학회 추계 연구 논문 초록
1P-485(2016.10.28.)

Cryst. Eng. Comm., Vol.12,
pp.3959-3963(2010.)

(73) 특허권자

한림대학교 산학협력단

강원도 춘천시 한림대학길 1, 한림대학교(옥천동)

(72) 발명자

유효중

강원도 춘천시 서부대성로 33, 108동 401호 (소양로2가, e편한세상)

트란 민 응옥

강원도 춘천시 한림대학길1, 한림대학교 화학과

메이 두이 히엔

강원도 춘천시 한림대학길1, 한림대학교 화학과

(74) 대리인

강성혜

전체 청구항 수 : 총 10 항

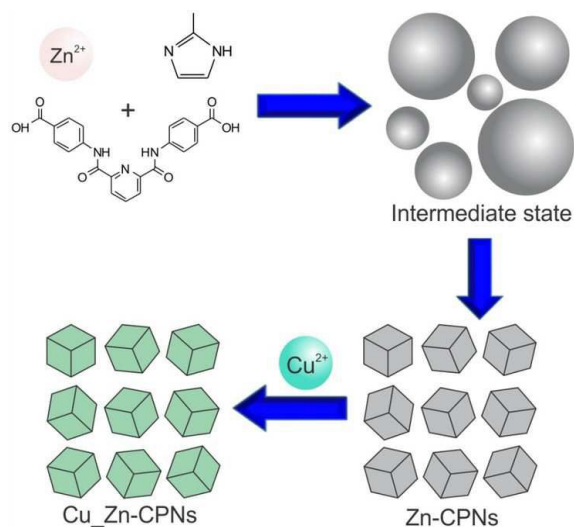
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브와 Cu 치환된 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 및 그 합성방법

(57) 요약

본 발명은 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 (Zn-CPNs)의 형태 제어 가능한 합성방법에 대해 개시한다. [N3] 리간드는 Zn-CPNs의 크기와 형태를 제어하는 조절인자로서 매우 유용하다. 좀 더 중요한 것은 [N3] 리간드가 Zn-CPNs에서 후변형을 통해 Cu 이온 배위결합을 위한 금속결합부위를 제공함으로써 Cu 치환된 Zn-CPNs (Cu₂Zn-CPNs)의 합성을 가능하게 했다는 점이다. Cu₂Zn-CPNs는 4-나이트로페놀 환원반응에서 좋은 촉매 활성을 나타낸다.

대표도 - 도29



(52) CPC특허분류

B01J 35/02 (2013.01)

C08G 73/0616 (2013.01)

C08G 79/00 (2013.01)

B82Y 30/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2016R1A2B4009281

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구사업 개인연구지원사업(중견연구)

연구과제명 타겟지향형 기능성 나노복합재료의 개발 및 활용

기 여 율 1/2

주관기관 한림대학교 산학협력단

연구기간 2016.06.01 ~ 2019.05.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 NRF-2015R1A4A1041631

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 기초연구실지원사업

연구과제명 3D 프린팅 기반 휴먼온어칩 융합연구실

기 여 율 1/2

주관기관 한림대학교 산학협력단

연구기간 2015.09.01 ~ 2020.02.29

공지예외적용 : 있음

명세서

청구범위

청구항 1

Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 (Zn-based coordination polymer nanocubes) 합성방법에 있어서,

DMF (N,N-dimethylformamide) 용액에서 2-메틸이미다졸 및 Zn^{2+} 의 반응에 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 {2,6-bis[(4-carboxyanilino)carbonyl]pyridine} 리간드를 가하여 생성물의 크기와 형상을 제어함을 특징으로 하는 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 합성방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

반응에 가하는 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘의 농도는 0.01M 내지 0.5M임을 특징으로 하는 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 합성방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 Zn^{2+} : 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 : 2-메틸이미다졸의 몰비는 2:1~2:1~6임을 특징으로 하는 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 합성방법.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

DMF (N,N-dimethylformamide) 외에 반응용액의 극성 및 반응물의 용해도에 영향을 미치는 공용매를 추가하여 생성물의 크기와 형상을 제어함을 특징으로 하는 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 합성방법.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 공용매는 다이메틸설폭사이드, 아세트나이트릴, 에탄올, 메탄올 및 정제수 중 선택된 1종 이상임을 특징으로 하는 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 합성방법.

청구항 6

2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 {2,6-bis[(4-carboxyanilino)carbonyl]pyridine} 리간드가 결합된 다공성 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브.

청구항 7

청구항 6에 있어서,

상기 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브는 입경 120nm 내지 1500nm임을 특징으로 하는 다공성 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브.

청구항 8

2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 {2,6-bis[(4-carboxyanilino)carbonyl]pyridine} 리간드가 결합된 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브의 현탁액을 교반하면서 Cu 이온 용액에 가하여 Cu 이온이 배위결합된 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브를 합성하는 방법.

청구항 9

2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 {2,6-bis[(4-carboxyanilino)carbonyl]pyridine} 리간드가 결합된 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브에 Cu 이온이 배위결합된 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브.

청구항 10

2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 {2,6-bis[(4-carboxyanilino)carbonyl]pyridine} 리간드가 결합된 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브에 Cu 이온이 배위결합된 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브를 함유하는 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

다공성이 높고 다기능성 반응부위를 갖는 배위 고분자 입자 (Coordination polymer particles; "CPP"s)는 다양한 분야에 응용할 수 있다. 배위 고분자 입자의 후변형에 유리한 열린 부위의 통합은 표적 중점 기능 (target-oriented function)을 가진 무기소재의 합리적인 디자인에 특별한 기회를 부여한다. 본 발명은 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 (Zn-based coordination polymer nanocubes; Zn-CPNs)의 형상 제어 가능한 합성방법에 관한 것이다. 본 발명에서 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 {2,6-bis[(4-carboxyanilino)carbonyl]pyridine} 리간드(이하 "[N3]"라고도 함)는 Zn-CPNs의 크기와 형상을 제어하는 효과적인 형상 지시 조절인자(shape-directing modulator)로 이용된다. 더 중요한 것은 [N3] 리간드가 구리 이온과 같은 다른 기능성 금속의 장식에 적합한 금속결합부위를 제공한다는 점이다. Cu 치환된 Zn-CPNs (Cu₂Zn-CPNs)는 이중 촉매반응에서 좋은 활성을 나타낸다.

배경 기술

[0003]

삼차원 배위 고분자 입자는 통상 금속 이온 또는 클러스터와 다중토픽 유기 링커 (multitopic organic linkers)의 배위-기반 조립을 통해 형성된다 (1-6). 이 입자들은 높은 다공성, 명확히 한정된 공극 크기 및 구조적인 맞춤 가능성으로 인해 기체 저장/분리 (10), 약물 이송 (11), 촉매활성 (12,13), 에너지 전환 (14) 및 환경 복원 (15,16)과 같은 다양한 응용분야에서 잠재성 있는 후보물질이 되고 있다 (7-9). 특히, 나노구조 배위 고분자 입자는 크기-, 모양- 및 구성요소-의존적 특성으로 인하여 많은 관심의 대상이 되고 있다 (17,18). 이러한 맥락에서 합성에 의하여 원하는 구조적 텍스타일과 구성요소를 가지는 나노구조 배위 고분자 입자는 표적화된 기능을 획득하는데 중요하다 (2,19,20). 이뿐만 아니라, 고도의 크기 단순분산도 (high degree of monodispersity) 및 형태학적 균일성은 배위 고분자 입자의 조립에서 필수적인 역할을 수행한다 (21-24). 나노구조 배위 고분자 입자의 형태 제어 및 크기 제어 성장에 관한 중요한 연구보고가 있다 (25,26). 예컨대, 배위 고분자 입자의 크기 조절가능성은 결정 성장속도를 조절하여 얻을 수 있다 (27). Bustamante 등은 사용하는 용매를 다양화하여 원하는 크기, 형상 및 결정도를 가진 Zn 기반 ZIF-8 나노결정의 합성을 보고한 바 있다 (28). 특히, 금속 중심에서 유기 링커와 협응적으로 (coordinatively) 경쟁하는 조절인자는 배위 고분자 입자의 핵 형성 및 성장 공정에 강한 영향을 미칠 수 있다 (27,29-31). Tsuruoka 등은 Cu 기반 배위 고분자 입자의 크기를 조절 가능하게 바꾸기 위하여 조절인자로서 도데카노익산을 사용했음을 밝혔다 (29,32). Mai 등은 나노구조의 Ni 기반 배위 고분자 입자의 제조를 위해 효과적인 조절인자로서 피리딘과 초산을 이용하였다 (33).

[0004]

2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 {2,6-bis[(4-carboxyanilino)carbonyl]pyridine} ("N3"와 혼용함) 리간드는 예컨대 긴 육각형, 타원체 (34) 및 팔면체 (35)와 같은 독특한 형태적 이등방성을 나타내는 나노구조 CPPs의 제조에서 형태 지시 조절인자로 사용되어 왔다. 주목할 것은 [N3] 리간드가 두 개의 구별되는 타입의 배위 위치를 포함한다는 점인데, 즉, 루이스-산 금속 이온의 킬레이션에 위한 두 개의 아릴카복실레이트와 끝이 세 개로 갈라진 $N_{amide}-N_{pyridine}-N_{amide}$ 조각이 그것이다. 이 특징은 얻은 생성물에서 원하는 기능성 금속 부위의 위치를 정확하게 제어할 수 있도록 해주는데, 이는 특별히 이중 촉매에 유용하다 (36,37). 예컨대, Kumar 등은 [N3]를 이용하여 두 개의 다른 금속 결합 부위를 가진 $\{Co^{3+}-M^{2+}\}$ ($M = Cd, Zn, Mn, Co$) 네트워크의 합성을 보고한 바 있다. 이 생성물은 재사용 가능한 이중 촉매로서 에폭사이드의 부위- 및 입체선택적 원환 개방, 올레핀 에폭시화 및 크기 선택적 알데하이드 시안화 반응을 촉매하는데 사용되었다 (37-39).

선행기술문헌

비특허문헌

[0006]

- (비특허문헌 0001) X.-W. Liu et al., J. Mater. Chem. A, 2016, 4, 3584-3616
- (비특허문헌 0002) N. Stock and S. Biswas, Chem. Rev., 2012, 112, 933-969
- (비특허문헌 0003) G. Lu et al., Nature Chemistry 2012, 4, 310-316
- (비특허문헌 0004) H. Yoo et al., Dalton Trans., 2015, 44, 14213-14216
- (비특허문헌 0005) H. D. Mai et al., Sci. Rep., 2017, 7, 43448
- (비특허문헌 0006) H. D. Mai et al., Eur. J. Inorg. Chem., 2017, 3736-3743
- (비특허문헌 0007) S. Qiu et al., Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 6116-6140
- (비특허문헌 0008) H. D. Mai et al., ChemNanoMat, 2017, 3, 857-862
- (비특허문헌 0009) H. D. Mai et al., Chem. Eur. J., 2017, 23, 5631-5651
- (비특허문헌 0010) A. Phan et al., Acc. Chem. Res., 2010, 43 58-67
- (비특허문헌 0011) P. Horcajada et al., Angew. Chem, 2006, 118, 6120-6124
- (비특허문헌 0012) J. Lee et al., Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1450-1459
- (비특허문헌 0013) L. Zhu et al., Chem. Rev., 2017, 117, 8129-8176
- (비특허문헌 0014) M. C. So et al., Chem. Commun., 2015, 51, 3501
- (비특허문헌 0015) A. J. Howarth et al., CrystEngComm, 2015, 17, 7245-7253
- (비특허문헌 0016) A. J. Howarth et al., Nat. Rev. Mater., 2016, 1, 1-15
- (비특허문헌 0017) Y. Liu et al., Sci China Chem, 2015, 58, 1553-1560
- (비특허문헌 0018) A. Schneemann et al., Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 6062-6096
- (비특허문헌 0019) S. Jung and M. Oh, Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47, 2049-2051
- (비특허문헌 0020) J. Cravillon et al., Chem. Mater., 2011, 2130-2141
- (비특허문헌 0021) S. C. Glotzer and M. J. Solomon, Nat. Mater., 2007, 6, 557-562
- (비특허문헌 0022) N. Yanai and S. Granick, Angew. Chem. Int. Ed., 2012, 51, 5638-5641
- (비특허문헌 0023) C. Avci et al., Nat. Chem., 2018, 10, 78-84
- (비특허문헌 0024) S. Furukawa et al., Chem. Soc. Rev., 2014, 43, 5700-5734.
- (비특허문헌 0025) A. M. Spokoyny et al., Chem. Soc. Rev., 2009, 38, 1218-1227
- (비특허문헌 0026) G. Zheng et al., Nanoscale, 2017, 9, 16645-16651

