	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0135882 (43) 공개일자 2013년12월11일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07F 5/06 (2006.01) C07F 3/06 (2006.01) C07F 3/04 (2006.01) C07F 3/02 (2006.01)		(71) 출원인 바스프 에스이 독일 테-67056 루트빅샤펜
(21) 출원번호 10-2013-7017489		(72) 발명자 갯 마누엘라 독일 68723 슈베트진겐 안토니스스트라쎄 5
(22) 출원일자(국제) 2011년12월05일 심사청구일자 없음		웨버 안드레아 독일 67133 맥스도르프 두이스베르그스트라쎄 1디 (뒷면에 계속)
(85) 번역문제출일자 2013년07월04일		(74) 대리인 제일특허법인
(86) 국제출원번호 PCT/IB2011/055446		
(87) 국제공개번호 WO 2012/077030 국제공개일자 2012년06월14일		
(30) 우선권주장 10193902.3 2010년12월07일 유럽특허청(EPO)(EP)		

전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 다공성 금속 유기 골격물질에 의한 지지체 표면의 코팅 방법

(57) 요약

하나 이상의 금속 이온에 배위결합된 하나 이상의 두자리 이상 리간드 유기 화합물을 포함하는 다공성 금속 유기 골격물질에 의해 지지체의 표면의 적어도 일부를 코팅하는 방법을 제공한다. 상기 방법은 (a) 상기 지지체 표면의 하나 이상의 부분을 상기 하나 이상의 금속 이온을 포함하는 제 1 용액으로 분무하고; (b) 상기 지지체 표면의 상기 하나 이상의 부분을 상기 하나 이상의 두자리 이상 리간드 유기 화합물을 포함하는 제 2 용액으로 분무하는 단계들을 포함하며, 여기에서 단계 (b)를 단계 (a) 전에, 상기 단계 후에, 또는 상기 단계와 동시에 수행하여 다공성 금속 유기 골격물질의 층을 형성시킨다.

(72) 발명자

코스터 밀란

독일 67063 루드비히스텐 라거하우스스트라쎄 67

필러 올리히

독일 67435 노이슈타트 암 스텝켄 14아

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 금속 이온에 배위결합된 하나 이상의 두자리 이상 리간드 유기 화합물을 포함하는 다공성 금속 유기 골격물질에 의해 지지체의 표면의 적어도 일부를 코팅하는 방법으로,

- (a) 상기 지지체 표면의 하나 이상의 부분을 상기 하나 이상의 금속 이온을 포함하는 제 1 용액으로 분무하고;
- (b) 상기 지지체 표면의 하나 이상의 부분을 상기 하나 이상의 두자리 이상 리간드 유기 화합물을 포함하는 제 2 용액으로 분무하는

단계들을 포함하며, 단계 (b)를 단계 (a) 전에, 단계 (a) 후에, 또는 단계 (a)와 동시에 수행하여 다공성 금속 유기 골격물질의 층을 형성시키는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,
층을 건조시키는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,
층을 150 °C 이상에서 건조시키는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,
제 1 용액, 제 2 용액, 또는 상기 두 용액 모두에 의한 분무를 분무 드럼에서 수행하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,
제 1 용액, 제 2 용액, 또는 상기 두 용액 모두가 실온인 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,
제 1 용액, 제 2 용액, 또는 상기 두 용액 모두가 수성 용액인 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,
지지체 표면이 다공성 또는 발포성 표면인 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,
하나 이상의 금속 이온을 Mg, Ca, Al 및 Zn으로 이루어진 금속의 군으로부터 선택하는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,
하나 이상의 두자리 이상 리간드 유기 화합물이 다이카복실산, 트라이카복실산 또는 테트라카복실산으로부터 유도되는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

다공성 금속 유기 골격물질의 층이 0.1 g/m^2 내지 100 g/m^2 범위의 질량을 갖는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 다공성 금속 유기 골격물질("MOF")에 의해 지지체 표면의 적어도 일부를 코팅하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 금속 유기 골격물질에 의한 코팅 방법들은 종래 기술에서 개시되었다.
- [0003] WO2009/056184 A1은 예를 들어 부직포와 같은 물질 상에 금속 유기 골격물질을 포함하는 현탁액을 분무함을 개시한다.
- [0004] DE 10 2006 031 311 A1은 접착 결합 또는 또 다른 고착 방법에 의해 지지체 물질에 금속 유기 골격물질과 같은 흡착성 물질을 적용함을 제안한다.
- [0005] 자기 조립 단층에 의한 금 표면에 대한 결합에 의해 MOF 층을 형성시키는 것이 문헌[S. Hermes et al., J. Am. Chem. Soc. 127(2005), 13744-13745](또한 문헌[S. Hermes et al. Chem. Mater. 19(2007), 2168-2173]; [D. Zacher et al., J. Mater. Chem. 17(2007), 2785-2792]; [O. Shekhah et al., J. Am. Chem. Soc. 129(2007), 15118-15119]; [A. Schroedel et al., Angew. Chem. Int. Ed. 49(2010), 7225-7228])에 개시되어 있다.
- [0006] 실리콘 지지체 상의 MOF 단층은 문헌[G. Lu, J. Am. Chem. Soc. 132(2010), 7832-7833]에 의해 개시된다.
- [0007] 폴리아크릴로나이트릴 지지체 상의 MOF 층은 문헌[A. Centrone et al., J. Am. Chem. Soc. 132(2010), 15687-15691]에 의해 개시된다.
- [0008] 구리 멤브레인 상의 구리-벤젠트라이카복실레이트 MOF는 문헌[H. Guo et al., J. Am. Chem. Soc. 131(2009), 1646-1647]에 의해 개시된다.
- [0009] 침지 및 결정 성장에 의한 알루미늄 지지체 상의 MOF 층의 생성은 문헌[Y.-S. Li et al., Angew. Chem. Int. Ed. 49(2010), 548-551]에 의해 개시된다. 유사한 주제가 문헌[J. Gascon et al., Microporous and Mesoporous Materials 113(2008), 132-138] 및 [A. Demessence et al., Chem. Commun. 2009, 7149-7151] 및 [P. Kusgen et al., Advanced Engineering Materials 11(2009), 93-95]에 의해 개시된다.
- [0010] MOF 필름의 전착은 문헌[A. Domenech et al., Electrochemistry Communications 8(2006), 1830-1934]에 의해 개시된다.
- [0011] MOF 층들은 마찬가지로 모세관 코팅에 사용되었다(문헌[N. Chang et al., J. Am. Chem. Soc. 132(2010), 13645-13647]).

