

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 8월 12일 (12.08.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/090413 A2

- (51) 국제특허분류:
C07F 3/06 (2006.01) C07F 15/04 (2006.01)
C07F 1/08 (2006.01) C07F 15/06 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/000533
- (22) 국제출원일: 2010년 1월 29일 (29.01.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0008543 2009년 2월 3일 (03.02.2009) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 서울대학교 산학협력단 (SNU R&DB FOUNDATION) [KR/KR]; 서울시 관악구 신림동 산 56-1, 151-742 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 겸
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 백명현 (SUH, Myunghyun Paik) [KR/KR]; 서울특별시 관악구 신림 9동 서울대학교 자연과학대학 화학부 503동 523호, 151-747 Seoul (KR).
- (74) 대리인: 특허법인 충현 (J.C.HYUN PATENT & LAW FIRM); 서울특별시 중구 신당2동 353-18 두지빌딩 4층, 100-828 Seoul (KR).

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

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

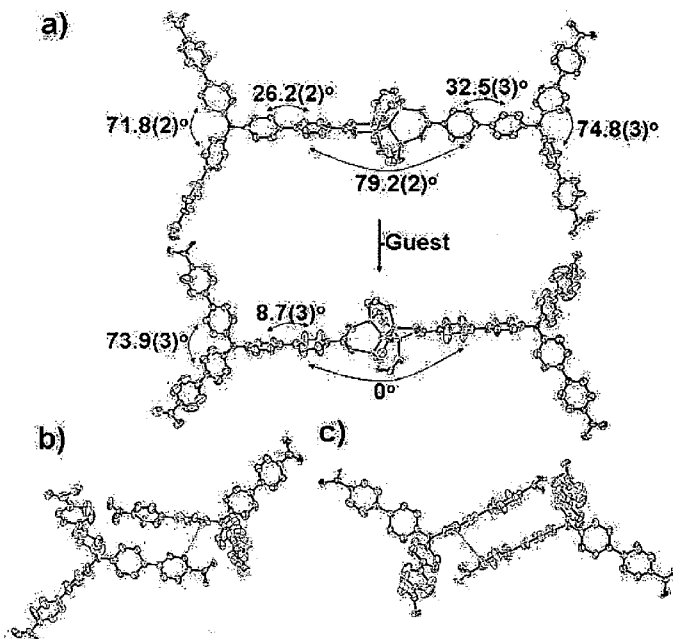
공개:

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

(54) Title: LARGE, POROUS METAL-ORGANIC FRAMEWORK, GAS CONTAINER COMPRISING SAME, AND METHOD FOR PREPARING METAL-ORGANIC FRAMEWORK

(54) 발명의 명칭: 큰 다공성의 금속-유기 골격체 및 이를 포함하는 가스 저장체 및 금속-유기 골격체 제조방법

【도 2】



(57) Abstract: The present invention relates to a 3D metal-organic framework having a wide surface area and a large pore volume, and more particularly, to the 3D metal-organic framework expressed in chemical formula 3, or to a solvate thereof. The metal-organic framework of the present invention has a long organic linker, a wide surface area, and a large pore volume, thus achieving an enhanced gas adsorption capability. Accordingly, the framework can be useful as a gas retainer.

(57) 요약서: 본 발명은 넓은 표면적과 큰 기공부피를 가지는 3D 금속-유기 골격체에 관한 것으로, 보다 상세하게는 [화학식 1]로 표현되는 3D 금속-유기 골격체 또는 이의 용매화물에 관한 것이다. 본 발명의 금속-유기 골격체는 긴 유기 연결기를 가지면서 넓은 표면적과 큰 기공부피를 형성하여 우수한 가스 흡착량을 보인다. 따라서 가스 저장체로서 유용하게 사용될 수 있다.