- (비특허문헌 0027) S. Hermes et al., J. Am. Chem. Soc., 2007, 129, 5324-5325
- (비특허문헌 0028) E. L. Bustamante et al., J. Colloid Interface Sci., 2014, 424, 37-43
- (비특허문헌 0029) T. Tsuruoka et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2009, 48, 4739-4743
- (비특허문헌 0030) D. Zacher et al., Angew. Chem. Int. Ed., 2011, 50, 176-199
- (비특허문헌 0031) C. V. McGuire and R. S. Forgan, Chem. Commun., 2015, 51, 5199-5217
- (비특허문헌 0032) S. Diring et al., Chem. Mater., 2010, 22, 4531-4538
- (비특허문헌 0033) H. D. Mai et al., RSC Adv., 2015, 5, 78807-78814
- (비특허문헌 0034) H. J. Lee et al., Adv. Mater., 2009, 21, 674-677
- (비특허문헌 0035) H. J. Lee et al., CrystEngComm, 2010, 12, 3959-3963
- (비특허문헌 0036) G. R. Desiraju, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1995, 34, 2311-2327
- (비특허문헌 0037) G. Kumar et al., Inorg. Chem., 2015, 54, 2603-2615
- (비특허문헌 0038) G. Kumar et al., Inorg. Chem., 2012, 51, 5497-5499
- (비특허문헌 0039) G. Kumar et al., Inorg. Chem., 2013, 52, 10773-10787
- (비특허문헌 0040) J. F. Malone et al., Chem. Mater., 1997, 9, 2983-2989
- (비특허문헌 0041) Z. Li and H. C. Zeng, Chem. Mater., 2013, 25, 1761-1768
- (비특허문헌 0042) Y. Pan et al., Chem. Commun., 2011, 47, 2071-2073
- (비특허문헌 0043) P. Zhang et al., Energy Environ. Sci., 2014, 7, 442-450
- (비특허문헌 0044) V. K. Lamer et al., J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 4847-4854
- (비특허문헌 0045) M. Oh et al., Nature, 2005, 438, 651-654
- (비특허문헌 0046) J. Cravillon et al., Chem. Mater., 2009, 21, 1410-1412
- (비특허문헌 0047) S. R. Venna et al., J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 18030-18033
- (비특허문헌 0048) K. Kida et al., CrystEngComm, 2013, 15, 1794-1801
- (비특허문헌 0049) J. Cravillon et al., CrystEngComm, 2012, 14, 492-498
- (비특허문헌 0050) N.T.K. Thanh et al., Chem. Rev., 2014, 7610-7630
- (비특허문헌 0051) W.-H. Chen et al., Small, 2017, DOI: 10.1002/sml.201703149

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명은 좀 더 유용한 금속 배위 고분자 나노입자를 제공하려는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명은 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 (Zn-CPNs)의 형태 제어 가능한 합성방법에 대해 개시한다. [N3] 리간드는 Zn-CPNs의 크기와 형태를 제어하는 조절인자로서 매우 유용하다. 좀 더 중요한 것은 [N3] 리간드가 Zn-CPNs에서 후변형을 통해 Cu 이온과 배위결합을 위한 금속결합부위를 제공함으로써 구리-변형 Zn-CPNs (Cu₂Zn-CPNs)의 합성을 가능하게 했다는 점이다. Cu₂Zn-CPNs는 4-나이트로페놀 환원반응에서 좋은 활성을 나타낸다.

[0010] 본 발명은 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 (Zn-based coordination polymer nanocubes) 합성방법에 있어서, DMF 용액에서 2-메틸이미다졸 및 Zn²⁺의 반응에 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 {2,6-bis[(4-

carboxyanilino)carbonyl]pyridine} 리간드를 가하여 생성물의 크기와 형상을 제어함을 특징으로 하는 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 합성방법에 관한 것이다.

- [0011] 또한, 본 발명은 상기 반응에 가하는 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘의 농도를 0.01M 내지 0.5M로 함을 특징으로 하는 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 합성방법에 관한 것이다. 반응에 가하는 [N3]가 0.01M 미만인 경우나 0.5M를 초과하는 경우 생성물인 나노큐브의 크기, 형태가 잘 제어되지 않으며 큐브형태를 유지하지 못한다.
- [0012] 또한, 본 발명은 상기 Zn^{2+} : 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 : 2-메틸이미다졸의 몰비는 2:1~2:1~6임을 특징으로 하는 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 합성방법에 관한 것이다. 상기 반응물의 몰비가 상기 범위를 초과하는 경우 생성물인 나노큐브의 합성이 이루어지지 않는다.
- [0013] 또한, 본 발명은 상기 반응용매로서 DMF 외에 반응용액의 극성 및 반응물의 용해도에 영향을 미치는 공용매를 추가하여 생성물의 크기와 형상을 제어함을 특징으로 하는 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 합성방법에 관한 것이다.
- [0014] 또한, 본 발명은 상기 공용매로서 다이메틸설폭사이드, 아세토나이트릴, 에탄올, 메탄올 및 정제수 중 1종 이상을 선택하여 가하는 것을 특징으로 하는 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 합성방법에 관한 것이다.
- [0015] 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조되며, 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 {2,6-bis[(4-carboxyanilino)carbonyl]pyridine} 리간드가 결합된 다공성 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브에 관한 것이다.
- [0016] 또한, 본 발명은 상기 다공성 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브의 입경이 120nm 내지 1500nm임을 특징으로 한다.
- [0017] 또한, 본 발명은 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 {2,6-bis[(4-carboxyanilino)carbonyl]pyridine} 리간드가 결합된 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브의 현탁액을 교반하면서 Cu 이온 용액에 가하여 Cu 치환된 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브를 합성하는 방법에 관한 것이다.
- [0018] 또한, 본 발명은 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 {2,6-bis[(4-carboxyanilino)carbonyl]pyridine} 리간드가 결합된 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브에 Cu 이온이 배위결합된 Cu 치환된 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브에 관한 것이다.
- [0019] 이뿐만 아니라, 본 발명은 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 {2,6-bis[(4-carboxyanilino)carbonyl]pyridine} 리간드가 결합된 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브에 Cu 이온이 배위결합된 Cu 치환된 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브를 함유하는 촉매에 관한 것이다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명에서 [N3] 리간드를 이용한 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 (Zn-CPNs)의 합성방법은 생성물의 형태 및 크기를 제어할 수 있고, 생성되는 나노큐브의 입자 크기 분포가 매우 균일하다.
- [0022] 본 발명의 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 (Zn-CPNs)의 형태 제어 가능한 합성방법은 공용매를 이용하는 경우 생성물의 크기를 다양하게 제어할 수 있다.
- [0023] 본 발명의 [N3] 리간드가 결합된 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 (Zn-CPNs)를 이용하면 Cu 이온을 손쉽게 배위결합하여 Cu 치환/ Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 (Cu₂Zn-CPNs)를 합성할 수 있다.
- [0024] 본 발명에서 생성된 Cu 치환/ Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 (Cu₂Zn-CPNs)는 표면적이 크고 전체 공극 부피가 커서 촉매 활성이 우수하고 다양한 분야에 응용 가능하다.

도면의 간단한 설명

- [0026] 도 1은 Zn-CPNs의 주사전자현미경 (SEM) 사진(a)과 투과전자현미경 (TEM) 사진(b-c); Zn-CPNs 단일 입자에 대한 EDX 분석에 의한 해당 원소 맵핑 결과 (d)이고, 탄소는 녹색, 아연은 적색, 질소는 청색, 산소는 노란색으로 나타내었다. (e)는 Zn-CPNs의 분말 X선 회절 (PXRD) 패턴과 데이터 베이스 상의 ZIF-8 PXRD 패턴이다. (f)는 77 K에서 Zn-CPNs의 질소 흡착측정결과이다. (f) 안의 작은 네모는 공극 분포를 나타낸다. (b) 내지 (d)의 크기 막대는 100nm이다.
- 도 2는 [N3] 리간드 농도를 다르게 하여 얻은 Zn-CPNs의 SEM 사진과 해당 크기 분포를 나타낸다. 각 [N3] 리간

드 농도는 (a) 0.050, (b) 0.075 및 (c) 0.100 M이다. 크기 막대는 500nm이다.

도 3은 용매를 달리하여 80℃에서 8시간 동안 합성한 Zn-CPNs의 SEM 사진과 해당 크기분포 히스토그램이다: (a) DMF, (b) DMF + DMSO, (c) DMF + 아세트나이트릴, (d) DMF + 에탄올, (e) DMF + 정제수, (f) DMF + 메탄올. 크기 막대 500nm.

도 4 (a)는 Zn-CPNs의 형성 경로를 나타내는 개요도이고, (b-g)는 합성 시간을 함수로 하여 Zn-CPNs의 구조적 변화를 보여주는 시간별 SEM 사진이다. (b) 5분; (c) 15분; (d) 1시간; (e) 2시간; (f) 8시간; (g) 24시간.

도 5는 배위결합 형성 5분 후 Cu₂Zn-CPNs의 디지털 사진 (a)과 TEM 사진 (b). (c)의 위는 Zn-CPNs의 PXRD 패턴이고, 아래는 Cu₂Zn-CPNs의 PXRD 패턴이다. (d)는 77 K에서 Zn-CPNs (삼각형)와 Cu₂Zn-CPNs (원형)의 질소 흡착도를 측정한 것이다. 작은 네모는 질소 흡착도 데이터를 기반으로 한 공극 크기 분포 그래프이다.

도 6은 메탄올(1mg/mL)에 분산한 (a) Zn-CPNs, (b) Cu₂Zn-CPNs, (c) Zn-CPPs 및 (d) Cu₂Zn-CPPs를 이용하여 4-나이트로페놀 환원반응을 수행한 결과이다. 실험 방법: 0.5mL의 촉매 현탁액(용매는 정제수)(1mg/mL)을 정제수 (1mL), 4-나이트로페놀(aq.)(4-NP, 0.85 mL, 0.2 mM)과 NaBH₄ (aq.) (0.5 mL, 15 mM)의 혼합물에 가하였다.

도 7은 DMSO-d₆에 용해된 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 ("N3")의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

도 8은 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 ("N3")의 ¹³C-NMR 스펙트럼이다.

도 9는 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 ("N3")의 IR 스펙트럼이다.

도 10은 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 ("N3")의 단결정 XRD 사진이다. 적색: O, 보라색: N, 회색: C, 백색: H.

도 11은 DMSO-d₆에 용해한 Zn-CPNs와 미량의 황산의 ¹H-NMR 스펙트럼이다.

도 12는 [N3] 리간드 (a)와 Zn-CPNs (b)의 IR 스펙트럼이다.

도 13은 합성된 Zn-CPNs의 TGA 커브이다.

도 14는 [N3] 없이 합성한 입자의 (a) SEM 사진, (b) PXRD 패턴, (c) 77K에서 측정한 질소 흡착도 및 (d) 공극 크기 분포이다.

도 15는 0.025M의 [N3] 리간드를 이용하여 얻은 Zn-CPNs의 SEM 사진이다. 크기 막대는 500nm.

도 16은 다른 혼합용매를 이용하여 80℃에서 8시간 동안 합성하여 얻은 Zn-CPNs의 IR 스펙트럼이다: (a) DMF, (b) DMF와 DMSO, (c) DMF와 아세트나이트릴, (d) DMF와 에탄올, (e) DMF와 정제수 및 (f) DMF와 메탄올.

도 17은 다른 혼합용매를 이용하여 80℃에서 8시간 동안 합성하여 얻은 Zn-CPNs의 77K에서 질소 흡착도이다: (a) DMF, (b) DMF와 DMSO, (c) DMF와 아세트나이트릴, (d) DMF와 에탄올, (e) DMF와 정제수 및 (f) DMF와 메탄올.

도 18은 다른 혼합용매를 이용하여 80℃에서 8시간 동안 합성하여 얻은 Zn-CPNs의 77K에서 질소 흡착도를 바탕으로 계산한 공극 크기이다: (a) DMF, (b) DMF와 DMSO, (c) DMF와 아세트나이트릴, (d) DMF와 에탄올, (e) DMF와 정제수 및 (f) DMF와 메탄올.

도 19는 30분에서 Zn-CPNs의 시간 분해 SEM 사진이다.

도 20은 ZIF-8 (a) 및 Zn-CPNs (b)의 메탄올 용액에 아세트산구리 (II)로 배위결합한 이후의 사진이다. 구리 (II) 이온 배위결합 이후 얻은 Zn-CPNs 산물은 백색에서 연녹색 분말로 변화하였으나, ZIF-8은 백색 분말인 채로 변화가 없었다.

도 21은 구리 (II) 이온으로 배위결합 하기 전과 후의 Zn-CPNs (a, b) 및 ZIF-8 (c, d)의 SEM 사진이다.

도 22는 구리 (II) 이온으로 배위결합 하기 전과 후의 Zn-CPNs (a, b) 및 ZIF-8 (c, d)의 XRD 패턴이다.

도 23은 구리 (II) 이온으로 배위결합 하기 전과 후의 Zn-CPNs의 IR 스펙트럼이다.

도 24는 구리 (II) 이온으로 배위결합 하기 전과 후의 Zn-CPNs (a, b) 및 ZIF-8 (c, d)의 77K에서 측정한 질소 흡착도이다.

도 25는 구리 (II) 이온으로 배위결합 하기 전과 후의 Zn-CPNs (a, b) 및 ZIF-8 (c, d)의 77K에서 측정된 질소 흡착도를 바탕으로 계산한 공극 크기 분포이다.

도 26은 아세트산구리 (II) 용액에 1시간 동안 적신 ZIF-8을 촉매로 이용하여 4-나이트로페놀 환원반응을 수행한 결과이다. 사용 전 촉매는 정제수에 분산하였다 (1mg/ml). 실험 절차: 0.5ml의 촉매 현탁액을 정제수 (1ml), 4-나이트로페놀 (aq)(0.85ml, 0.2mM) 및 NaBH₄ (aq)(0.5ml, 15mM) 혼합액에 가하였다.