발명의 내용

- [0012] 종래 기술로부터 공지된 다공성 금속 유기 골격물질에 의한 지지체 표면의 코팅 방법에도 불구하고, 개선된 방법들이 필요하다.
- [0013] 본 발명의 목적은 개선된 방법을 제공하는 것이다.
- [0014] 상기 목적은 하나 이상의 금속 이온에 배위결합된 하나 이상의 두자리 이상 리간드 유기 화합물을 포함하는 다공성 금속 유기 골격물질에 의해 지지체의 표면의 적어도 일부를 코팅하는 방법에 의해 성취되며, 상기 방법은
- [0015] (a) 상기 지지체 표면의 하나 이상의 부분을 상기 하나 이상의 금속 이온을 포함하는 제 1 용액으로 분무하고;
- [0016] (b) 상기 지지체 표면의 상기 하나 이상의 부분을 상기 하나 이상의 두자리 이상 리간드 유기 화합물을 포함하는 제 2 용액으로 분무하는
- [0017] 단계들을 포함하며, 여기에서 단계 (b)를 단계 (a) 전에, 상기 단계 후에, 또는 상기 단계와 동시에 수행하여 다공성 금속 유기 골격물질의 층을 형성시킨다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 상기 제 1 및 제 2 용액의 분무는 상기 지지체 표면에 층 형태로 상기 금속 유기 골격물질의 자발적인 형성을 생성시키는 것으로 밝혀졌다. 여기에서, 균질한 층을 수득할 수 있는 것이 특히 유리하다. 분무는 침지 공정보다 생산 공정을 더 빠르게 수행할 수 있게 한다. 상기 접착이 증가될 수 있으며, 따라서 결합체를 함께 분배할 수도 있다.
- [0019] 단계 (a)를 단계 (b) 전에 수행할 수 있다. 단계 (a)를 또한 단계 (b) 후에 수행할 수 있다. 단계 (a) 및 (b)를 동시에 수행하는 것도 마찬가지로 가능하다.
- [0020] 상기 다공성 금속 유기 골격물질의 생성층을 바람직하게는 건조시킬 수 있다. 단계 (a) 및 (b)를 동시에 수행하지 않는 경우, 건조 단계를 상기 2 개의 단계 사이에서 추가로 수행할 수 있다.
- [0021] 상기 생성되는 다공성 금속 유기 골격물질 층의 건조를 특히, 가열에 의해서 및/또는 감압에 의해서 수행할 수 있다. 가열을 예를 들어 120 °C 내지 300 °C 범위의 온도에서 수행한다. 상기 층을 바람직하게는 150 °C 이상에서 건조시킨다.
- [0022] 분무를 공지된 분무 기법에 의해 수행할 수 있다. 제 1 용액, 제 2 용액, 또는 상기 제 1 용액 및 제 2 용액 모두를 바람직하게는 분무 드럼에서 수행한다.
- [0023] 상기 용액들은 상이한 온도이거나 또는 동일한 온도일 수 있다. 이는 실온보다 높거나 또는 낮을 수 있다. 상기 용액을 지지체 표면에 적용한다. 상기 제 1 용액 또는 제 2 용액 또는 상기 제 1 용액 및 제 2 용액 모두는 바람직하게는 실온(22 °C)이다.
- [0024] 상기 제 1 및 제 2 용액은 동일하거나 상이한 용매를 포함할 수 있다. 동일한 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 가능한 용매는 종래 기술에 공지된 용매이다. 상기 제 1 용액 또는 제 2 용액 또는 상기 제 1 용액 및 제 2 용액 모두는 바람직하게는 수용액이다.
- [0025] 상기 지지체 표면은 금속성이거나 비금속성의, 임의로 개질된 표면일 수 있다. 섬유성 또는 발포성 표면이 바람직하다.
- [0026] 천연 섬유 및/또는 합성 섬유(화학 섬유)를 포함하거나 또는 이들 섬유로 이루어지는 시트형 직물 구조가 특히 바람직하며, 특히 상기 천연 섬유는 모섬유, 면섬유(CO) 및 특히 셀룰로스로 이루어진 군 중에서 선택되고/되거나 특히, 상기 합성 섬유는 폴리에스터(PES); 폴리올레핀, 특히 폴리에틸렌(PE) 및/또는 폴리프로필렌(PP); 폴리비닐 클로라이드(CLV); 폴리비닐리덴 클로라이드(CLV); 아세테이트(CA); 트라이아세테이트(CTA); 폴리아크릴(PAN); 폴리아미드(PA), 특히 방향족, 바람직하게는 내염성 폴리아미드; 폴리비닐 알콜(PVAL); 폴리우레탄; 폴리비닐 에스터; (메트)아크릴레이트; 폴리락트산(PLA); 활성탄; 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된다.
- [0027] 폴리우레탄, 폴리스타이렌, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, PVC, 비스코스, 세포 고무 및 이들의 혼합물로 구성된 밀봉 및 단열을 위한 폼, 음향 폼, 포장용 강성 폼 및 내염성 폼이 특히 바람직하다. 멜라민 수지로 구성된 폼(바소텍트(Basotect))이 매우 특히 바람직하다.
- [0028] 특히 적합한 지지체 물질은 필터 물질(예를 들어 드레싱용 물질, 면직물, 담배 필터, 예를 들어 실험실용으로 상업적으로 획득할 수 있는 바와 같은 여과지를 포함한다)이다.
- [0029] 상기 제 1 용액은 하나 이상의 금속 이온을 포함한다. 상기 이온은 금속염으로서 사용될 수 있다. 상기 제 2 용액은 하나 이상의 두자리 이상 리간드 유기 화합물을 포함한다. 상기 화합물은 바람직하게는 그의 염의 용액의 형태로 존재할 수 있다.
- [0030] 상기 하나 이상의 금속 이온 및 상기 하나 이상의 두자리 이상 리간드 유기 화합물은 상기 지지체 표면상에서 상기 두 용액의 직접 접촉에 의해 층을 형성함으로써 다공성 금속 유기 골격물질을 형성한다. 이러한 방식으로 생성될 수 있는 금속 유기 골격물질은 당해 분야에 공지되어 있다.
- [0031] 상기와 같은 금속 유기 골격물질(MOF)은 예를 들어 미국 특허 제 5,648,508 호, EP-A-0 790 253, 문헌[M. O'Keeffe et al., J. Sol. State Chem., 152(2000), pages 3 to 20], [H. Li et al., Nature 402, (1999), page 276], [M. Eddaoudi et al., Topics in Catalysis 9, (1999), pages 105 to 111], [B. Chen et al., Science 291, (2001), pages 1021 to 1023], DE-A-101 11 230, DE-A 10 2005 053430, WO-A 2007/054581, WO-A

2005/049892 및 WO-A 2007/023134에 개시되어 있다.

- [0032] 이들 금속 유기 골격물질의 특정한 군으로서, 상기 유기 화합물의 특정한 선택의 결과로서 상기 골격물질이 무한히 연장되지 않고 다면체를 형성하는 "제한된" 골격물질이 최근의 문헌에 개시되어 있다. 문헌[A.C. Sudik, et al., J. Am. Chem. Soc. 127(2005), 7110-7118]은 상기와 같은 특정한 골격물질을 개시한다. 여기에서, 상기 골격물질은 구분을 위해 금속 유기 다면체(MOP)로서 개시될 것이다.
- [0033] 다공성 금속 유기 골격물질의 추가의 특정한 군은 상기 유기 화합물이 리간드로서, 피롤, 알파-피리돈 및 감마-피리돈으로 이루어진 군으로부터 선택된 헤테로사이클 중 하나로부터 적어도 유도되고 2 개 이상의 고리 질소를 갖는 모노사이클릭, 바이사이클릭 또는 폴리사이클릭 고리 시스템인 것들을 포함한다. 상기와 같은 골격물질의 전기화학적 제법이 WO-A 2007/131955에 개시되어 있다.
- [0034] 기체 및 액체를 흡수하기 위한 금속 유기 골격물질의 보편적인 적합성이 WO-A 2005/003622 및 EP-A 1 702 925에 개시되어 있다.
- [0035] 이러한 특정한 군들이 본 발명의 목적에 특히 적합하다.
- [0036] 본 발명에 따른 금속 유기 골격물질은 기공, 특히 미세기공 및/또는 중간기공을 포함한다. 미세기공은 2 nm 이하의 직경을 갖는 기공으로서 정의되고 중간기공은 2 내지 50 nm 범위의 직경에 의해 정의되며, 이들은 각각의 경우에 문헌[Pure & Applied Chem. 57(1983), 603-619](특히 페이지 606)에 제공된 정의에 상응한다. 미세기공 및/또는 중간기공의 존재를 DIN 66131 및/또는 DIN 66134에 따라 77 켈빈에서 질소에 대한 상기 MOF의 흡수 용량을 측정하는 수작 측정법에 의해 검사할 수 있다.
- [0037] MOF의 랭뮤어 모델(DIN 66131, 66134)에 따라 계산된 비 표면적은 바람직하게는 10 m²/g 초과, 보다 바람직하게는 20 m²/g 초과, 보다 바람직하게는 50 m²/g 초과이다. 상기 MOF에 따라, 100 m²/g 초과, 보다 바람직하게는 150 m²/g 초과, 및 특히 바람직하게는 200 m²/g 초과를 성취하는 것도 또한 가능하다.
- [0038] 본 발명에 따른 골격물질 중의 금속 성분은 바람직하게는 Ia, IIa, IIIa, IVa 내지 VIIIa 및 Ib 내지 VIb 족으로부터 선택된다. Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Ln, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb 및 Bi가 특히 바람직하며, 이때 Ln은 란타나이드를 나타낸다.
- [0039] 란타나이드는 La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb이다.
- [0040] 이들 원소의 이온에 관하여, 특히 Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ln³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, V⁴⁺, V³⁺, V²⁺, Nb³⁺, Ta³⁺, Cr³⁺, Mo³⁺, W³⁺, Mn³⁺, Mn²⁺, Re³⁺, Re²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ru³⁺, Ru²⁺, Os³⁺, Os²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Rh³⁺, Rh²⁺, Ir³⁺, Ir²⁺, Ni²⁺, Ni¹⁺, Pd²⁺, Pd¹⁺, Pt²⁺, Pt¹⁺, Cu²⁺, Cu¹⁺, Ag¹⁺, Au¹⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺, Si⁴⁺, Si²⁺, Ge⁴⁺, Ge²⁺, Sn⁴⁺, Sn²⁺, Pb⁴⁺, Pb²⁺, As⁵⁺, As³⁺, As¹⁺, Sb⁵⁺, Sb³⁺, Sb¹⁺, Bi⁵⁺, Bi³⁺ 및 Bi¹⁺를 언급할 수 있다.
- [0041] Mg, Ca, Al, Y, Sc, Zr, Ti, V, Cr, Mo, Fe, Co, Cu, Ni, Zn, Ln이 매우 특히 바람직하다. Mg, Ca, Al, Mo, Y, Sc, Mg, Fe, Cu 및 Zn이 더욱 바람직하다. 특히, Mg, Ca, Sc, Al, Cu 및 Zn이 바람직하다. 여기에서 매우 특히 Mg, Ca, Al 및 Zn, 특히 Al을 언급할 수 있다.
- [0042] "두자리 이상 리간드 유기 화합물"이란 용어는 주어진 금속 이온에 대해 2 개 이상의 배위 결합을 형성하고/하거나 2 개 이상, 바람직하게는 2 개의 금속 원자 각각에 하나의 배위 결합을 형성할 수 있는 하나 이상의 작용기를 포함하는 유기 화합물을 지칭한다.
- [0043] 상기 언급한 배위 결합을 형성하는 작용기로서, 특히 하기의 작용기들을 예로서 언급할 수 있다: -CO₂H, -CS₂H, -NO₂, -B(OH)₂, -SO₃H, -Si(OH)₃, -Ge(OH)₃, -Sn(OH)₃, -Si(SH)₄, -Ge(SH)₄, -Sn(SH)₃, -PO₃H, -AsO₃H, -AsO₄H, -P(SH)₃, -As(SH)₃, -CH(RSH)₂, -C(RSH)₃, -CH(RNH₂)₂, -C(RNH₂)₃, -CH(ROH)₂, -C(ROH)₃, -CH(RCN)₂, -C(RCN)₃(여기에서 R은 예를 들어 바람직하게는 1, 2, 3, 4 또는 5 개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 기, 예를 들어 메틸렌, 에틸렌, n-프로필렌, i-프로필렌, n-부틸렌, i-부틸렌, 3급-부틸렌 또는 n-펜틸렌 기, 또는 1 또는 2 개의 방향족 고리, 예를 들어 2 개의 C₆ 고리(이들은 임의로 축합될 수도 있고 각각의 경우에 서로 독립적으로 하나 이상의 치환체에 의해 적합하게 치환되고/되거나 각각의 경우에 서로 독립적으로 N, O 및/또는 S와 같은 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수도 있다)를 포함하는 아릴 기이다). 마찬가지로 바람직한 실시태양에서, 상기 언급한