【명세서】

【발명의 명칭】

큰 다공성의 금속-유기 골격체 및 이를 포함하는 가스 저장체 및 금속-유기 골격체 제조방법

5

【기술분야】

10

본 발명은 큰 다공성의 상호침투된 3D 골격체인 금속-유기 골격체에 관한 것으로서, 구체적으로 [화학식 1]로 표현되는 3D 골격체이며 큰 다공성을 가짐으로써 넓은 표면적과 큰 기공부피를 가진 금속-유기 골격체 또는 이의 용매화물에 관한 것이다.

【배경기술】

15

금속-유기 골격체(metal-organic framework, 이하 'MOF'라 함)는 금속염과 유기 리간드로 구성된 일종의 배위 중합체 화합물로서, 선형인 1차, 판상구조인 2차 그리고 복잡한 3차원적 구조에 이르기까지 다양한 배위구조를 형성한다.

이러한 금속-유기 골격체가 영구적 다공성을 가지는 경우, 분자 흡착 및 분리 공정, 광전자학 등과 같은 다양한 분야에서 잠재적인 응용 가능성을 갖기 때문

20

에 광범위하게 연구되고 있다.

금속-유기 골격체는 다양한 화학적 성질 및 골격체 구조를 나타낼 뿐만 아니라 가스저장((a) Sun, D.; Ma, S.; Ke, Y.; Collins, D. J.; Zhou, H.-C. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 3896-3897.; (b) Lin, X.; Jia, J.; Hubberstey, P.; Schroder, M.; Champness, N. R. *CrystEngComm*. 2007, 9, 438-448.; (c) Dinca, M.; Long, J. R.; *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 6766-6779), 유기 분자와 가스의 분리((a) Min, K. S.; Suh, M. P. *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 303-313.; (b) Suh, M.P.; Ko, J.W.; Choi, H.J. *J. Am.*

25

Chem. Soc. 2002, 124, 10976-10977.; (c) Snurr, R. Q.; Hupp, J. T.;
 Nguyen, S. T. *AIChE*, 2004, 50, 1090-1095.), 이온교환((a) Min, K. S.; Suh,
 M. P. *J. Am. Chem. Soc.* 2000, 122, 6834-6840.; (b) Choi, H. J.; Suh, M.
 P. *Inorg. Chem.* 2003, 42, 1151-1157.; (c) Liu, Y.; Li, G.; Li, X.; Cui,
 5 Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2007, 46, 6301-6304.), 촉매작용((a) Uemura,
 T.; Kitaura, R.; Ohta, Y.; Nagaoka, M.; Kitagawa, S. *Angew. Chem., Int.
 Ed.* 2006, 45, 4112-4116.; (b) Wu, C.-D.; Lin, W. *Angew. Chem., Int. Ed.*
 2007, 46, 1075-1078.; (c) Horike, S.; Dinca, M.; Tamaki, K.; Long, J.
 R. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 5854-5855.) 및 금속나노입자((a) Suh, M.
 10 P.; Moon, H. R.; Lee, E. Y.; Jang, S. Y. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128,
 4710-4718.; (b) Moon, H. R.; Kim, J. H.; Suh, M. P. *Angew.
 Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 1261-1265.)의 구조물이라는 특징들로 인해
 주목을 받고 있다.

특히 최근에는 자동차 및 전자제품에 있어서 미래의 에너지 운반체로서
 15 수소의 용도가 중요해지고 있지만, 충분한 양의 수소를 저장하는데
 어려움으로 인하여 그 활용이 제한적이다. 충분한 양의 수소를 저장하기
 위한 수소 흡착은 넓은 표면적과 큰 기공부피를 가진 금속-유기 골격체를
 이용함으로써 증가될 수 있다(Rowsell, J. L. C.; Yaghi, O. M. *Angew.
 Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 4670-4679). 이러한 넓은 표면적과 큰
 20 기공부피를 가진 금속-유기 골격체는 긴 유기 연결기(링크)를 이용함으로써
 제조될 수 있지만, 긴 유기 연결기로 만들어진 금속-유기 골격체는 게스트
 제거 시 잘 붕괴되고 단결정 X-ray 회절분석에 의하여 탈용매화된 금속-유기
 골격체의 구조를 충분히 설명하기 어렵다. 그러나 이 문제는 고정된
 SBUs(secondary building units)의 구조 또는 골격체의 상호침투에 의해
 25 극복할 수 있다. 따라서 수소가스 등의 가스를 저장할 수 있는 능력이
 만족되도록 긴 유기 연결기를 사용한 상호침투된 골격체에 대한 연구개발의
 필요성이 크게 요구되고 있는 실정이다.