도 27은 Zn(OAc)₂ : [N3] : MeIM = 2:1:3의 몰비로 8시간 동안 합성하여 얻은 Zn-CPNs의 XRD 패턴이다: (a) Zn-CPNs_{60°C}, (b) Zn-CPNs_{80°C}, (c) Zn-CPNs_{100°C}, (d) Zn-CPNs_{120°C}, 및 (e) ZIF-8_데이터베이스.

도 28은 Zn²⁺ : [N3] : MeIM = 2:1:3의 몰비로 8시간 동안 (a) 60°C, (b) 80°C, (c) 100°C, (d) 120°C에서 합성한 Zn-CPNs의 SEM 사진이다.

도 29는 Zn-CPNs 및 Cu_Zn-CPNs의 형성 경로를 나타내는 개요도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 아래에서는 구체적인 실시예를 들어 본 발명의 구성을 좀 더 자세히 설명한다. 그러나, 본 발명의 범위가 실시예의 기재에만 한정되는 것이 아님은 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명하다.

[0029] <일반적인 방법>

[0030] 모든 유리기구들은 사용 전 오븐에서 건조하였다. 화합물의 IR 스펙트럼은 Nicolet iS5 FT-IR (ThermoScientific) 분광기 상에서 KBr 펠렛을 이용하여 400 - 4000 cm⁻¹ 범위에서 기록하였다. 열중량분석 (Thermogravimetric analyses; TGA)은 질소 분위기 하에서 가열속도 2°C/min으로 온도를 18°C에서 600°C까지 변화시켜가면서 TA Instruments SDT Q600 분석기를 이용하여 수행하였다. 분말 X선 회절 (PXRD) 분석은 Cu Kα 방사 (파장 1.5406 Å)를 이용하여 RIGAKU Ultima IV 회절분석기로 상온에서 5-50° 범위에서 연속 스캔속도 2°/min의 초점 빔 배치 (focused beam configuration) 상태에서 수행하였다. 가상 PXRD 패턴은 Mercury 3.3 프로그램을 이용하여 단일결정 X선 회절로부터 계산하였다. 고해상도 투과전자현미경 (HRTEM)과 원소 맵핑 분석은 JEOL JEM-2100F 현미경을 이용하여 측정하였다. TEM용 시료는 원심분리 (3회, 2분 30초, 9000rpm)를 이용하여 나노입자 혼합물을 농축하고, 이후 에탄올 (200μl)에 재현탁하고 이 용액의 일부인 10μl를 TEM 그리드 (Ted Pella, Inc. Formvar/Carbon 400 mesh, 구리 코팅)에 고정하여 제조하였다. N₂ 흡착 등온선은 BELSORP-mini II (BEL Japan, Inc.)를 이용하여 얻었다. 흡착 실험 동안 사용한 기체는 순도가 높은 것이었다 (99.999%). 모든 시료는 DMF (3 × 1ml) 및 아세톤 (3 × 1ml)으로 충분히 행군 다음, 기체 흡착실험에 앞서 24시간 동안 진공 하에서 건조하여 활성화하였다.

[0032] <재료>

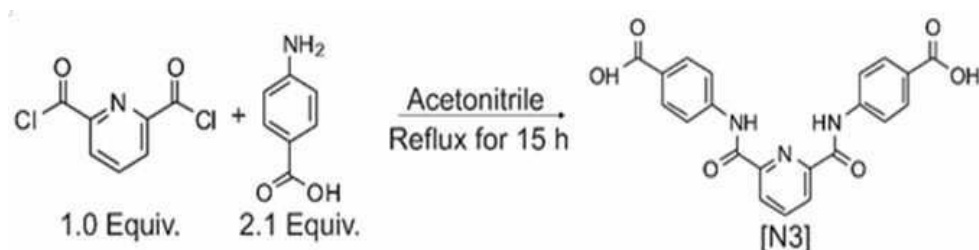
[0033] 아세트산아연 (II) 이수화물 {Zinc (II) acetate dihydrate, Zn(OAc)₂·2H₂O, ≥ 98%, Sigma-Aldrich}, 아세트산구리 (II) 일수화물 {copper (II) acetate monohydrate, Cu(OAc)₂·H₂O, ≥ 99%, Sigma-Aldrich}, 수소화붕소 나트륨 (sodium borohydride, NaBH₄, ≥ 96%, Sigma-Aldrich), 4-나이트로페놀 (4-NP, spectrophotometric grade, Sigma-Aldrich), 2-메틸이미다졸 (C₄H₆N₂, ≥ 99%, Sigma-Aldrich), N,N-다이메틸포름아마이드 (N,N-dimethylformamide; DMF, 99.99%, Burdick & Jackson), 아세토나이트릴 (acetonitrile, CH₃CN, 99.5%, Junsei), 에탄올 (EtOH, 99.99%, Burdick & Jackson), 메탄올 (MeOH, 99.99%, Burdick & Jackson), 다이메틸설폭사이드 (dimethyl sulfoxide, DMSO, 99.99%, Burdick & Jackson), 아세톤 (99.99%, Burdick & Jackson) 및 정제수는 입수한 그대로 사용하였다. 사용한 모든 화학제품은 더 정제하지 않고 사용하였다. 약자: 2,6-bis[(4-carboxyanilino)carbonyl]pyridine = [N3], OAc = acetate, 2-Methylimidazole = 2-MeIM.

[0035] 실시예 1: 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 합성

[0036] 2,6-비스[(4-카복시아닐리노)카보닐]피리딘 (이하 "[N3]"과 혼용함) 리간드는 종래 논문 (40)의 프로토콜을 변형하여 다음과 같이 합성하였다. 2,6-피리딘다이카보닐 다이클로라이드 (2,6-pyridinedicarbonyl dichloride, 876.7mg, 4.25mmol)의 아세토나이트릴 용액 13ml를 4-아미노벤조산 (4-aminobenzoic acid, 1223.7mg, 8.92mmol) (반응식 1)의 교반한 아세토나이트릴 용액 17ml에 한 방울씩 가했다. 반응 혼합물은 질소 분위기에서

15시간 동안 환류한 다음 상온까지 식혔다. 조생성물은 여과로 분리한 다음, 세척하고 메탄올로 수차례 채웠다. 생성물을 진공 건조하여 최종적으로 화합물 [N3]를 얻었다 (1742mg, 수율 94%). [N3] 리간드는 $^1\text{H-NMR}$, $^{13}\text{C-NMR}$ 및 IR을 이용하여 특성을 규명하였다 (도 7 내지 도 9). [N3] 단일 결정의 고체상 구조는 단일결정 X선 회절 분석을 이용하여 결정하였다 (도 10 및 표 2). 이 결과는 기존 보고들과 일치한다 (34).

<반응식 1>



실시예 2: Zn-CPNs 합성

Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 (Zn-based coordination polymer nanocubes; Zn-CPNs)는 DMF에서 2-MeIM 및 [N3] 리간드와 Zn^{2+} 의 반응으로 합성하였다. 아세트산아연 (0.50ml, 0.050M), [N3] (0.25ml, 0.050M) 및 2-MeIM (0.75ml, 0.050M)의 DMF 용액은 해당 몰비가 $\text{Zn}^{2+} : [\text{N3}] : 2\text{-MeIM} = 2:1:3$ 과 같고, 4-ml 바이알 내에서 혼합하였다. 바이알의 위쪽을 밀폐하고 80℃ 오븐에 8시간 동안 두었다. 반응 완료 후, 원심분리로 백색 고체인 생성물을 모아 DMF 및 아세톤으로 수차례 씻은 후 진공에서 24시간 동안 건조하였다.

실시예 3: Zn-CPNs 합성에 미치는 [N3]의 영향

Zn-CPNs 합성에 미치는 [N3]의 영향은 특별한 언급이 없는 경우 다른 반응조건들은 그대로 둔 채 [N3]의 농도 (0.025, 0.050, 0.075 및 0.100 M)를 달리하여 연구하였다. $\text{Zn}^{2+} : [\text{N3}] : 2\text{-MeIM}$ 의 해당 몰비는 = 2 : x : 3이고, x는 0.5, 1.0, 1.5 및 2.0으로서, 반응 용액 중의 [N3] 몰비를 나타낸다.

실시예 4: Zn-CPNs 크기에 미치는 부가적인 공용매의 효과

Zn-CPNs 합성에 미치는 공용매의 효과를 메탄올 (0.25ml), 물 (0.05ml), 아세토나이트릴 (0.25ml), 에탄올 (0.25ml), DMSO (0.25ml)와 같은 다양한 용매를 소량씩 가하여 평가하였다. $\text{Zn}^{2+} : [\text{N3}] : 2\text{-MeIM}$ 의 몰비는 2:1:3으로 유지하였고, 특별한 언급이 없는 경우 다른 반응조건은 동일하게 유지하였다. 물의 양은 0.05ml로 유지하였는데, 이는 물의 양이 더 많아지면 [N3] 리간드가 빠르게 응집되기 때문이다.

실시예 5: Zn-CPNs에 대한 Cu^{2+} 의 배위결합

Zn-CPNs가 Cu^{2+} 와 배위결합하는 능력은 상온에서 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 용액 내에서 Zn-CPNs를 충분히 적셔서 시험하였다. 특히, 제조된 Zn-CPNs의 메탄올 현탁액 (1mg/ml) 0.75ml를 300rpm으로 교반하면서 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 메탄올 용액 0.005M 0.75ml에 한 방울씩 가하였다. 반응 혼합물은 상온에서 5분간 그대로 두었다. $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 용액 내에서 충분히 적셔진 생성물의 색은 백색에서 연한 녹색 고체로 변했고, 이는 Cu^{2+} 가 배위결합하였음을 나타낸다. 생성물 ("Cu₂Zn-CPNs"로 표시함)은 원심분리로 모으고, 메탄올과 에탄올로 수차례 씻고, 오븐에서 60℃로 건조하였다.

대조실험으로서, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (0.5ml, 0.05M) 및 2-MeIM (1.0ml, 0.05M)를 혼합하여 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 용액에 충분히 적셔서 ZIF-8을 제조하였다. 실험조건은 상기 절차와 유사하고, 다만 Zn-CPNs 대신 ZIF-8을 사용하였다. $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 용액에서 ZIF-8을 적시기 전과 후의 ZIF-8 색은 변화가 없었다.

실시예 6: 4-나이트로페놀 환원 실험

전형적인 실험에서, 0.5ml의 Cu₂Zn-CPNs 정제수 현탁액 (1mg/ml)을 정제수 (1ml), 4-나이트로페놀 (aq) (4-NP, 0.85ml, 0.2mM) 및 NaBH_4 (aq) (0.5ml, 15mM)의 혼합물에 가했다. 얻어진 혼합물은 잘 저어 석영 큐벳으로 옮겼다. 용액의 색깔은 반응이 진행될수록 점차 노란색에서 투명하게 변했다. 반응 진행은 UV/Vis 스펙트럼을 이용하여 10분 간격으로 관찰하였다. 또한, 이와 비교하기 위하여 Zn-CPNs, ZIF-8에 대하여 아세트산구리 (II) 메탄

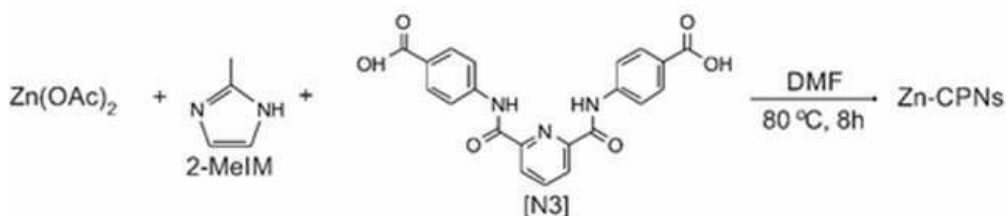
을 용액에 담그기 전과 후에 4-NP 환원반응의 촉매 활성도 시험하였다.

[0055]

[0056] 결과 1: Zn-CPNs 합성

[0057] Zn-CPNs는 [N3] 리간드의 존재하에 2-MeIM 및 Zn^{2+} 의 배위 고분자화를 통해 합성되었다. $Zn(OAc)_2$ (2당량), 2-MeIM (3당량) 및 [N3] (1당량)이 DMF 용매에서 80℃로 8시간 동안 반응하면 Zn-CPNs가 다량 합성되었다 (수율: 64%, 2-MeIM 양을 기준으로 함) (반응식 2).

[0058] <반응식 2>



[0059]

[0060] 도 1a-c는 합성된 Zn-CPNs의 SEM 및 TEM 현미경 사진이다. 이것은 정육면체 형태를 가진 평균 크기 $156 \pm 14\text{nm}$ (159개 나노결정을 측정된 결과임)의 나노결정이 균일하게 집단적으로 형성되었다는 증거이다.