라디칼 R이 존재하지 않는 작용기를 언급할 수도 있다. 이에 관하여, 특히 $-\text{CH}(\text{SH})_2$, $-\text{C}(\text{SH})_3$, $-\text{CH}(\text{NH}_2)_2$, $-\text{C}(\text{NH}_2)_3$, $-\text{CH}(\text{OH})_2$, $-\text{C}(\text{OH})_3$, $-\text{CH}(\text{CN})_2$ 또는 $-\text{C}(\text{CN})_3$ 을 언급할 수 있다.

- [0044] 그러나, 상기 작용기들은 또한 헤테로사이클의 헤테로원자일 수 있다. 여기에서 특히 질소 원자를 언급할 수 있다.
- [0045] 상기 2 개 이상의 작용기를 원칙적으로, 상기 작용기를 갖는 유기 화합물이 배위 결합을 형성하고 골격물질을 생성시킬 수 있음이 보장되는 한 임의의 적합한 유기 화합물에 결합시킬 수 있다.
- [0046] 상기 2 개 이상의 작용기를 포함하는 유기 화합물은 바람직하게는 포화되거나 불포화된 지방족 화합물 또는 방향족 화합물 또는 지방족과 방향족 화합물 모두로부터 유도된다.
- [0047] 상기 지방족 화합물 또는 상기 지방족과 방향족 화합물 모두의 지방족 부분은 선형이고/이거나 분지되고/되거나 환상일 수 있으며, 이때 화합물당 다수의 고리가 또한 가능하다. 상기 지방족 화합물 또는 상기 지방족과 방향족 화합물 모두의 지방족 부분은 보다 바람직하게는 1 내지 15, 보다 바람직하게는 1 내지 14, 보다 바람직하게는 1 내지 13, 보다 바람직하게는 1 내지 12, 보다 바람직하게는 1 내지 11, 및 특히 바람직하게는 1 내지 10의 탄소 원자, 예를 들어 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 또는 10 개의 탄소 원자를 포함한다. 여기에서 상기 중에서도 메탄, 아다만탄, 아세틸렌, 에틸렌 또는 부타다이엔이 특히 바람직하다.
- [0048] 상기 방향족 화합물 또는 상기 방향족과 지방족 화합물 모두의 방향족 부분은 하나 이상의 고리, 예를 들어 2, 3, 4 또는 5 개의 고리를 가질 수 있으며, 이때 상기 고리는 서로로부터 분리되어 존재할 수 있고/있거나 2 개 이상의 고리가 축합된 형태로 존재할 수 있다. 상기 방향족 화합물 또는 상기 방향족과 지방족 화합물 모두의 방향족 부분은 특히 바람직하게는 1, 2 또는 3 개의 고리를 가지며, 이때 하나 또는 2 개의 고리가 특히 바람직하다. 더욱 또한, 상기 화합물의 각 고리는 독립적으로 하나 이상의 헤테로원자, 예를 들어 N, O, S, B, P, Si, Al, 바람직하게는 N, O 및/또는 S를 포함한다. 상기 방향족 화합물 또는 상기 방향족과 지방족 화합물 모두의 방향족 부분은 보다 바람직하게는 하나 또는 2 개의 C_6 고리를 포함하며, 이때 상기 두 개의 고리는 서로로부터 분리되어 존재하거나 축합된 형태로 존재한다. 특히, 방향족 화합물로서 벤젠, 나프탈렌 및/또는 바이페닐 및/또는 바이피리딜 및/또는 피리딜을 언급할 수 있다.
- [0049] 상기 두자리 이상 리간드 유기 화합물은 보다 바람직하게는 1 내지 18, 바람직하게는 1 내지 10 및 특히 6 개의 탄소 원자를 갖고 또한 작용기로서 오직 2, 3 또는 4 개의 카복실 기만을 갖는 지방족 또는 방향족, 비환상 또는 환상 탄화수소이다.
- [0050] 상기 하나 이상의 두자리 이상 리간드 유기 화합물은 바람직하게는 다이카복실산, 트라이카복실산 또는 테트라카복실산으로부터 유도된다.
- [0051] 예를 들어, 상기 두자리 이상 리간드 유기 화합물은 다이카복실산, 예를 들어 옥살산, 숙신산, 타타르산, 1,4-부탄다이카복실산, 1,4-부텐다이카복실산, 4-옥소피란-2,6-다이카복실산, 1,6-헥산다이카복실산, 데칸다이카복실산, 1,8-헵타데칸다이카복실산, 1,9-헵타데칸다이카복실산, 헵타데칸다이카복실산, 아세틸렌다이카복실산, 1,2-벤젠다이카복실산, 1,3-벤젠다이카복실산, 2,3-피리딘다이카복실산, 피리딘-2,3-다이카복실산, 1,3-부타다이엔-1,4-다이카복실산, 1,4-벤젠다이카복실산, p-벤젠다이카복실산, 이미다졸-2,4-다이카복실산, 2-메틸퀴놀린-3,4-다이카복실산, 퀴놀린-2,4-다이카복실산, 퀴놀린-2,3-다이카복실산, 6-클로로퀴놀린-2,3-다이카복실산, 4,4'-다이아미노페닐메탄-3,3'-다이카복실산, 퀴놀린-3,4-다이카복실산, 7-클로로-4-하이드록시퀴놀린-2,8-다이카복실산, 다이이미드다이카복실산, 피리딘-2,6-다이카복실산, 2-메틸이미다졸-4,5-다이카복실산, 티오펜-3,4-다이카복실산, 2-아이소프로필이미다졸-4,5-다이카복실산, 테트라하이드로피란-4,4-다이카복실산, 페틸렌-3,9-다이카복실산, 페틸렌다이카복실산, 플루리올(Pluriol) E 200-다이카복실산, 3,6-다이옥사옥탄다이카복실산, 3,5-사이클로헥사다이엔-1,2-다이카복실산, 옥탄다이카복실산, 펜탄-3,3-다이카복실산, 4,4'-다이아미노-1,1'-바이페닐-3,3'-다이카복실산, 4,4'-다이아미노바이페닐-3,3'-다이카복실산, 벤지딘-3,3'-다이카복실산, 1,4-비스(페닐아미노)벤젠-2,5-다이카복실산, 1,1'-비나프틸-다이카복실산, 7-클로로-8-메틸퀴놀린-2,3-다이카복실산, 1-아닐리노-안트라퀴논-2,4'-다이카복실산, 폴리테트라하이드로푸란 250-다이카복실산, 1,4-비스(카복시메틸)피페라진-2,3-다이카복실산, 7-클로로퀴놀린-3,8-다이카복실산, 1-(4-카복시)페닐-3-(4-클로로)페닐피라졸린-4,5-다이카복실산, 1,4,5,6,7,7-헥사클로로-5-노보넨-2,3-다이카복실산, 페닐인단다이카복실산, 1,3-다이벤질-2-옥소이미다졸리딘-4,5-다이카복실산, 1,4-사이클로헥산-다이카복실산, 나프탈렌-1,8-다이카복실산, 2-벤조일벤젠-1,3-다이카복실산, 1,3-다이벤질-2-옥소이미다졸리딘-4,5-시스-다이카복실산, 2,2'-바이퀴놀린-4,4'-다이카복실산, 피리딘-3,4-다이카복실산, 3,6,9-트라이옥사운데칸다이카복실산, 하이드록