【발명의 상세한 설명】

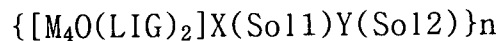
【기술적 과제】

이에 본 발명은 긴 유기 연결기를 포함하여 넓은 표면적과 큰 기공부피를
가짐으로써 가스 흡착량을 증가시키고 가스분리장치, 가스저장장치 및
이온교환장치로 이용될 수 있는 이중으로 상호침투된 금속-유기 골격체를
제공하는데 있다.

【기술적 해결방법】

본 발명은 하기 [화학식 1]로 표현되는 상호침투된 3D 골격체인 다공성
금속-유기 골격체 또는 이의 용매화물에 관한 것이다.

[화학식 1]



상기 M은 Zn, Cu, Ni, Co 및 Cd 으로 이루어진 군 중에서 선택된 금속이고;
상기 LIG는 아릴아민기를 포함하는 리간드이고; 상기 Sol1 및 Sol2는 각각
DMA, 톨루엔, 물, DMF, DEF 및 DMSO로 이루어진 군 중에서 선택된 하나
이상이고; X 및 Y는 각각 0-20까지의 정수이고; n은 0이상의 정수이며;
상기 골격체 또는 용매화물은 이중으로 상호침투된 구조를 갖는 것을
특징으로 하는 금속-유기 골격체이다.

【유리한 효과】

본 발명의 금속-유기 골격체는 긴 유기 연결기를 가지면서 이중으로
상호침투된 3D 골격체를 형성하여 넓은 표면적과 큰 기공부피를 보인다.
또한 본 발명의 금속-유기 골격체는 이산화탄소, 메탄가스, 수소가스,
질소가스에 대하여 우수한 흡착량을 가진다.

이러한 본 발명의 금속-유기 골격체는 가스 저장체로서 흡착 및 분리,
이온교환, 촉매, 센서, 결정학 고안 등의 분야에서 유용하게 사용할 수
있다. 특히, 가스분리장치, 가스저장장치 및 이온교환장치로 이용될 수
있다.

【도면의 간단한 설명】

도 1은 (1)의 X-ray 결정 구조. (a) 3개의 Zn_4O 클러스터에서 연결된 $TCBA^{3-}$ 유닛(명확성을 위해 수소 원자는 생략되었다). (b) (1)의 3D 6,3-연결된 네트워크. Zn, 열은 파랑(다면체); O, 빨강; N, 파랑; C, 회색. 다른 상호침투된 3D망은 갈색을 띠는 노랑으로 표시된다.

도 2는 탈용매에 (1)의 단결정에서 분자운동 (a) Zn_4O 클러스터((1), 위쪽; 탈용매화된 고체 (3), 아래쪽) 주변에 트랜스(trans) 위치로 있는 두 개 $TCBA^{3-}$ 리간드의 관찰. 두 개의 독립하는 상호침투된 망에 속하는 $TCBA^{3-}$ 의 페닐고리 사이의 상호작용, (b) 최초의 고체 (1), (c) 탈용매화된 고체 (3). 열적인 타원체는 30% 확률과 대등하게 된다. Zn, 노랑; O, 빨강; N, 파랑; C, 회색.

도 3은 (3)의 X-ray 결정구조. (a) 원자 번호를 부여한 도표를 가진 ORTEP 그림. $Zn_4O(CO_2)_6$ 유닛에 모든 Zn 원자와 카복시레이트 산소 원자는 두 위치 넘어 통계적으로 무질서하게 된다. 열적인 타원체는 30% 확률과 대등하게 된다. (b) (3)의 이중으로 상호침투된 3D 구조.