[0061] 합성된 Zn-CPNs의 고도의 크기 단순분산도 (high degree of monodispersity)는 나노입자 결합에의 응용 가능성이 큼을 말해준다. Zn-CPNs의 해당 원소 맵핑 (도 1d)은 원소 Zn (적색), C (녹색), N (청색) 및 O (노란색)이 실험한 결정 전체에 균일하게 분포하는 것을 보여준다. 도 1e와 같이, 이 나노결정의 PXRD 패턴은 ZIF-8의 시뮬레이션 패턴 (CCDC 602542)과 상당히 유사하며, 이는 짐작컨대 소량의 [N3]의 결정성에 대한 무시할 만한 효과에 기인한 것으로 보인다. 77K에서 측정된 Zn-CPNs의 질소 흡착도 (도 1f)는 I형 등온선의 특징을 보여준다. 상대적 압력이 낮은 상태에서 흡착의 증가는 미세공극의 존재로 인한 것인 반면, 상대적 압력이 높은 상태에서 이력 현상은 구조상 메조공극 또는 큰 공극의 존재를 말해준다, 이것은 나노입자의 특이한 적층 결과이다. 미세공극 및 BET 특이적 표면적은 각각 약 $0.42\text{cm}^3/\text{g}$ 및 $2107\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 단일결정 X-선 회절분석으로 더 큰 결정을 성장시키려는 시도가 실패했기 때문에 비록 Zn-CPNs에서 [N3] 리간드의 위치는 측정하지 못했지만, 소량의 [N3] 리간드가 Zn^{2+} 와의 배위결합에서 2-MeIM과 경쟁하는 형상 지시 조절인자가 될 수 있을 것으로 여겨지며, 따라서 핵 형성과 나노결정의 성장에 영향을 줄 것으로 생각된다. 이뿐만 아니라, [N3]는 다른 연구에서 조절인자로 묘사된 것과 유사하게 핵의 이등방성 성장을 지시하는 facet 캡핑제로서 작용하여 정육면체 형상이 되도록 한다 (26,31,41). Zn-CPNs에서 [N3] 리간드가 소량 존재한다는 것은 DMSO- d_6 에서 용해된 나노결정의 $^1\text{H-NMR}$ 로 확인된다 (도 11). Zn-CPNs의 FTIR (Fourier-transform infrared) 스펙트럼 또한 유리 리간드 [N3]에 대하여 밴드가 1676cm^{-1} 에서 1608cm^{-1} 로 $\text{C=O}_{\text{carboxylate}}$ 스트레칭이 이동하였음을 보여준다 (도 12). 도 13은 질소 분위기에서 Zn-CPNs의 TGA (thermal gravimetric analysis) 커브를 보여준다. 150℃ 근처에서 약간의 질량 손실 (5%)이 관찰되는데, 이는 공동 및 공극 네트워크로부터 손님 (guest) 분자가 제거된 것에 해당한다. 또한, 온도 150℃부터 600℃ 범위의 완만한 선은 Zn-CPNs의 고온 안정성을 나타낸다 (42). 600℃를 넘으면, 연속적인 단계적 질량 손실이 있으며, 900℃의 높은 온도에서도 안정적인 선은 더이상 관찰되지 않는다. 이는 리간드의 분해와 이후 고온에서 탄소 또는 일산화탄소에 의한 Zn^{2+} 의 환원에서 생성되는 금속성 아연 종류 (metallic zinc species)의 증발에 기인하는 것으로 보인다 (43).

[0062] Zn-CPNs 합성에서 [N3] 리간드의 역할을 확인하기 위하여 다른 조건은 그대로 둔 채 [N3]가 없는 상태에서 시료를 제조하였다. 그 결과, 얻어진 생성물은 여전히 ZIF-8의 지배적인 결정 구조를 보존하고 있었으나 (도 14b), [N3] 존재하에서 제조된 Zn-CPNs의 정육면체 형상은 관찰되지 않았다 (도 14a). 이 생성물의 BET 표면적은 $1258\text{m}^2\text{g}^{-1}$ (도 14c)로 나타났고, 이는 Zn-CPNs의 BET 표면적 ($2107\text{m}^2\text{g}^{-1}$)보다 현저히 낮다.

[0064] 결과 2: Zn-CPNs의 크기와 모양 제어

[0065] Zn-CPNs의 크기는 사용하는 [N3] 리간드의 농도를 변화시켜 (0.025, 0.050, 0.075 및 0.100M) 제어할 수 있고, 이 농도는 $Zn^{2+} : [N3] : 2\text{-MeIM}$ 몰비 2 : x : 3 ($x = 0.5\text{-}2.0$)에 해당한다. 다른 모든 반응 조건은 바꾸지 않

았다. 낮은 [N3] 농도 (0.025M)에서는 정육면체 입자가 전혀 형성되지 않았고 (도 15); 그러나 높은 [N3] 농도에서는 (≥ 0.05 M) 균일한 정육면체 나노입자가 형성되었다 (도 2). 이것은 높은 농도의 [N3] 리간드가 Zn^{2+} 중앙에서 2-MeIM과 강하게 경쟁하기 때문인 것으로 보이며, 따라서 Zn-CPNs의 핵 형성과 결정성장 속도를 강하게 조절하여 정육면체 모양을 형성하는 것으로 보인다. 주목할 만한 것은 [N3] 리간드 농도를 다르게 함으로써 생성된 나노큐브가 평균 입자 크기 $163 \pm 9nm$ (0.05M에서) 내지 $1250 \pm 93nm$ (0.1M에서)로서 고도의 단순분산도를 보인다는 점인데 (도 2), 이는 이 입자들이 배위 고분자 입자 결합에 바람직하게 응용될 수 있음을 말해준다.

[0066] 본 발명자들은 또한 다양한 공용매 (즉, DMSO, 아세트나이트릴, 에탄올, 메탄올 및 물)를 가하여 Zn-CPNs의 크기를 제어할 수 있었다. DMF 내에서 합성된 Zn-CPNs의 평균 크기 (156nm)는 공용매 존재하에 합성된 입자의 평균 크기 (156 내지 892nm)에 비해 현저히 작았다 (도 3 및 표 1). La Mer 등에 따라 용액 내에서 나노결정을 형성하는 방법은 단일분산 콜로이드의 합성이 일시적으로 분리된 핵 형성 이후 이 핵의 성장을 늦추도록 제어하는 것이 필요함을 말해준다 (44). 본 발명자들은 용액의 극성과 반응물의 용해도에 영향을 미치는 다른 용매를 가하는 것이 DMSO, 아세트나이트릴, 에탄올, 정제수 및 메탄올 순서대로 핵 형성 속도를 늦춤을 밝혔다. 궁극적으로, 이 결과 좀 더 큰 결정이 형성되었다. 구별되는 Zn-CPNs의 IR 스펙트럼, 77K에서 질소 흡수 및 공극 크기 분포를 비롯한 구조적 변수들은 각각 표 1 및 도 16 내지 도 18에 나타내었다.

[0067] 표 1은 용매를 다양하게 혼합하였을 경우의 Zn-CPNs 구조 파라미터이다.

표 1

	혼합 용매	결정 크기 (nm)	S_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	평균 공극 직경 (nm)	총 공극 부피 ($cm^3 g^{-1}$)	$d_{p,peak}(MP)$ (nm)
a	DMF	156 ± 14 (159 입자)	2107	2.25	1.19	0.7
b	DMF + DMSO	207 ± 18 (146 입자)	1511	2.80	1.06	0.7
c	DMF + 아세트나이트릴	394 ± 83 (403 입자)	1632	1.94	0.79	0.8
d	DMF + 에탄올	472 ± 40 (212 입자)	2290	1.72	0.98	0.7
e	DMF + 정제수	781 ± 61 (159 입자)	1258	1.64	0.52	0.7
f	DMF + 메탄올	892 ± 61 (120 입자)	440	1.78	0.20	0.6

[0070] 결과 3: 역학적 연구

[0071] 정육면체 나노결정이 어떻게 생성되는지를 알아보기 위하여 반응시간별로 재료를 촬영했다. 도 4는 반응 시간을 각각 5분, 15분, 1시간, 2시간, 8시간 및 24시간으로 하여 Zn-CPNs의 시간별 SEM 사진을 보여준다.

[0072] 구간 시료의 시간별 SEM 사진은 시작 단계 (5분)에서 생성된 입자들이 평균 크기 $454 \pm 168nm$ (114개의 나노결정을 측정한 결과임)의 구형임을 보여준다 (도 4b). 반응 15분 후, 구형 입자가 형성되는 것과 함께 정육면체 나노입자 ($117 \pm 10nm$)가 형성되기 시작했음을 볼 수 있다 (도 4c). 반응이 진행됨에 따라, 나노큐브의 수는 도 4d 및 4e와 같이 현저히 증가하였고, 두 시간 후에는 평균 크기가 $117 \pm 11nm$ 에서 $122 \pm 14nm$ 로 약간 커졌다. 그러나 긴 정제시간 (≥ 8 h)에서는 정육면체 형태를 가진 나노입자가 매우 균일하게 관찰되었다 (도 4f와 4g). 반응시간 8시간에서는 평균 크기 $156 \pm 14nm$ 의 단일분산성 Zn-CPNs를 얻었는데, 이것을 이후의 실험에 이용하였다.

[0073] 시간 분해 SEM에 기반하여 본 발명자들은 Zn^{2+} 와 [N3] 간의 강한 배위반응에 의한 빠른 반응 동역학 때문에 초기 단계에서는 비교적 큰 구형 입자들이 빠르게 형성된 것으로 추측된다. 그러나 반응이 진행됨에 따라 중간물질의 고상-액상 경계면에서 재분해와 재생장이 지속적으로 그리고 서서히 일어나 열역학적으로 좀 더 안정한 단계에 이르게 된다 (45). 비록 Zn-CPNs의 이러한 형성 경로가 종래의 ZIF-8 연구와는 다르지만 (46-49), 금속 나노입자에 대한 유사한 기작이 보고되어 있다 (50).

[0075] **결과 4: Zn-CPNs의 후변형; [N3]에 대한 구리 배위결합**

[0076] Zn-CPNs의 금속이온 교환 가능성을 평가하기 위하여 위에서 제조한 Zn-CPNs의 메탄올 용액을 한 방울씩 0.005M의 $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ 메탄올 용액에 가하여 Zn-CPNs : Cu^{2+} 의 몰비가 1:1이 되도록 하였다. Cu 배위결합은 온화한 반응조건으로 (예컨대 가열 또는 교반 없이, 그리고 짧은 반응시간 내에) 일어날 수 있다. 디지털 사진 (도 5a)은 생성물 ($\text{Cu}_2\text{Zn-CPNs}$)의 색깔이 5분 내에 아세트산구리 (II)의 배위결합 이후 백색에서 녹색으로 변했음을 보여준다. 반면, 종래 보고된 방법 (3)에 따라 합성한 ZIF-8 참고 시료는 동일한 조건하에서 여전히 원래의 백색을 유지하였다 (도 20). 이를 기초로 본 발명자들은 Zn-CPNs 상에 Cu (II) 이온의 표면개질이 [N3]로 Cu 이온을 용이하게 배위결합하는 것에 의해 좀 더 쉽게 이루어질 것으로 예상하였다 (38,51). $\text{Cu}_2\text{Zn-CPNs}$ 내 Cu^{2+} 함량은 유도 커플 플라즈마 원자 방출 분광분석법 (inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy analysis)으로 측정한 결과 1.120wt%였다. Cu (II)의 배위결합 전·후의 Zn-CPNs PXRD 패턴은 동일하였는데, 이는 Zn-CPNs 구조가 Cu (II) 이온 배위결합 후에도 그대로 남아있음을 의미하는 것이다 (도 5c). $\text{Cu}_2\text{Zn-CPNs}$ 의 TEM 사진 (도 5b)은 그 형태와 평균 입자크기가 반응 후에도 대부분 보존되었음을 나타낸다. 구리 (II) 이온의 장식으로 $\text{Cu}_2\text{Zn-CPNs}$ 의 BET 특이적 표면적 ($1459\text{m}^2\text{g}^{-1}$)은 Zn-CPNs ($2107\text{m}^2\text{g}^{-1}$)보다 감소하고 공극 크기 분포가 약간 넓어졌다 (도 5d). 제어된 실험 시료와 $\text{Cu}_2\text{Zn-CPNs}$ 에 대한 다른 특성은 SEM, PXRD, IR, 77K에서 측정한 질소 흡착실험 및 공극 크기 분포에 의해 규명되었고, 도 21 내지 도 25 및 표 3에 나타내었다.

[0078] **결과 5: $\text{Cu}_2\text{Zn-CPNs}$ 를 이용한 4-나이트로페놀 환원 반응**

[0079] NaBH_4 에 의하여 4-나이트로페놀 (4-NP)이 4-아미노페놀 (4-AP)로 환원하는 반응은 열역학적으로 가능하지만 촉매 없이는 동력학적으로 제한되는 반응이다. 본 발명자들은 Zn-CPNs, ZIF-8 및 이들의 배위결합 생성물의 촉매 활성을 평가하기 위하여 4-NP 환원반응을 수행하였다. 반응 과정은 촉매를 가한 직후부터 UV-vis 분광기를 이용하여 5분 간격으로 모니터링하였다. 수용성 4-NP 용액의 특징적인 흡광 피크는 NaBH_4 를 가한 직후 400nm에서 관찰된다. 촉매 존재하에 반응이 진행됨에 따라 400nm에서 흡광도는 점차 감소하고, 동시에 295nm의 4-AP 흡광피크는 증가한다. 촉매로서 Zn-CPNs, ZIF-8 및 이들의 배위결합 산물 존재하에서 4-NP 환원반응 진행은 도 6에 나타내었다. 반응시간에 대한 4-NP 전환 UV-Vis 스펙트럼은 합성된 촉매들의 촉매 활성을 비교할 수 있게 해준다. 얻은 결과를 분석한 결과, $\text{Cu}_2\text{Zn-CPNs}$ 에 의한 4-NP 환원반응만이 60분 이후 완전히 완료되었으며 (도 6b), 반면 Zn-CPNs, ZIF-8은 아세트산구리 (II) 용액에 적시기 전과 후 모두 촉매 활성을 나타내지 않았는데, 이는 UV-Vis 스펙트럼 강도가 한 시간 이후 약간만 감소했기 때문이다 (도 6c, d).