시벤조페논다이카복실산, 플루리올 E 300-다이카복실산, 플루리올 E 400-다이카복실산, 플루리올 E 600-다이카복실산, 피라졸-3,4-다이카복실산, 2,3-피라진다이카복실산, 5,6-다이메틸-2,3-피라진다이카복실산, 4,4'-다이아미노(다이페닐 에테르)다이이미드다이카복실산, 4,4'-다이아미노다이페닐메탄다이이미드다이카복실산, 4,4'-다이아미노(다이페닐 설펜)다이이미드다이카복실산, 1,4-나프탈렌다이카복실산, 2,6-나프탈렌다이카복실산, 1,3-아다만탄다이카복실산, 1,8-나프탈렌다이카복실산, 2,3-나프탈렌다이카복실산, 8-메톡시-2,3-나프탈렌다이카복실산, 8-나이트로-2,3-나프탈렌다이카복실산, 8-설포-2,3-나프탈렌다이카복실산, 안트라센-2,3-다이카복실산, 2',3'-다이페닐-p-터페닐-4,4"-다이카복실산, (다이페닐 에테르)-4,4'-다이카복실산, 이미다졸-4,5-다이카복실산, 4(1H)-옥소티오크로멘-2,8-다이카복실산, 5-3급-부틸-1,3-벤젠다이카복실산, 7,8-퀴놀린다이카복실산, 4,5-이미다졸다이카복실산, 4-사이클로헥센-1,2-다이카복실산, 헥사트라이아콘탄다이카복실산, 테트라데칸다이카복실산, 1,7-헵탄-다이카복실산, 5-하이드록시-1,3-벤젠다이카복실산, 2,5-다이하이드록시-1,4-다이카복실산, 피라진-2,3-다이카복실산, 퓨란-2,5-다이카복실산, 1-노넨-6,9-다이카복실산, 에이코센다이카복실산, 4,4'-다이하이드록시다이페닐메탄-3,3'-다이카복실산, 1-아미노-4-메틸-9,10-다이옥소-9,10-다이하이드로안트라센-2,3-다이카복실산, 2,5-피리딘다이카복실산, 사이클로헥센-2,3-다이카복실산, 2,9-다이클로로플루오루빈-4,11-다이카복실산, 7-클로로-3-메틸퀴놀린-6,8-다이카복실산, 2,4-다이클로로벤조페논-2',5'-다이카복실산, 1,3-벤젠다이카복실산, 2,6-피리딘다이카복실산, 1-메틸피롤-3,4-다이카복실산, 1-벤질-1H-피롤-3,4-다이카복실산, 안트라퀴논-1,5-다이카복실산, 3,5-피라졸다이카복실산, 2-나이트로벤젠-1,4-다이카복실산, 헵탄-1,7-다이카복실산, 사이클로부탄-1,1-다이카복실산, 1,14-테트라데칸다이카복실산, 5,6-테하이드로노보난-2,3-다이카복실산, 5-에틸-2,3-피리딘다이카복실산, 또는 캄포르다이카복실산으로부터 유도된다.

[0052] 더욱 또한, 상기 두자리 이상 리간드 유기 화합물은 보다 바람직하게는 그 자체가 상기에 예로서 언급된 다이카복실산들 중 하나이다.

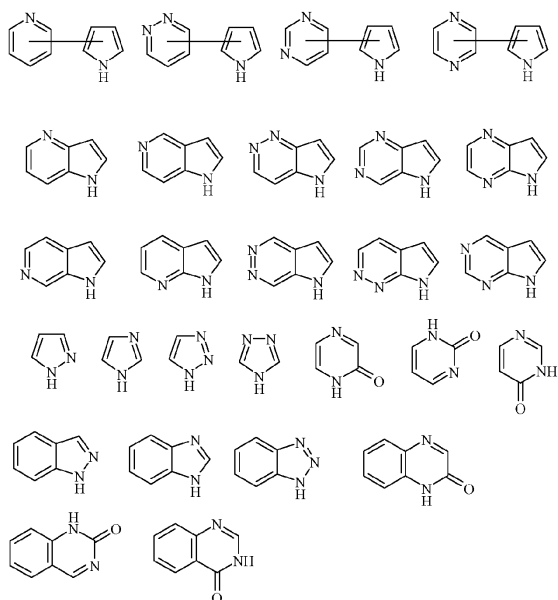
[0053] 상기 두자리 이상 리간드 유기 화합물은 예를 들어 트라이카복실산, 예를 들어 2-하이드록시-1,2,3-프로판트라이카복실산, 7-클로로-2,3,8-퀴놀린트라이카복실산, 1,2,3-, 1,2,4-벤젠트라이카복실산, 1,2,4-부탄트라이카복실산, 2-포스포노-1,2,4-부탄트라이카복실산, 1,3,5-벤젠트라이카복실산, 1-하이드록시-1,2,3-프로판트라이카복실산, 4,5-다이하이드로-4,5-다이옥소-1H-피롤로[2,3-F]퀴놀린-2,7,9-트라이카복실산, 5-아세틸-3-아미노-6-메틸벤젠-1,2,4-트라이카복실산, 3-아미노-5-벤조일-6-메틸벤젠-1,2,4-트라이카복실산, 1,2,3-프로판트라이카복실산, 또는 아우린트라이카복실산으로부터 유도된다.

[0054] 더욱 또한, 상기 두자리 이상 리간드 유기 화합물은 보다 바람직하게는 그 자체가 상기에 예로서 언급된 트라이카복실산들 중 하나이다.

[0055] 테트라카복실산으로부터 유도된 두자리 이상 리간드 유기 화합물의 예는 1,1-다이옥시도페릴로[1,12-BCD]티오펜-3,4,9,10-테트라카복실산, 페릴렌테트라카복실산, 예를 들어 페릴렌-3,4,9,10-테트라카복실산 또는 (페릴렌-1,12-설펜)-3,4,9,10-테트라카복실산, 부탄테트라카복실산, 예를 들어 1,2,3,4-부탄테트라카복실산 또는 메소-1,2,3,4-부탄테트라카복실산, 데칸-2,4,6,8-테트라카복실산, 1,4,7,10,13,16-헥사옥사사이클로옥탄데칸-2,3,11,12-테트라카복실산, 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산, 1,2,11,12-도데칸테트라카복실산, 1,2,5,6-헥산테트라카복실산, 1,2,7,8-옥탄테트라카복실산, 1,4,5,8-나프탈렌테트라카복실산, 1,2,9,10-데칸테트라카복실산, 벤조페논테트라카복실산, 3,3',4,4'-벤조페논테트라카복실산, 테트라하이드로퓨란테트라카복실산 또는 사이클로펜탄테트라카복실산, 예를 들어 사이클로펜탄-1,2,3,4-테트라카복실산이다.

[0056] 더욱 또한, 상기 두자리 이상 리간드 유기 화합물은 보다 바람직하게는 그 자체가 상기에 예로서 언급된 테트라카복실산들 중 하나이다.

[0057] 배위 결합이 고리 헤테로원자를 통해 형성되는 두자리 이상 리간드 유기 화합물로서 바람직한 헤테로사이클은 하기의 치환되거나 비치환된 고리 시스템이다:



[0058]

[0059]

하나, 둘, 셋, 넷 또는 그 이상의 고리를 가질 수 있는, 임의로 적어도 일치화된 방향족 다이카복실산, 트라이카복실산 또는 테트라카복실산을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하며, 이때 상기 고리들은 각각 하나 이상의 헤테로원자를 포함할 수 있고 2 개 이상의 고리는 동일하거나 상이한 헤테로원자를 포함할 수 있다. 예를 들어, 1-고리 다이카복실산, 1-고리 트라이카복실산, 1-고리 테트라카복실산, 2-고리 다이카복실산, 2-고리 트라이카복실산, 2-고리 테트라카복실산, 3-고리 다이카복실산, 3-고리 트라이카복실산, 3-고리 테트라카복실산, 4-고리 다이카복실산, 4-고리 트라이카복실산, 및/또는 4-고리 테트라카복실산이 바람직하다. 적합한 헤테로원자는 예를 들어 N, O, S, B, P이고, 바람직한 헤테로원자는 N, S 및/또는 O이다. 여기에서 적합한 치환체는 특히 -OH, 나이트로 기, 아미노 기 또는 알킬 또는 알콕시 기이다.