[0080] 4-NP 환원 반응으로 증명된, Zn-CPNs 구조에서 [N3]의 존재가 구리 (II) 이온의 배위결합을 돕는 것을 좀 더 확인하기 위하여, 최대 1시간의 보유시간 동안 아세트산구리 (II) 용액에 적신 ZIF-8을 촉매로 이용하였다 (도 26). 동일한 반응시간 이후 4-NP의 신호에는 현저한 변화가 없었다.

[0082] **결론**

[0083] 본 발명자들은 [N3]를 효과적인 형태 지시 조절인자로 이용하여 Zn 기반 배위 고분자 나노큐브 (Zn-CPNs)를 성공적으로 합성했다. Zn-CPNs의 크기도 제어되었는데, 평균 크기가 $156 \pm 14\text{nm}$ 였다. 또한, [N3] 리간드는 수많은 금속결합부위를 제공하여 후변형으로 구리이온이 배위결합할 수 있도록 하여 온화한 조건에서 구리-변형 Zn-CPNs ($\text{Cu}_2\text{Zn-CPNs}$)를 생성할 수 있었다. $\text{Cu}_2\text{Zn-CPNs}$ 는 4-나이트로페놀 환원 반응에서 좋은 촉매활성을 보여주었다. 이것은 삼차원 자기조립소재의 개발에 있어서 유망한 기반으로 기대되는, 잘 형성된 배위 고분자 나노큐브에 대한 금속 후변형의 대안을 제시한다.

[0084] 표 2는 [N3] 리간드의 구조를 정제한 결정학적 데이터이다.

표 2

[0085]

Empirical formula	$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_7$
Formula weight	476.44
Temperature/K	100
Crystal system	triclinic
Space group	P-1
a/Å	5.1480(10)
b/Å	10.693(2)

c/Å	23.083(5)
α/°	95.59(3)
β/°	92.20(3)
γ/°	102.61(3)
Volume/Å ³	1231.8(4)
Z	2
ρ _{calc} /cm ³	1.285
μ/mm ⁻¹	0.094
F(000)	496.0
Crystal size/mm ³	0.153 x 0.137 x 0.123
Radiation	synchrotron (λ = 0.700)
2θ range for data collection/°	3.498 to 55.992
Index ranges	-6 ≤ h ≤ 6, -14 ≤ k ≤ 14, -30 ≤ l ≤ 30
Reflections collected	9595
Independent reflections	5291 [R _{int} = 0.0162, R _{sigma} = 0.0310]
Data/restraints/parameters	5291/0/318
Goodness-of-fit on F ²	1.062
Final R indexes [I ≥ 2σ (I)]	R ₁ = 0.0613, wR ₂ = 0.1837
Final R indexes [all data]	R ₁ = 0.0691, wR ₂ = 0.1908
Largest diff. peak/hole / e Å ⁻³	1.00/-0.41

[0087] 표 3은 (a) Zn-CPNs, (b) Cu₂Zn-CPNs, (c) ZIF-8, (d) Cu (II) 용액으로 처리된 ZIF-8의 비표면적 측정과 공극 직경, 크기에 대한 도표이다.

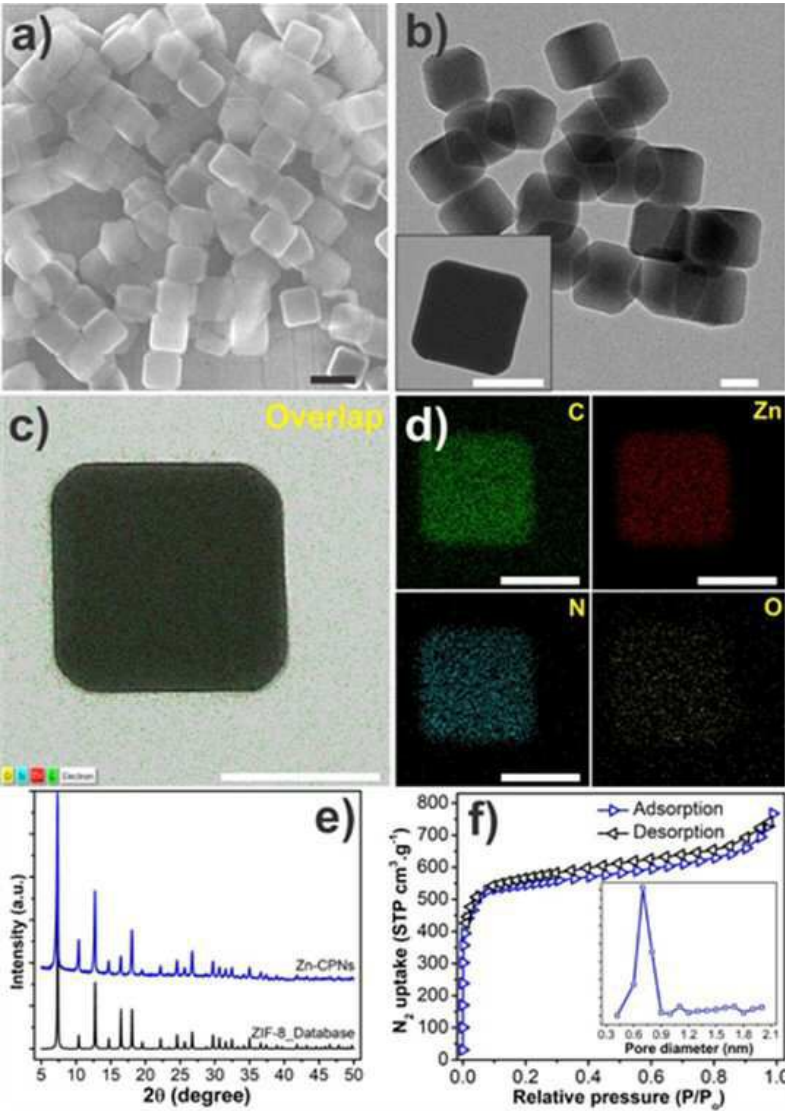
표 3

[0088]

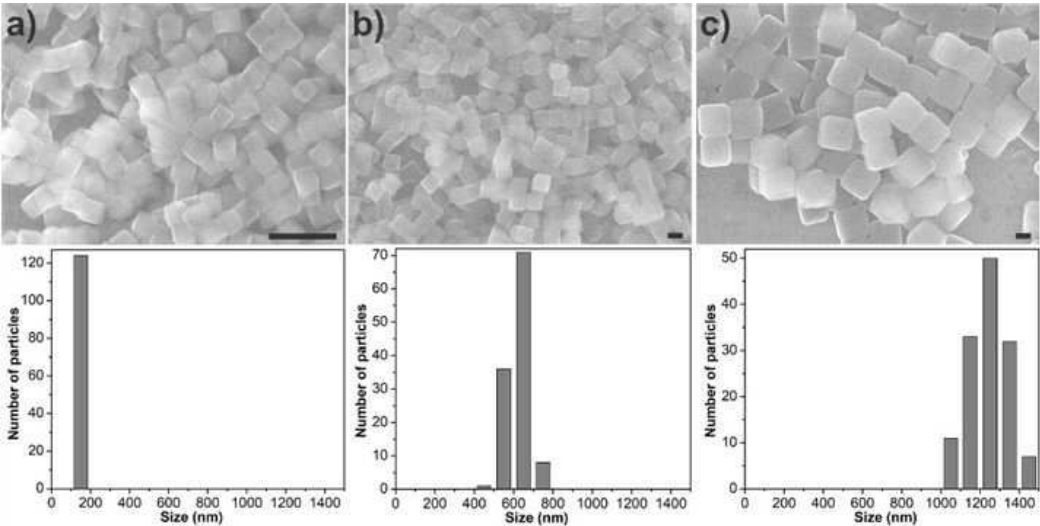
Entry	S _{BET} (m ² g ⁻¹)	Mean pore diameter (nm)	Total pore volume (cm ³ g ⁻¹)	d _{p, peak} (MP) (nm)
a	2107	2.25	1.19	0.7
b	1459	2.69	0.98	0.7
c	1711	1.52	0.65	0.7
d	1806	1.63	0.73	0.7

도면

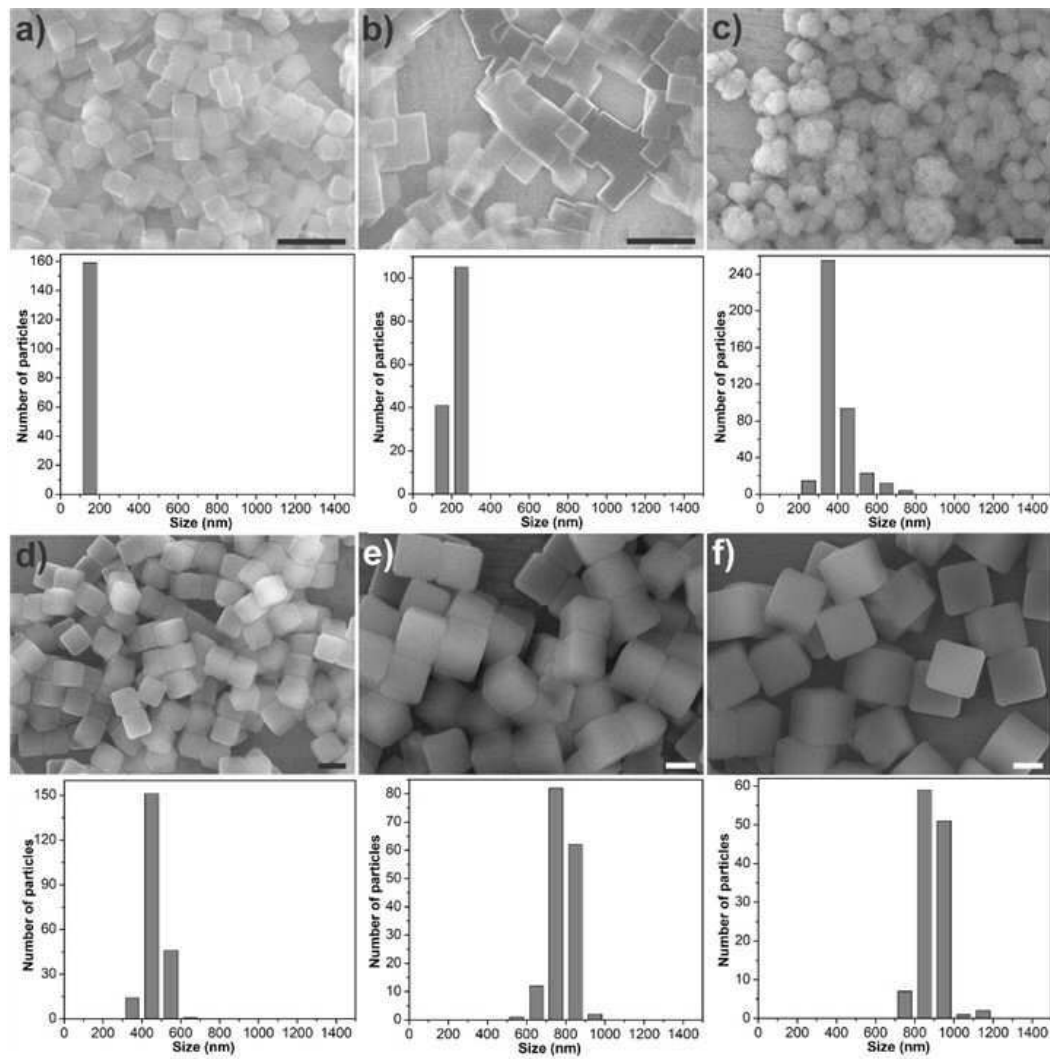
도면1



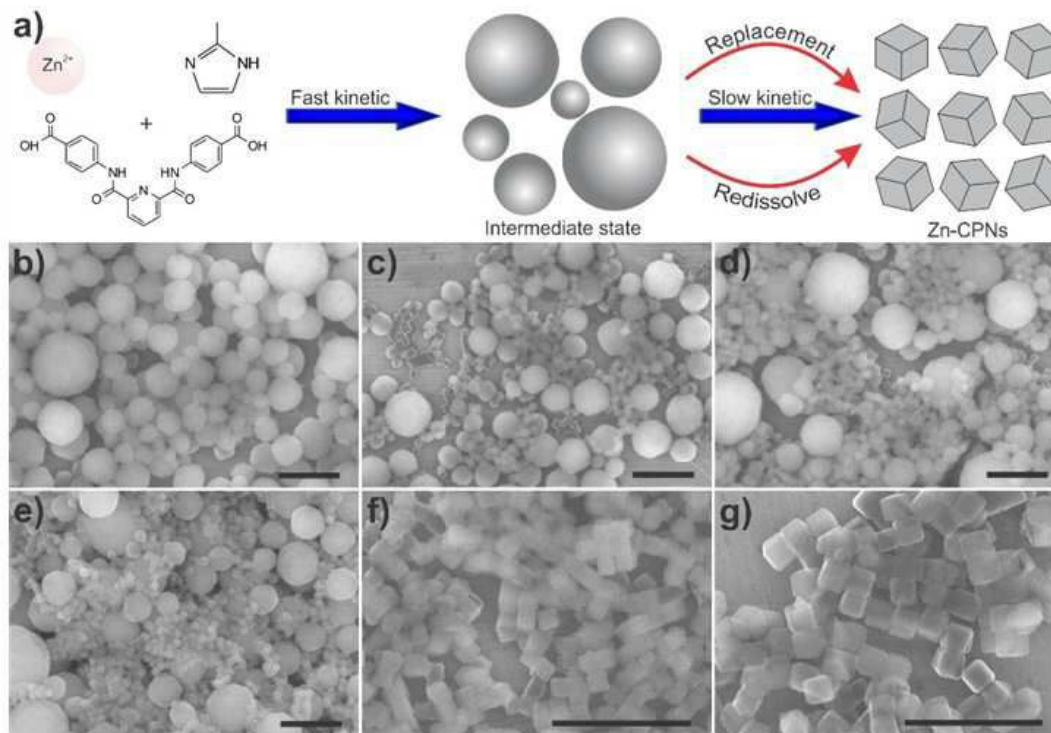
도면2



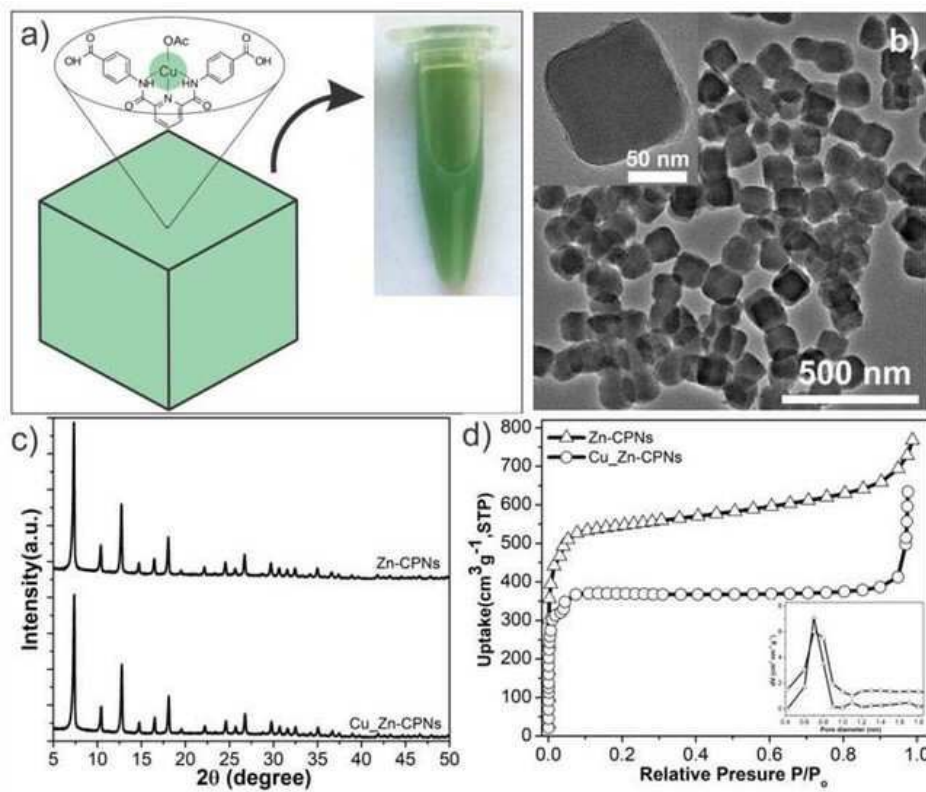
도면3



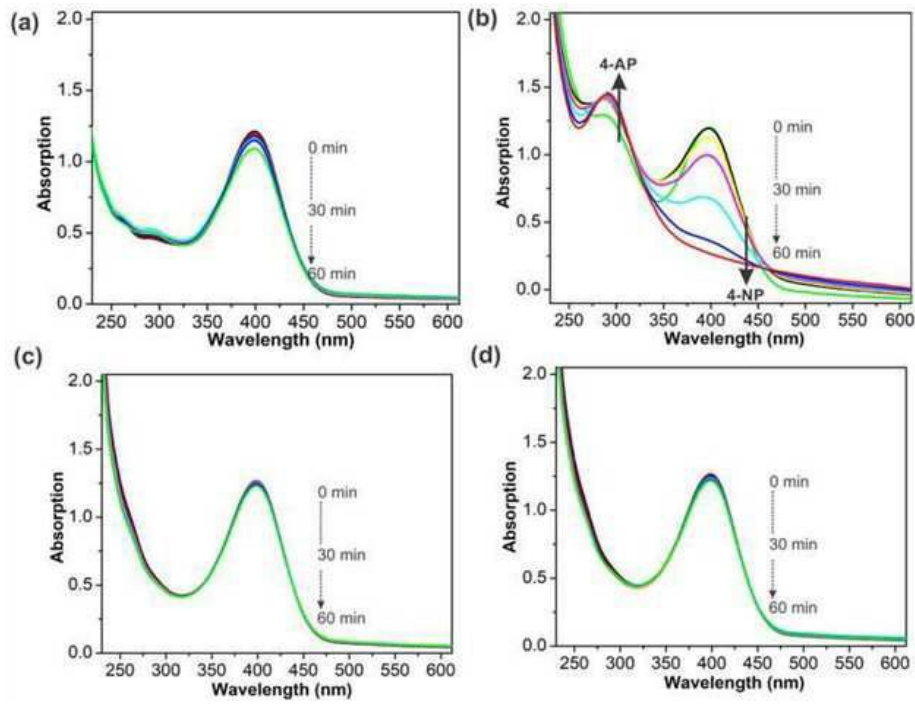
도면4



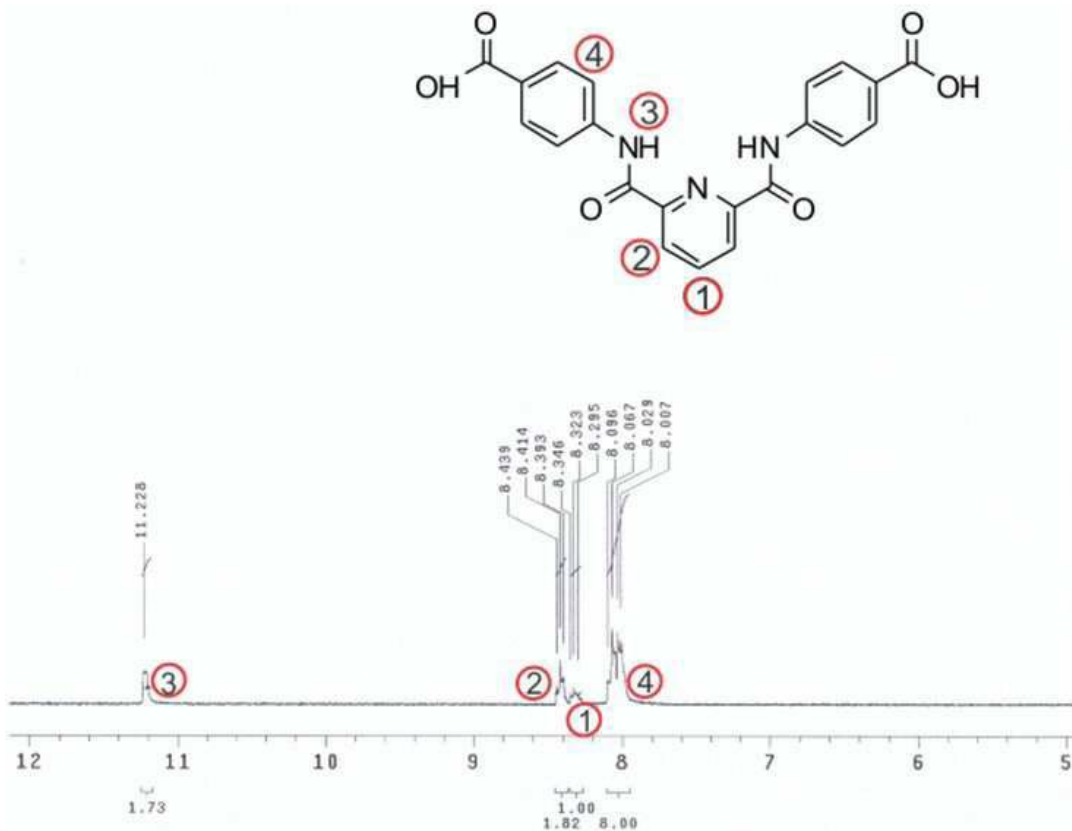
도면5



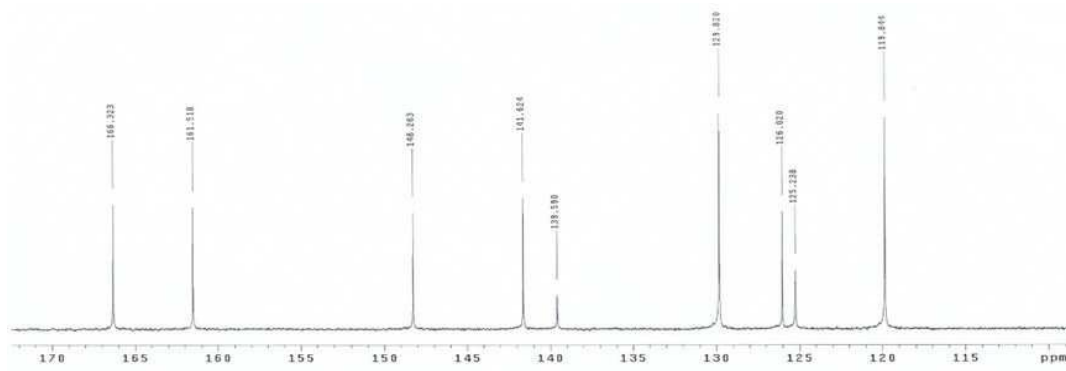
도면6



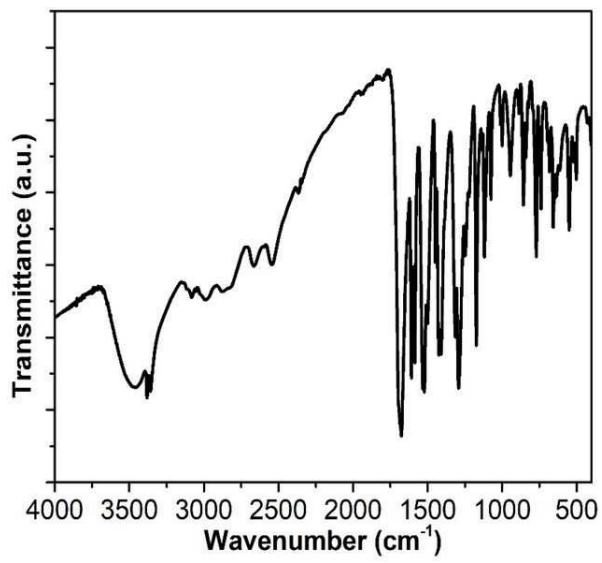
도면7



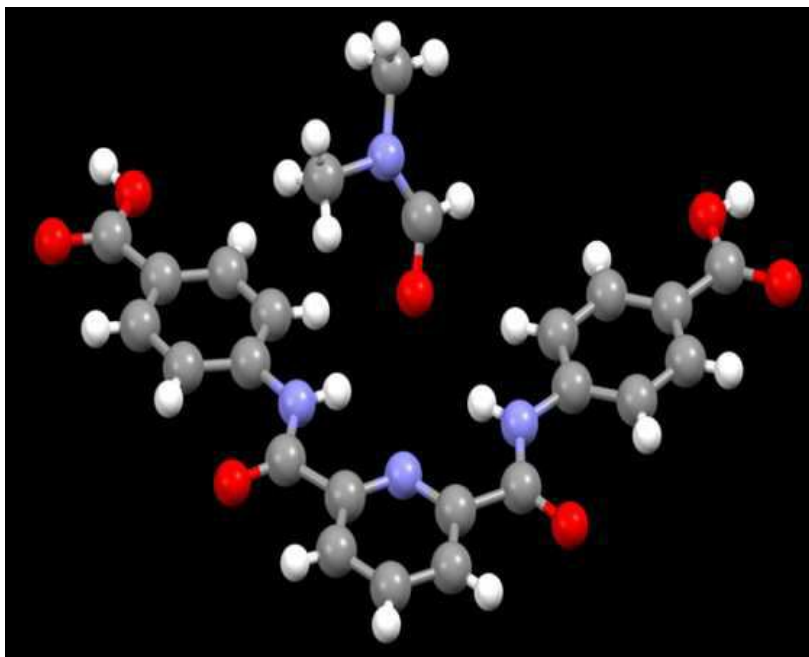
도면8



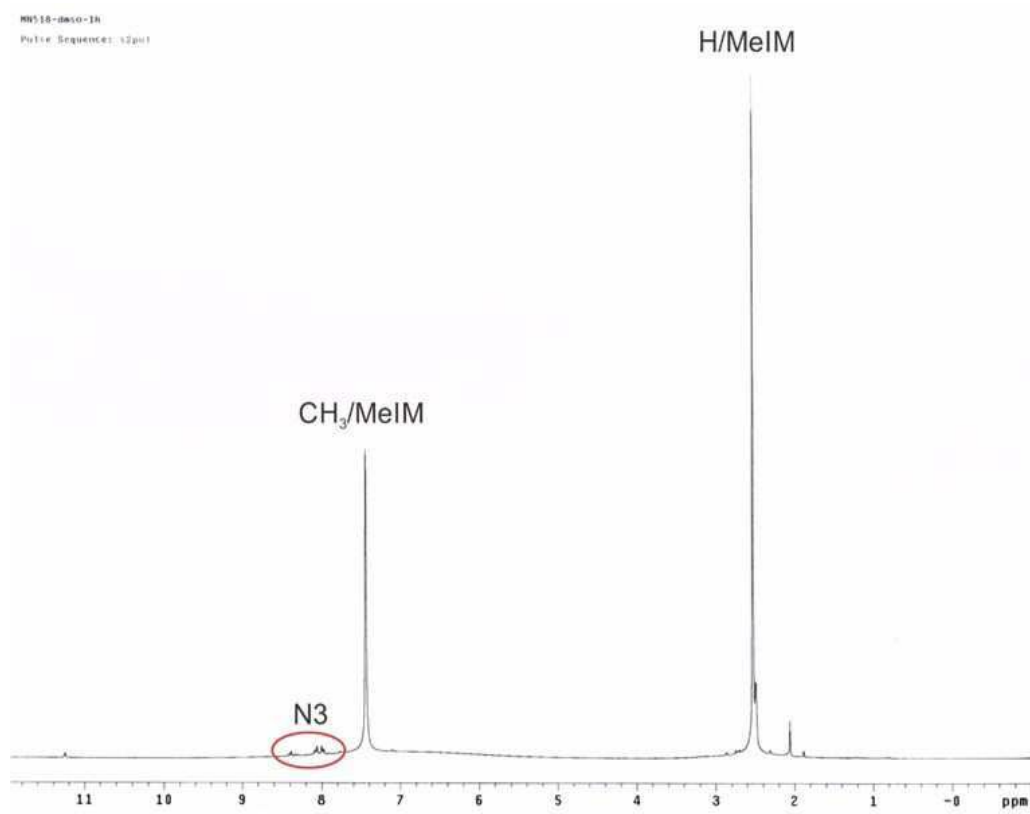