[0060]

특히 바람직한 두자리 이상 리간드 유기 화합물은 이미다졸레이트, 예를 들어 2-메틸이미다졸레이트, 아세트렌 다이카복실산(ADC), 캄포르다이카복실산, 푸마르산, 숙신산, 벤젠다이카복실산, 예를 들어 프탈산, 아이소프탈산, 테레프탈산(BDC), 아미노테레프탈산, 트라이에틸렌다이아민(TEDA), 메틸글리신다이아세트산(MGDA), 나프탈렌다이카복실산(NDC), 바이페닐다이카복실산, 예를 들어 4,4'-바이페닐다이카복실산(BPDC), 피라진다이카복실산, 예를 들어 2,5-피라진다이카복실산, 바이피리딘다이카복실산, 예를 들어 2,2'-바이피리딘 다이카복실산, 예를 들어 2,2'-바이피리딘-5,5'-다이카복실산, 벤젠트라이카복실산, 예를 들어 1,2,3-, 1,2,4-벤젠트라이카복실산 또는 1,3,5-벤젠트라이카복실산(BTC), 벤젠테트라카복실산, 아다만탄테트라카복실산(ATC), 아다만탄다이벤조에이트(ADB), 벤젠트라이벤조에이트(BTB), 메탄테트라벤조에이트(MTB), 아다만탄테트라벤조에이트 또는 다이하이드록시테레프탈산, 예를 들어 2,5-다이하이드록시테레프탈산(DHBDC), 테트라하이드로피렌-2,7-다이카복실산(HPDC), 바이페닐테트라카복실산(BPTC), 1,3-비스(4-피리딜)프로판(BPP)이다.

[0061]

특히 2-메틸이미다졸, 2-에틸이미다졸, 프탈산, 아이소프탈산, 테레프탈산, 2,6-나프탈렌다이카복실산, 1,4-나프탈렌다이카복실산, 1,5-나프탈렌다이카복실산, 1,2,3-벤젠트라이카복실산, 1,2,4-벤젠트라이카복실산, 1,3,5-벤젠트라이카복실산, 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산, 아미노BDC, TEDA, 푸마르산, 바이페닐다이카복실레이트, 1,5- 및 2,6-나프탈렌다이카복실산, 3급-부틸아이스프탈산, 다이하이드록시벤조산, BTB, HPDC, BPTC, BPP가 매우 특히 바람직하다.

[0062]

이들 두자리 이상 리간드 유기 화합물과 별개로, 상기 금속 유기 골격물질은 하나 이상의 한자리 리간드 및/또는 다이카복실산, 트라이카복실산 또는 테트라카복실산으로부터 유도되지 않는 하나 이상의 두자리 이상 리간드를 또한 포함할 수 있다.

[0063]

이들 두자리 이상 리간드 유기 화합물과 별개로, 상기 금속 유기 골격물질은 또한 하나 이상의 한자리 리간드를 포함할 수 있다.

[0064]

바람직한 두자리 이상 리간드 유기 화합물은 폼산, 아세트산 또는 지방족 다이카복실산 또는 폴리카복실산, 예를 들어 말론산, 푸마르산 등, 특히 푸마르산이거나, 또는 이들로부터 유도된다.

[0065]

본 발명의 목적을 위해서, "유도된"이란 용어는 상기 하나 이상의 두자리 이상 리간드 유기 화합물이 부분적으

로 또는 완전히 탈양성자화된 형태로 존재함을 의미한다. 더욱 또한, "유도된"이란 용어는 상기 하나 이상의 두자리 이상 리간드 유기 화합물이 추가의 치환체를 가질 수 있음을 의미한다. 따라서, 다이카복실산 또는 폴리카복실산은 카복실산 작용기뿐만 아니라 하나 이상의 독립적인 치환체, 예를 들어 아미노, 하이드록실, 메톡시, 할로젠 또는 메틸 기를 가질 수 있다. 추가의 치환체가 존재하지 않는 것이 바람직하다. 본 발명의 목적을 위해서, "유도된"이란 용어는 또한 상기 카복실산 작용기가 황 유사체로서 존재할 수 있음을 의미한다. 황 유사체는 $-C(=O)SH$ 및 그의 토오토머 및 $-C(S)SH$ 이다.

[0066] 상기 금속 유기 골격물질을 제조하기에 적합한 용매는 특히 에탄올, 다이메틸폼아미드, 톨루엔, 메탄올, 클로로벤젠, 다이에틸폼아미드, 다이메틸 설펍사이드, 물, 과산화 수소, 메틸아민, 수산화 나트륨 용액, N-메틸피롤리돈 에테르, 아세트나이트릴, 벤질 클로라이드, 트라이에틸아민, 에틸렌 글리콜 및 이들의 혼합물이다. MOF의 제조를 위한 추가의 금속 이온, 두자리 이상 리간드 유기 화합물 및 용매가 특히 US-A 5,648,508 또는 DE-A 101 11 230에 개시되어 있다.

[0067] 상기 금속 유기 골격물질의 기공 크기를 상기 적합한 리간드 및/또는 상기 두자리 이상 리간드 유기 화합물의 선택에 의해 조절할 수 있다. 일반적으로, 상기 유기 화합물이 클수록 상기 기공 크기가 크다. 상기 기공 크기는 결정성 물질을 기준으로, 바람직하게는 0.2 nm 내지 30 nm, 특히 바람직하게는 0.3 nm 내지 3 nm이다.

[0068] 금속 유기 골격물질의 예를 하기에 제공한다. 상기 골격물질의 명칭 외에, 금속 및 두자리 이상 리간드, 용매 및 셀 매개변수들(각 α , β 및 γ , 및 치수 A, B 및 C(Å))를 또한 나타낸다. 상기 세포 매개변수들은 X-선 회절에 의해 측정되었다.

MOF-n	구성성분 몰비 M+L	용매	α	β	γ	a	b	c	이격기
MOF-0	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ $H_3(BTC)$	에탄올	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/ Mcm
MOF-2	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.246 mmol) $H_2(BDC)$ (0.241 mmol)	DMF 톨루엔	90	102.8	90	6.718	15.49	12.43	P2(1)/n
MOF-3	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1.89 mmol) $H_2(BDC)$ (1.93 mmol)	DMF MeOH	99.72	111.11	108.4	9.726	9.911	10.45	P-1
MOF-4	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1.00 mmol) $H_3(BTC)$ (0.5 mmol)	에탄올	90	90	90	14.728	14.728	14.728	P2(1)3
MOF-5	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (2.22 mmol) $H_2(BDC)$ (2.17 mmol)	DMF 클로로 벤젠	90	90	90	25.669	25.669	25.669	Fm-3m

[0069]

MOF-38	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (0.27 mmol) H ₂ (BTC) (0.15 mmol)	DMF 클로로 벤젠	90	90	90	20.657	20.657	17.84	I4cm
--------	--	------------------	----	----	----	--------	--------	-------	------

MOF-31 Zn(ADC) ₂	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.4 mmol H ₂ (ADC) 0.8 mmol	에탄올	90	90	90	10.821	10.821	10.821	Pn(-3)m
MOF-12 Zn ₂ (ATC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.3 mmol H ₂ (ATC) 0.15 mmol	에탄올	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ NDC 0.36 mmol	DMF 클로로 벤젠	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.2 mmol H ₂ NDC 0.2 mmol	DEF 클로로 벤젠	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
MOF-8 Tb ₂ (ADC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.10 mmol H ₂ ADC 0.20 mmol	DMSO MeOH	90	115.7	90	19.83	9.822	19.183	C2/c
MOF-9 Tb ₂ (ADC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.08 mmol H ₂ ADB 0.12 mmol	DMSO	90	102.09	90	27.056	16.795	28.139	C2/c
MOF-6	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.30 mmol H ₂ (BDC) 0.30 mmol	DMF MeOH	90	91.28	90	17.599	19.996	10.545	P21/c
MOF-7	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.15 mmol H ₂ (BDC) 0.15 mmol	H ₂ O	102.3	91.12	101.5	6.142	10.069	10.096	P-1
MOF-69A	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.083 mmol 4,4'-BPDC 0.041 mmol	DEF H ₂ O ₂ MeNH ₂	90	111.6	90	23.12	20.92	12	C2/c
MOF-69B	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.083 mmol 2,6-NCD 0.041 mmol	DEF H ₂ O ₂ MeNH ₂	90	95.3	90	20.17	18.55	12.16	C2/c
MOF-11 Cu ₂ (ATC)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.47 mmol H ₂ ATC 0.22 mmol	H ₂ O	90	93.86	90	12.987	11.22	11.336	C2/c
MOF-11			90	90	90	8.4671	8.4671	14.44	P42/