도면9



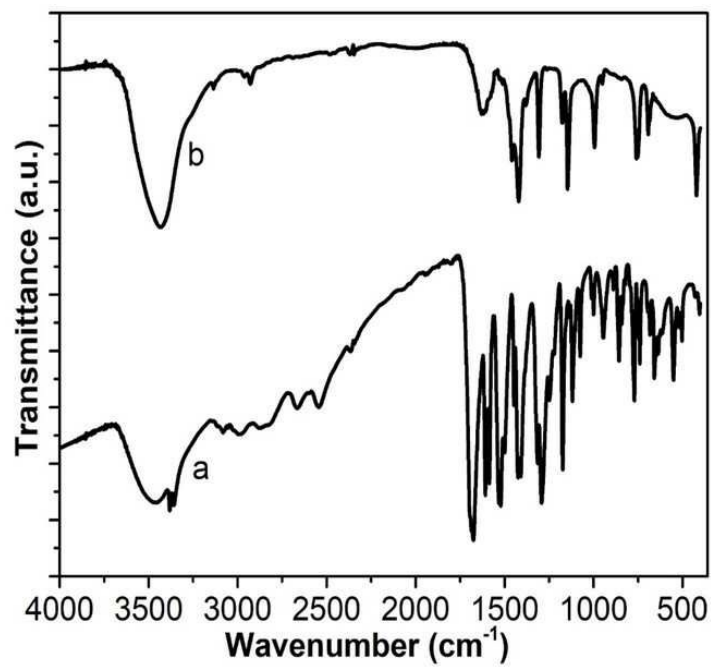
도면10



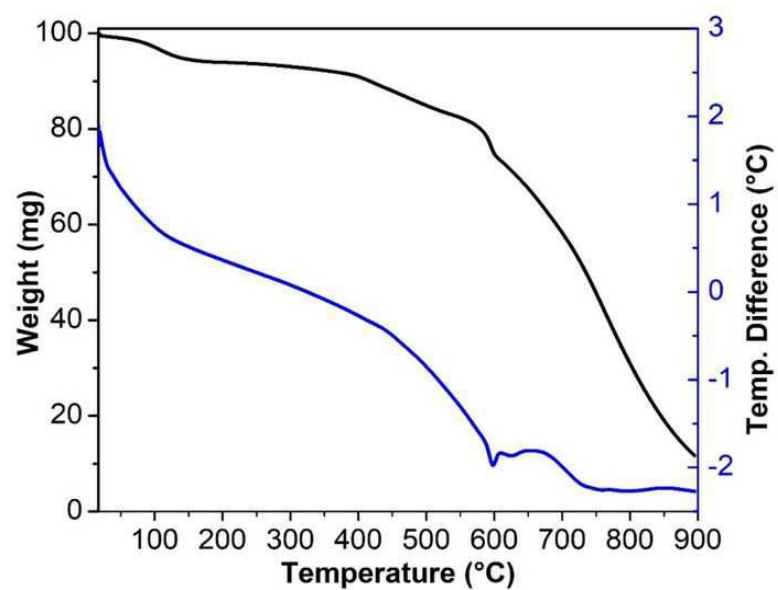
도면11



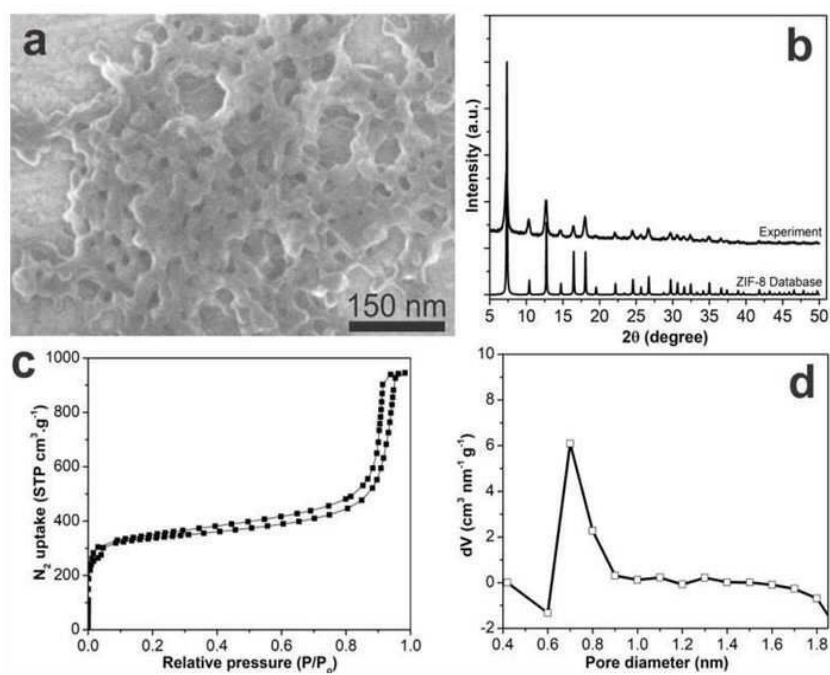
도면12



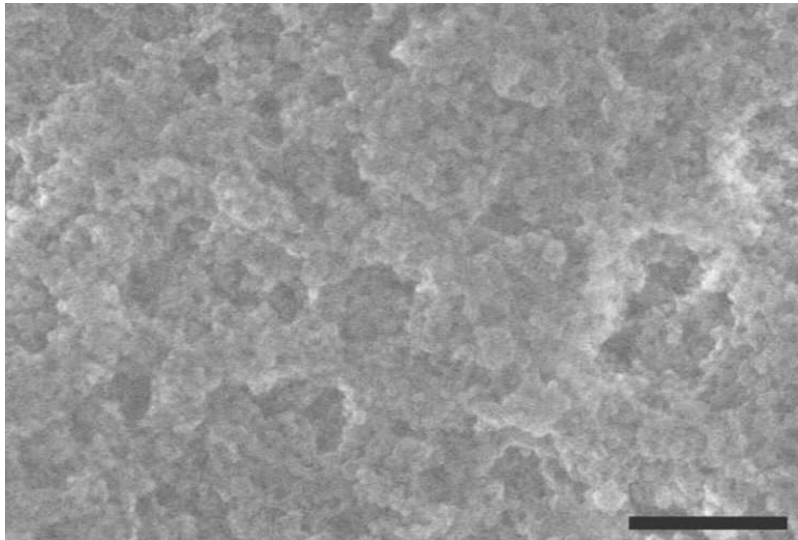
도면13



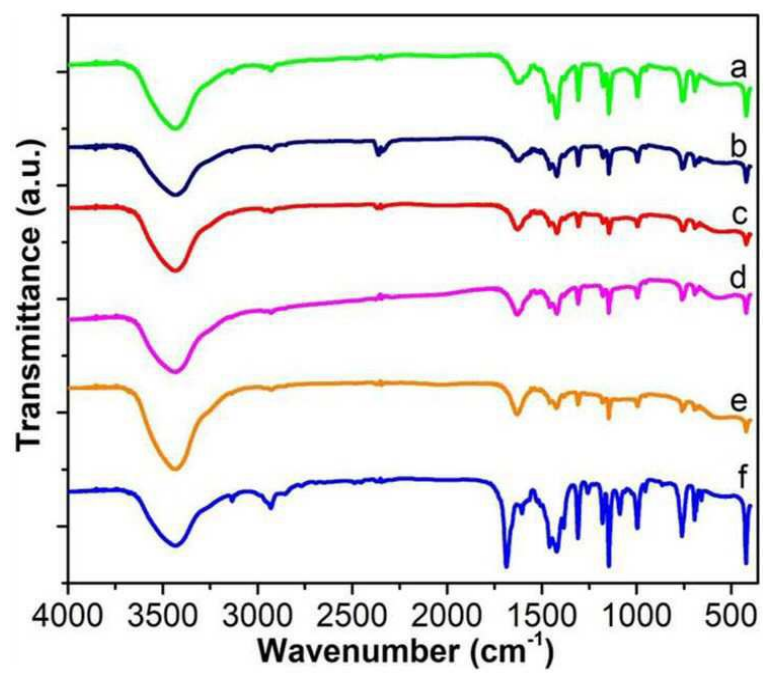
도면14



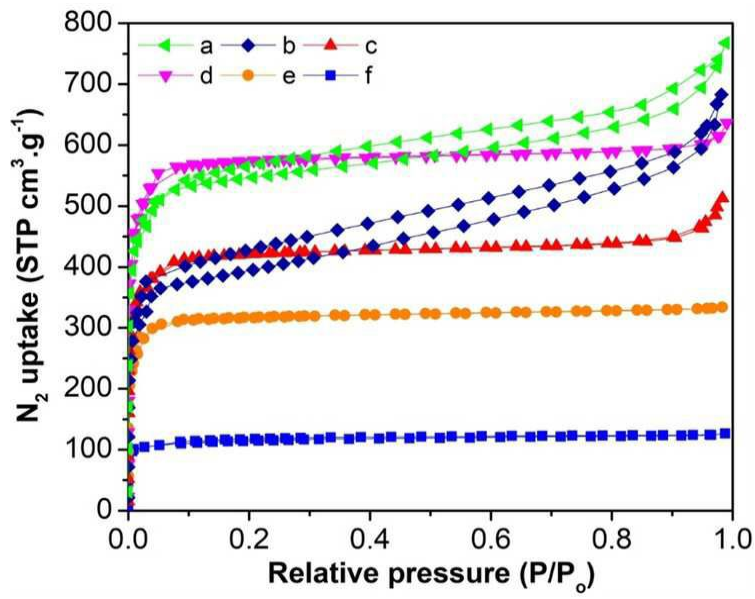
도면15



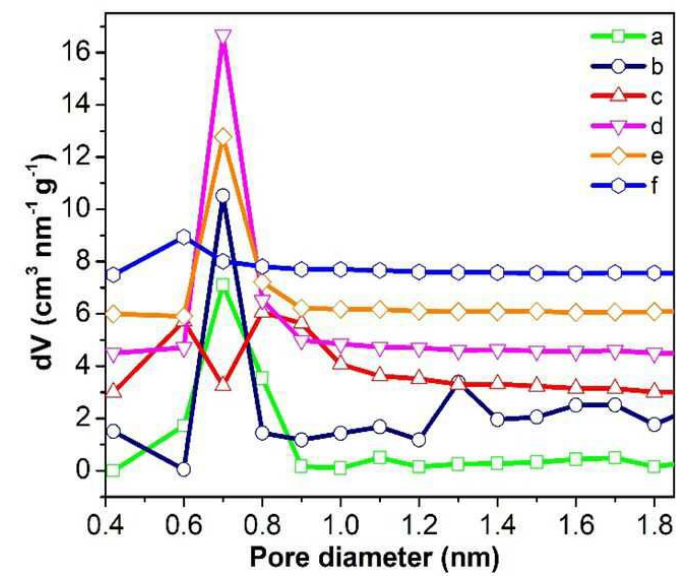
도면16



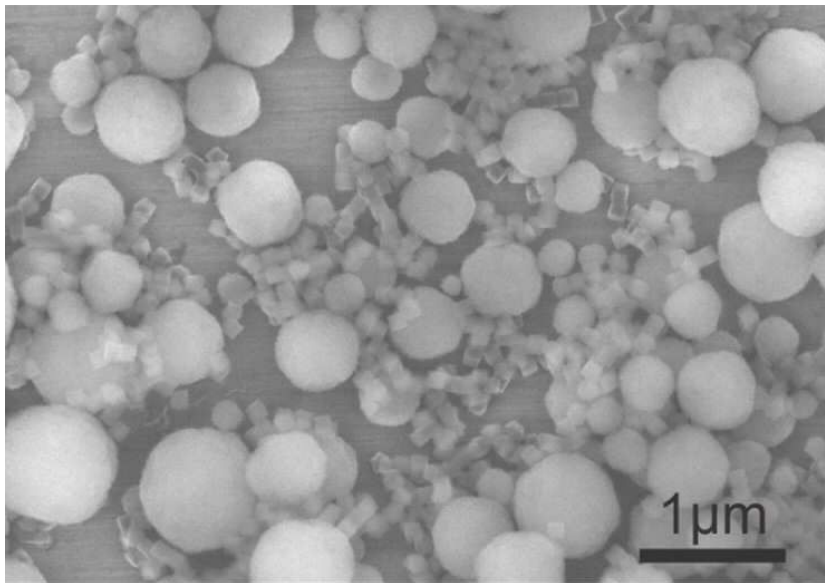
도면17



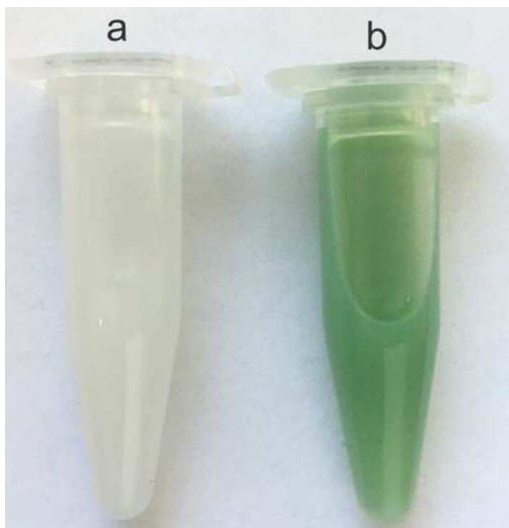