[0070]

Cu ₂ (ATC) dehydr.									mmc
MOF-14 Cu ₃ (BTB)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.28 mmol H ₃ BTB 0.052 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	26.946	26.946	26.946	Im-3
MOF-32 Cd(ATC)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.24 mmol H ₄ ATC 0.10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	13.468	13.468	13.468	P(-4)3m
MOF-33 Zn ₂ (ATB)	ZnCl ₂ 0.15 mmol H ₄ ATB 0.02 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	19.561	15.255	23.404	Imma
MOF-34 Ni(ATC)	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.24 mmol H ₄ ATC 0.10 mmol	H ₂ O NaOH	90	90	90	10.066	11.163	19.201	P2 ₁ 2 ₁
MOF-36 Zn ₂ (MTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol H ₄ MTB 0.04 mmol	H ₂ O DMF	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-39 Zn ₃ O(HBTB)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.27 mmol H ₃ BTB 0.07 mmol	H ₂ O DMF EtOH	90	90	90	17.158	21.591	25.308	Pnma
NO305	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol 포름산 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c

NO306A	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol 포름산 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn
--------	--	-----	----	----	----	--------	--------	--------	------

NO29 MOF-0 유사	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol H ₃ BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
BPR48 A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	DMSO 톨루엔	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR69 B1	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0212 mmol H ₂ BDC 0.0428 mmol	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc
BPR92 A2	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.018 mmol	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1

[0071]

	H ₂ BDC 0.018 mmol								
BPR95 C5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.36 mmol	NMP	90	112.8	90	14.460	11.085	15.829	P2(1)/n
Cu C ₆ H ₄ O ₆	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol	DMF 클로로 벤젠	90	105.29	90	15.259	14.816	14.13	P2(1)/c
M(BTC) MOF-0 유사	Co(SO ₄)·H ₂ O 0.055 mmol H ₂ BTC 0.037 mmol	DMF	MOF-O와 같음						
Tb(C ₆ H ₄ O ₆)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ (C ₆ H ₄ O ₆) 0.56 mmol	DMF 클로로 벤젠	104.6	107.9	97.147	10.491	10.981	12.541	P-1
Zn (C ₂ O ₄)	ZnCl ₂ 0.370 mmol 옥살산 0.37 mmol	DMF 클로로 벤젠	90	120	90	9.4168	9.4168	8.464	P(-3)1m
Co(CHO)	Co(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0.043 mmol 포름산 1.60 mmol	DMF	90	91.32	90	11.328	10.049	14.854	P2(1)/n
Cd(CHO)	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.185 mmol 포름산 0.185 mmol	DMF	90	120	90	8.5168	8.5168	22.674	R-3c
Cu(C ₃ H ₂ O ₄)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.043 mmol 말론산 0.192 mmol	DMF	90	90	90	8.366	8.366	11.919	P43
Zn ₆ (NDC) ₅ MOF-48	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.097 mmol 14 NDC 0.069 mmol	DMF 클로로 벤젠 H ₂ O ₂	90	95.902	90	19.504	16.482	14.64	C2/m
MOF-47	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.185 mmol H ₂ (BDC(CH ₃) ₄) 0.185 mmol	DMF 클로로 벤젠 H ₂ O ₂	90	92.55	90	11.303	16.029	17.535	P2(1)/c
MO25	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol BPhDC 0.085 mmol	DMF	90	112.0	90	23.880	16.834	18.389	P2(1)/c
Cu-티오	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol	DEF	90	113.6	90	15.474 7	14.514	14.032	P2(1)/c

[0072]

	티오펜 다이카복실산 0.085 mmol								
CIBDC1	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol $\text{H}_2(\text{BDCCl}_2)$ 0.085 mmol	DMF	90	105.6	90	14.911	15.622	18.413	C2/c
MOF-101	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 0.084 mmol BrBDC 0.085 mmol	DMF	90	90	90	21.607	20.607	20.073	Fm3m
$\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$	ZnCl_2 0.033 mmol H_3BTC 0.033 mmol	DMF EtOH 첨가된 염기	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
MOF-j	$\text{Co}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1.65 mmol) $\text{H}_3(\text{BZC})$ (0.95 mmol)	H_2O	90	112.0	90	17.482	12.963	6.559	C2
MOF-n	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_3(\text{BTC})$	에탄올	90	90	120	16.711	16.711	14.189	P6(3)/mcm
PbBDC	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0.181 mmol) $\text{H}_2(\text{BDC})$ (0.181 mmol)	DMF 에탄올	90	102.7	90	8.3639	17.991	9.9617	P2(1)/n
Znhex	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.171 mmol) H_3BTB (0.114 mmol)	DMF p-자일렌 에탄올	90	90	120	37.116 5	37.117	30.019	P3(1)c
AS16	FeBr_2 0.927 mmol $\text{H}_2(\text{BDC})$ 0.927 mmol	DMF 무수	90	90.13	90	7.2595	8.7894	19.484	P2(1)c
AS27-2	FeBr_2 0.927 mmol $\text{H}_3(\text{BDC})$ 0.464 mmol	DMF 무수	90	90	90	26.735	26.735	26.735	Fm3m
AS32	FeCl_3 1.23 mmol $\text{H}_2(\text{BDC})$ 1.23 mmol	DMF 무수 에탄올	90	90	120	12.535	12.535	18.479	P6(2)c

AS54-3	FeBr_2 0.927 BPDC 0.927 mmol	DMF 무수 프로판올	90	109.98	90	12.019	15.286	14.399	C2
AS61-4	FeBr_2 0.927 mmol m-BDC 0.927 mmol	무수 피리딘	90	90	120	13.017	13.017	14.896	P6(2)c
AS68-7	FeBr_2 0.927 mmol m-BDC	DMF 무수 피리딘	90	90	90	18.340 7	10.036	18.039	Pca2 ₁

[0073]

	1.204 mmol								
Zn(ADC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ (ADC) 0.36 mmol	DMF 클로로 벤젠	90	99.85	90	16.764	9.349	9.635	C2/c
MOF-12 Zn ₂ (ATC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.30 mmol H ₄ (ATC) 0.15 mmol	에탄올	90	90	90	15.745	16.907	18.167	Pbca
MOF-20 ZnNDC	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.37 mmol H ₂ NDC 0.36 mmol	DMF 클로로 벤젠	90	92.13	90	8.13	16.444	12.807	P2(1)/c
MOF-37	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.20 mmol H ₂ NDC 0.20 mmol	DEF 클로로 벤젠	72.38	83.16	84.33	9.952	11.576	15.556	P-1
Zn(NDC) (DMSO)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC	DMSO	68.08	75.33	88.31	8.631	10.207	13.114	P-1
Zn(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O H ₂ NDC		90	99.2	90	19.289	17.628	15.052	C2/c
Zn(HPDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.23 mmol H ₂ (HPDC) 0.05 mmol	DMF H ₂ O	107.9	105.06	94.4	8.326	12.085	13.767	P-1
Co(HPDC)	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.21 mmol H ₂ (HPDC) 0.06 mmol	DMF H ₂ O/ 에탄올	90	97.69	90	29.677	9.63	7.981	C2/c
Zn ₃ (PDC)2.5	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.17 mmol H ₂ (HPDC) 0.05 mmol	DMF/ CIBz H ₂ O/ TEA	79.34	80.8	85.83	8.564	14.046	26.428	P-1
Cd ₂ (TPDC)2	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.06 mmol H ₂ (HPDC) 0.06 mmol	메탄올 / CHP H ₂ O	70.59	72.75	87.14	10.102	14.412	14.964	P-1
Tb(PDC)1.5	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.21 mmol H ₂ (PDC) 0.034 mmol	DMF H ₂ O/ 에탄올	109.8	103.61	100.14	9.829	12.11	14.628	P-1
ZnDBP	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.05 mmol 다이벤질 포스페이트 0.10 mmol	MeOH	90	93.67	90	9.254	10.762	27.93	P2/n
Zn ₃ (BPDC)	ZnBr ₂ 0.021 mmol 4,4'-BPDC	DMF	90	102.76	90	11.49	14.79	19.18	P21/n

[0074]

	0.005 mmol								
CdBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.100 mmol H ₂ (BDC) 0.401 mmol	DMF Na ₂ SiO ₃ (수설)	90	95.85	90	11.2	11.11	16.71	P21/n
Cd-mBDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.009 mmol H ₂ (mBDC) 0.018 mmol	DMF MeNH ₂	90	101.1	90	13.69	18.25	14.91	C2/c
Zn ₄ OBND C	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.041 mmol BNDC	DEF MeNH ₂ H ₂ O ₂	90	90	90	22.35	26.05	59.56	Fmmm
Eu(TCA)	Eu(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.14 mmol TCA 0.026 mmol	DMF 클로로 벤젠	90	90	90	23.325	23.325	23.325	Pm-3n
Tb(TCA)	Tb(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.069 mmol TCA 0.026 mmol	DMF 클로로 벤젠	90	90	90	23.272	23.272	23.372	Pm-3n
폼에이트	Ce(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O 0.138 mmol 폼산 0.43 mmol	H ₂ O 에탄올	90	90	120	10.668	10.667	4.107	R-3m
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol 폼산 86.90 mmol	DMF	90	90	120	8.2692	8.2692	63.566	R-3c
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol 폼산 86.90 mmol	DEF	90	90	90	9.9364	18.374	18.374	Pbcn
	FeCl ₂ ·4H ₂ O 5.03 mmol 폼산 86.90 mmol	DEF	90	90	90	8.335	8.335	13.34	P-31c
NO330	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol 폼산 8.69 mmol	폼 아마이드	90	90	90	8.7749	11.655	8.3297	Pnna
NO332	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol 폼산 8.69 mmol	DIP	90	90	90	10.031 3	18.808	18.355	Pbcn

[0075]

NO333	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol 포름산 8.69 mmol	DBF	90	90	90	45.275 4	23.861	12.441	Cmcm
NO335	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol 포름산 8.69 mmol	CHF	90	91.372	90	11.596 4	10.187	14.945	P21/n
NO336	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.50 mmol 포름산 8.69 mmol	MFA	90	90	90	11.794 5	48.843	8.4136	Pbcm
NO13	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol 벤조산 0.92 mmol 바이피리딘 0.46 mmol	에탄올	90	90	90	18.66	11.762	9.418	Pbcn
NO29 MOF-0 유사	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol H ₂ BTC 0.69 mmol	DMF	120	90	90	14.16	33.521	33.521	P-1
Mn(hfac) ₂ (O ₂ CC ₆ H ₅)	Mn(Ac) ₂ ·4H ₂ O 0.46 mmol Hfac 0.92 mmol 바이피리딘 0.46 mmol	에터	90	95.32	90	9.572	17.162	14.041	C2/c
BPR43G2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0288 mmol H ₂ BDC 0.0072 mmol	DMF CH ₃ CN	90	91.37	90	17.96	6.38	7.19	C2/c
BPR48A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	DMSO 톨루엔	90	90	90	14.5	17.04	18.02	Pbca
BPR49B1	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.024 mmol H ₂ BDC 0.048 mmol	DMSO 메탄올	90	91.172	90	33.181	9.824	17.884	C2/c
BPR56E1	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.024 mmol	DMSO n-프로판올	90	90.096	90	14.587 3	14.153	17.183	P2(1)/n
BPR68D10	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0016 mmol H ₂ BTC 0.0064 mmol	DMSO 벤젠	90	95.316	90	10.062 7	10.17	16.413	P2(1)/c
BPR69B1	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0212 mmol H ₂ BDC	DMSO	90	98.76	90	14.16	15.72	17.66	Cc

[0076]

	0.0428 mmol								
BPR73E4	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.006 mmol H ₂ BDC 0.003 mmol	DMSO 톨루엔	90	92.324	90	8.7231	7.0568	18.438	P2(1)/n
BPR76D5	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0009 mmol H ₂ BzPDC 0.0036 mmol	DMSO	90	104.17	90	14.4191	6.2599	7.0611	Pc
BPR80B5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.018 mmol H ₂ BDC 0.036 mmol	DMF	90	115.11	90	28.049	9.184	17.837	C2/c
BPR80H5	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.027 mmol H ₂ BDC 0.027 mmol	DMF	90	119.06	90	11.4746	6.2151	17.268	P2/c
BPR82C6	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0068 mmol H ₂ BDC 0.202 mmol	DMF	90	90	90	9.7721	21.142	27.77	Fdd2
BPR86C3	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.0025 mmol H ₂ BDC 0.075 mmol	DMF	90	90	90	18.3449	10.031	17.983	Pca2(1)
BPR86H6	Cd(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.010 mmol H ₂ BDC 0.010 mmol	DMF	80.96	89.69	83.41 2	9.8752	10.263	15.362	P-1
	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	NMP	106.3	107.63	107.2	7.5308	10.942	11.025	P1
BPR95A2	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.012 mmol H ₂ BDC 0.012 mmol	NMP	90	102.9	90	7.4502	13.767	12.713	P2(1)/c
CuC ₈ F ₄ O ₄	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol	DMF 클로로 벤젠	90	98.834	90	10.9675	24.43	22.553	P2(1)/n
Fe 포름산	FeCl ₂ ·4H ₂ O 0.370 mmol 포름산 0.37 mmol	DMF	90	91.543	90	11.495	9.963	14.48	P2(1)/n
Mg 포름산	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O 0.370 mmol 포름산 0.37 mmol	DMF	90	91.359	90	11.383	9.932	14.656	P2(1)/n
MgC ₈ H ₄ O ₈	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	DMF	90	96.624	90	17.245	9.943	9.273	C2/c

[0077]

	0.370 mmol H ₂ BDC(OH) ₂ 0.37 mmol								
Zn C ₂ H ₄ BDC MOF-38	ZnCl ₂ 0.44 mmol CBBDC 0.261 mmol	DMF	90	94.714	90	7.3386	16.834	12.52	P2(1)/n
MOF-49	ZnCl ₂ 0.44 mmol m-BDC 0.261 mmol	DMF CH ₃ CN	90	93.459	90	13.509	11.984	27.039	P2/c
MOF-26	Cu(NO ₃) ₂ ·5H ₂ O 0.084 mmol DCPE 0.085 mmol	DMF	90	95.607	90	20.8797	16.017	26.176	P2(1)/n

MOF-112	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol o-Br-m-BDC 0.085 mmol	DMF 에탄올	90	107.49	90	29.3241	21.297	18.069	C2/c
MOF-109	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol KDB 0.085 mmol	DMF	90	111.98	90	23.8801	16.834	18.389	P2(1)/c
MOF-111	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol o-BrBDC 0.085 mmol	DMF 에탄올	90	102.16	90	10.6767	18.781	21.052	C2/c
MOF-110	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol 티오펜 다리카복실산 0.085 mmol	DMF	90	90	120	20.0652	20.065	20.747	R-3/m
MOF-107	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol 티오펜 다리카복실산 0.085 mmol	DEF	104.8	97.075	95.206	11.032	18.067	18.452	P-1
MOF-108	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol 티오펜 다리카복실산 0.085 mmol	DBF/ 메탄올	90	113.63	90	15.4747	14.514	14.032	C2/c
MOF-102	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0.085 mmol	DMF	91.63	106.24	112.01	9.3845	10.794	10.831	P-1
Clbdc1	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol H ₂ (BDCCl ₂) 0.085 mmol	DEF	90	105.56	90	14.911	15.622	18.413	P-1
Cu(NMOP)	Cu(NO ₃) ₂ ·2.5H ₂ O 0.084 mmol NBDC 0.085 mmol	DMF	90	102.37	90	14.9238	18.727	15.529	P2(1)/m

[0078]

Tb(BTC)	Tb(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF	90	106.02	90	18.6986	11.368	19.721	
Zn ₃ (BTC) ₂ Honk	ZnCl ₂ 0.033 mmol H ₃ BTC 0.033 mmol	DMF 에탄올	90	90	90	26.572	26.572	26.572	Fm-3m
Zn ₄ O(NDC)	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.066 mmol 14NDC 0.066 mmol	DMF 에탄올	90	90	90	41.5594	18.818	17.574	aba2
CdTDC	Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.014 mmol E ₁ 오픈 0.040 mmol DABCO 0.020 mmol	DMF H ₂ O	90	90	90	12.173	10.485	7.33	Pmma
IRMOF-2	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.160 mmol o-B ₂ -BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.772	25.772	25.772	Fm-3m
IRMOF-3	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol H ₂ N-BDC 0.60 mmol	DEF 에탄올	90	90	90	25.747	25.747	25.747	Fm-3m
IRMOF-4	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.11 mmol [C ₃ H ₇ O] ₂ -BDC 0.48 mmol	DEF	90	90	90	25.849	25.849	25.849	Fm-3m
IRMOF-5	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.13 mmol [C ₅ H ₁₁ O] ₂ -BDC 0.50 mmol	DEF	90	90	90	12.882	12.882	12.882	Pm-3m
IRMOF-6	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.20 mmol [C ₂ H ₄]-BDC 0.60 mmol	DEF	90	90	90	25.842	25.842	25.842	Fm-3m
IRMOF-7	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.07 mmol 1,4NDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	12.914	12.914	12.914	Pm-3m
IRMOF-8	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.55 mmol 2,6NDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	30.092	30.092	30.092	Fm-3m
IRMOF-9	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.05 mmol BPDC 0.42 mmol	DEF	90	90	90	17.147	23.322	25.255	Pnnm
IRMOF-10	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m