도면18



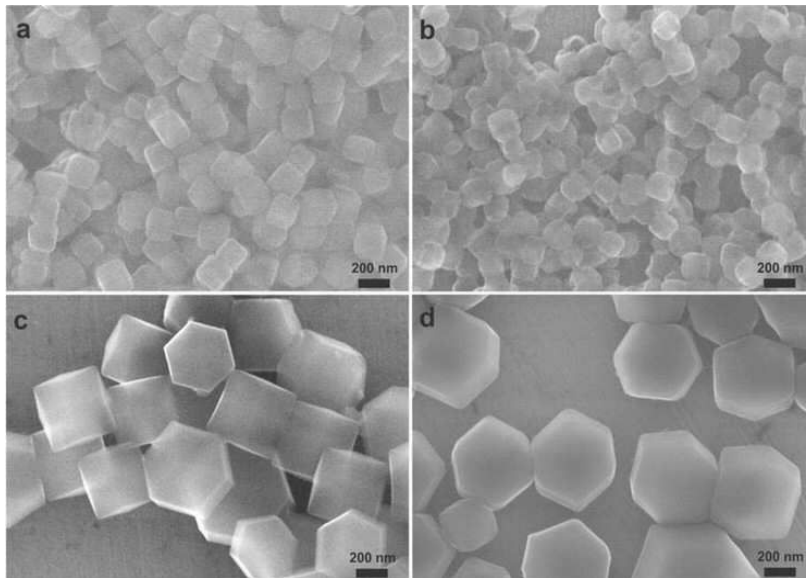
도면19



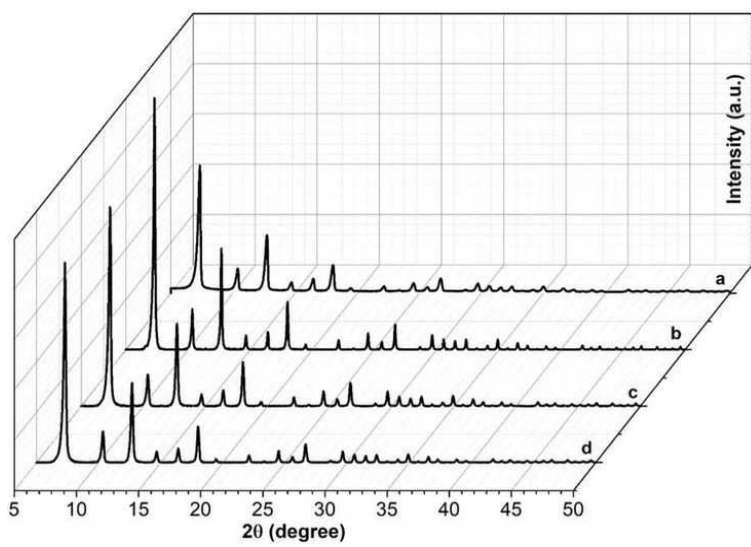
도면20



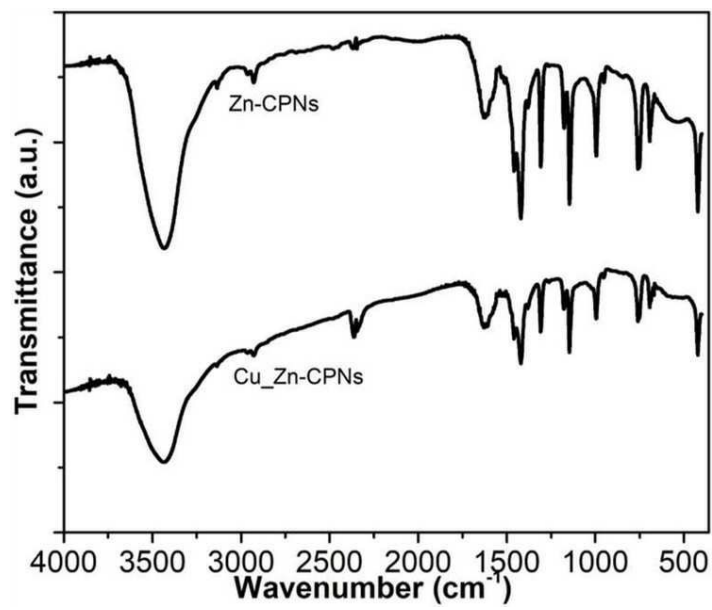
도면21



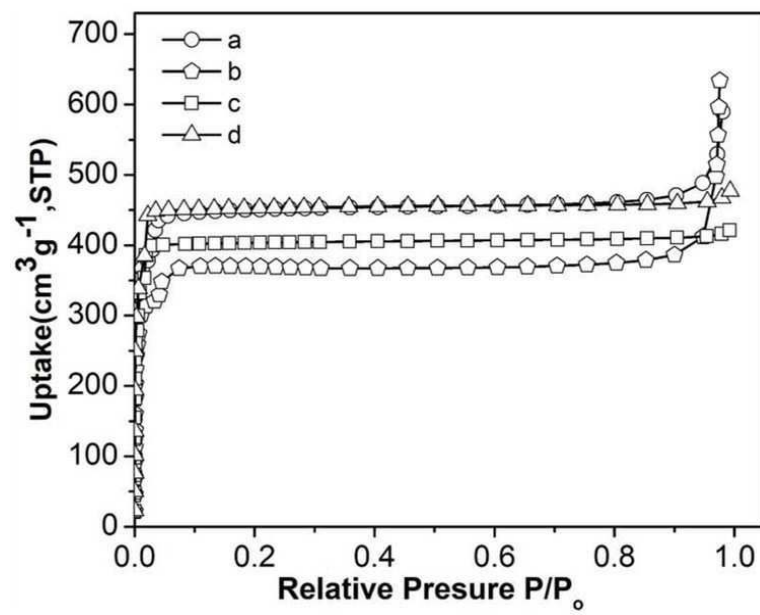
도면22



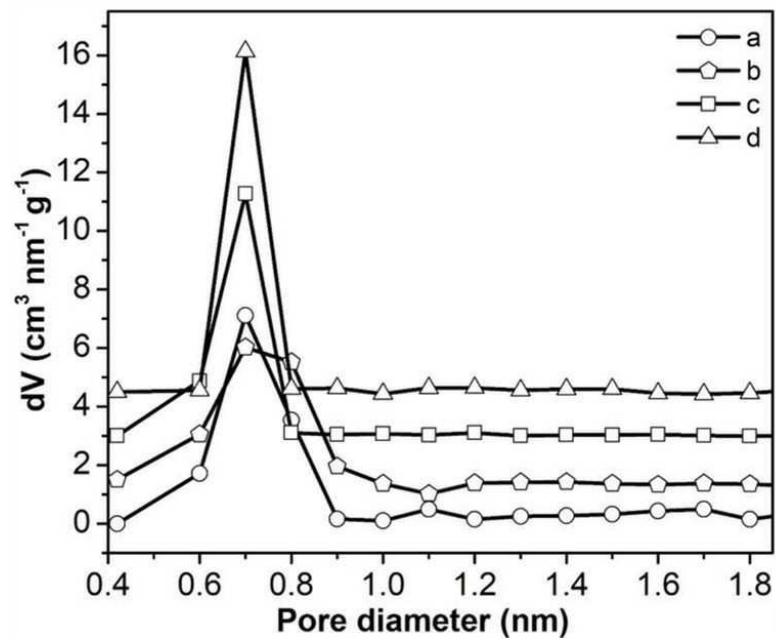
도면23



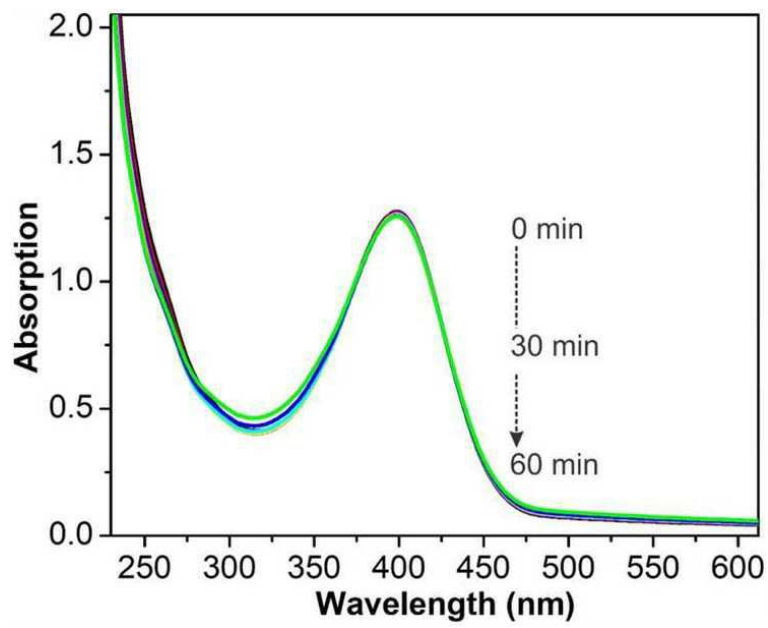
도면24



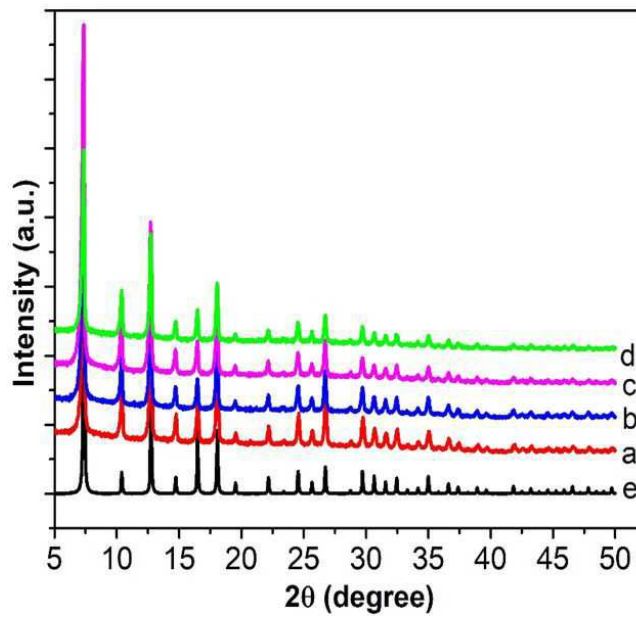
도면25



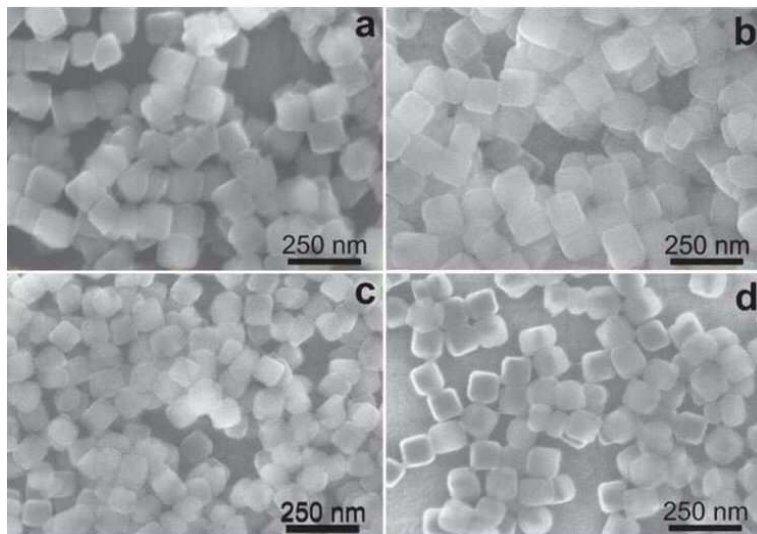
도면26



도면27



도면28



도면29