[0079]

	0.02 mmol BPDC 0.012 mmol								
IRMOF-11	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.05 mmol HPDC 0.20 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-12	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.017 mmol HPDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.281	34.281	34.281	Fm-3m

IRMOF-13	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.048 mmol PDC 0.31 mmol	DEF	90	90	90	24.822	24.822	56.734	R-3m
IRMOF-14	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.17 mmol PDC 0.12 mmol	DEF	90	90	90	34.381	34.381	34.381	Fm-3m
IRMOF-15	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.063 mmol TPDC 0.025 mmol	DEF	90	90	90	21.459	21.459	21.459	Im-3m
IRMOF-16	Zn(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O 0.0126 mmol TPDC 0.05 mmol	DEF NMP	90	90	90	21.49	21.49	21.49	Pm-3m

[0080]

- [0081] ADC 아세틸렌다이카복실산
- [0082] NDC 나프탈렌다이카복실산
- [0083] BDC 벤젠다이카복실산
- [0084] ATC 아다만탄테트라카복실산
- [0085] BTC 벤젠트라이카복실산
- [0086] BTB 벤젠트라이벤조산
- [0087] MTB 메탄테트라벤조산
- [0088] ATB 아다만탄테트라벤조산
- [0089] ADB 아다만탄다이벤조산
- [0090] 추가의금속 유기 골격물질은 MOF-2 내지 4, MOF-9, MOF-31 내지 36, MOF-39, MOF-69 내지 80, MOF-103 내지 106, MOF-122, MOF-125, MOF-150, MOF-177, MOF-178, MOF-235, MOF-236, MOF-500, MOF-501, MOF-502, MOF-505, IRMOF-1, IRMOF-61, IRMOF-13, IRMOF-51, MIL-17, MIL-45, MIL-47, MIL-53, MIL-59, MIL-60, MIL-61, MIL-63, MIL-68, MIL-79, MIL-80, MIL-83, MIL-85, CPL-1 내지 2, SZL-1이며, 이들은 문헌에 개시되어 있다.
- [0091] 특히 바람직한 금속 유기 골격물질은 MIL-53, Zn-tBu-아이소프탈산, Al-BDC, MOF-5, MOF-177, MOF-505, IRMOF-8, IRMOF-11, Cu-BTC, Al-NDC, Al-아미노BDC, Cu-BDC-TEDA, Zn-BDC-TEDA, Al-BTC, Cu-BTC, Al-NDC, Mg-NDC, Al-푸마레이트, Zn-2-메틸이미다졸레이트, Zn-2-아미노이미다졸레이트, Cu-바이페닐다이카복실레이트-TEDA, MOF-74, Cu-BPP, Sc-테레프탈레이트이다. Sc-테레프탈레이트, Al-BDC 및 Al-BTC가 보다 바람직하다. 그러나, 환경상 친밀성으로 인해 특히 Mg-포메이트, Mg-아세테이트 및 이들의 혼합물이 바람직하다. 알루미늄-푸마레이트가 특히 바람직하다.
- [0092] 상기 다공성 금속 유기 골격물질의 층은 바람직하게는 0.1 g/m² 내지 100 g/m², 보다 바람직하게는 1 g/m² 내지 80 g/m², 훨씬 더 바람직하게는 3 g/m² 내지 50 g/m² 범위의 질량을 갖는다.
- [0093] **실시예**
- [0094] 하기의 실시예들은 직접 합성에 의한 알루미늄-푸마레이트 MOF에 의해 여과지를 코팅하는 다양한 방법들을 나타낸다.
- [0095] 모든 실시예들에 대해서, 2 개의 용액을 하기에 개시된 바와 같이 제조하였다:
- [0096] 용액 1: 탈이온수(72.7 g)를 용기에 넣고 Al₂(SO₄)₃ x 18H₂O(16.9 g, 25.5 mmol)를 상기 용기 중에서 교반하면서 용해시켰다.
- [0097] 용액 2: 탈이온수(87.3 g)를 용기에 넣고 NaOH(6.1 g, 152.7 mmol)를 상기 용기 중에서 교반하면서 용해시켰다. 푸마르산(5.9 g, 50.9 mmol)을 교반하면서 후속으로 가하고 상기 혼합물을 등명한 용액이 형성될 때까지 교반하였다.
- [0098] 실시예 1의 경우, 마체레이-나젤(Macherey-Nagel)로부터의 필터(d = 150 mm)를 사용하였다. 슈라이허 & 슈엘(Schleicher & Schuell)로부터의 여과지(d = 90 내지 100 mm)를 실시예 2에 사용하였다. 처리되지 않은 여과지의 표면적은 약 1 내지 2 m²/g이다(랭뮤어 방법(LSA)에 의해 측정된 비 표면적). 상기 코팅된 종이의 표면적을 상기 필터의 작은 샘플(약 100 mg)을 사용하여 측정하였다.
- [0099] 모든 실시예에서, 실온은 22 °C이다.
- [0100] **실시예 1:** 실온에서 회전 분무 드럼에서 상기 용액들의 분무에 의한 여과지의 코팅
- [0101] 실험 방법:
- [0102] 상기 여과지를 접착 테이프에 의해 상기 분무 드럼에 고정시키고 실온에서 분무 헤드를 갖는 펌프 및 상기 드럼의 회전에 의해 용액 1을 분무하였다. 간단한 건조 후에 또는 습기가 있는 상태에서, 용액 2를 실온에서 상기 펌프에 의해 분무하였다. 상기 여과지를 후속으로 실온에서 상기 회전 드럼 중에서 압축된 공기의 제트 하에서 건조시켰다. 테두리에서 몇 개의 박편에 의한 균일한 코팅이 획득되었다. 상기 필터의 질량 증가는 1.2 내지

2.3 g이었다. 상기 건조된 종이를 가벼운 워터펌프 진공 하에 흡입 필터 상에서 매번 10 ml의 H₂O로 4 회 세척하고 다시 실온에서 건조시켰다. 상기 수득된 필터를 16 시간 동안 진공 건조 오븐에서 150 °C에서 활성화시켰다. 선택된 샘플의 XRD 분석은, 베타 셀룰로스 외에, 10 2-췌타에서 약한 피크를 나타내었으며, 이는 상기 알루미늄-푸마레이트 MOF로 지정될 수 있다. 상응하는 표면적은 51 m²/g LSA이었다.

[0103] **실시예 2:** 용액 1 및 2의 동시 분무에 의한 여과지의 코팅

[0104] 실험 방법:

[0105] 상기 여과지를 현탁하고 1 ml 이하의 상기 두 용액을 동시에 분무하였다(에코 스프레이(Eco-Spray) 분무기 및 데사가(Desaga) SG-1 분무기). 상기 처리된 여과지를 현탁된 동안 실온에서 공기 중에서 건조시켰다. 몇 개의 작은 박편을 갖는 균질한 층들이 획득되었다. 상기 필터의 질량 증가는 80 내지 290 mg이었다. 상기 종이를 후속으로 매번 10 ml의 H₂O로 4 회 세척하고 16 시간 동안 대류 건조 오븐에서 100 °C에서 건조시켰다. 이어서 상기 여과지 상에서 31 내지 279 mg이 검출되었다. 이는 4.9 내지 42 g/m²에 상응한다. 선택된 샘플의 XRD 분석은, 베타 셀룰로스 외에, 10 2-췌타(결정도 약 3000)에서 강한 피크를 나타내었으며, 이는 상기 알루미늄-푸마레이트 MOF로 지정될 수 있다.

[0106] **실시예 3:** 추가적인 지지체 표면들의 코팅

[0107] 10 x 10 cm 조각들의 행주(90% 면, 10% 린넨) A, 면장갑 B, 셀룰로스 천(제와(Zewa)(등록상표)) C, 붕대 자투리(비스코스) D, 및 바소텍트(Basotect) E(멜라민 수지 폼)를 실시예 2에서 여과지와 동일한 방식으로 처리하였다. 분무 및 건조 후 흡수된 질량은 770 내지 500 mg이었다. 샘플 A 내지 D를 물로 세척하고 후속으로 실온에서 건조시킨 후에, 440 내지 580 mg의 코팅층이 획득되었다. 이는 4.4 내지 5.8 g/m²에 상응한다. 모든 샘플의 분석은, 각각의 물질의 신호 외에, 10° (2-췌타)의 피크를 나타내었으며, 이는 상기 알루미늄-푸마레이트 MOF로 지정될 수 있다. 상기 처리된 물질의 표면적은 17 내지 22 m²/g LSA이었다.