도 4는 PXRD 패턴: (a) 합성된 (1)에 대한, (b) 무질서하게 된 게스트 분자에 대응하는 전자밀도에서 (1)의 단결정 X-ray 데이터로부터 유래된 가상패턴은 PLATON의 SQUEEZE 옵션을 이용해서 흩어졌다. (c) 게스트 변형된 고체 (2), (d) 무질서하게 된 게스트 분자에 대응하는 전자밀도는 PLATON의 SQUEEZE 옵션의 이용에 의해 흩어지는 가상패턴은 (2)의 단결정 X-ray 데이터로부터 유래된다. (e) 탈용매화된 고체 (3)은 12시간 동안 110 °C에서 (2)을 가열하여 제조된다. (f) 가상패턴은 (3)의 단결정 X-ray 데이터로부터 유래된다.

도 5는 77 K 및 $P/P_0=0.9$ 에서 측정된 (3)을 위한 N_2 가스수착 등온선. 채워진 형태, 흡착; 열린 원, 탈착; 삽입도는 HK(Horvath-Kawazoe)방법을 이용하여 N_2 등온선에서 유래된 기공크기분포이다.

도 6은 (a) 77 및 87 K에서 1 atm까지 측정된 (3)에 대한 수소흡착 등온선. (b) H_2 흡착 등배전자 열. (c) 77 K(빨강) 및 298 K(파랑)까지 H_2 흡착. 원과

네모는 각각 초과와 순수한 흡착을 나타낸다. 채워진 형태, 흡착: 열린 형태, 탈착.

도 7은 (a) 195 과 273 K 및 1 atm에서 (3)의 CO₂ 및 CH₄ 가스 흡착 등온선. 298 K에서 (3)에 대한 (b) CO₂ 및 (c) CH₄의 높은 압력 흡착 등온선. 원과

네모는 각각 초과와 순수한 흡착을 나타낸다. 채워진 형태, 흡착: 열린 형태, 탈착.

【발명의 실시를 위한 형태】

본 발명은 넓은 표면적과 큰 기공부피를 가지는 이중으로 상호침투된 큰 다공성의 3D 골격체로서, 가스저장장치, 가스분리장치 및 이온교환장치 등의 발달을 가져올 수 있는 금속-유기 골격체에 관한 것이다.

이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.

본 발명은 긴 유기 연결기(링커)를 포함하고 이중으로 상호침투된 금속-유기 골격체를 제조하여 넓은 표면적과 큰 기공부피를 가짐으로써 수소뿐만 아니라 질소, 이산화탄소 및 메탄가스의 흡착량을 증가시킨다.

여기서 '상호침투'된(interpenetrated) 구조란 당업계에서 널리 사용되고 이해되는 의미로 사용되었으며, 선형으로 이루어진 하나의 유닛이 또 다른 유닛과 화학적 결합 없이도 물리적으로 결합되어 있는 구조를 의미한다.

하기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 비록 화학식 상으로는 동일하지만 X-ray 결정구조가 서로 상이한 '비침투' 금속-유기 골격체와 '이중 상호침투' 금속-유기 골격체가 있을 수 있다.

이 두 골격체는 X-ray로 파악되는 결정구조를 포함하여 골격체의 구조가 크게 다르며, 그에 따른 기체 흡착능, 표면적 등의 물성도 서로 다르게 확인된다.

이러한 구조 물성의 차이는 주로 골격체를 제조하는 반응조건과 공정순서 등의 차이에 기인하는데 특히 이하 실시예에서 보는 바와 같이 DMA용매 사용하고 110-120 °C로 가열하여 제조하는 경우 상호침투 골격체의

생성물이 확인된다.

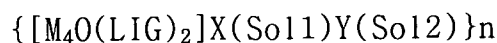
다만, 본 발명은 이러한 제법에 한정되지 않고 하기 [화학식 1]의 구조식을 가지면서 '상호침투'구조를 보이는 금속-유기 골격체이기만 하면 이를 권리범위에 포함하는 것으로 해석되어야 하며, 특정한 반응조건, 공정조건, 용매조건 등에 한정되어 해석될 수 없음은 명백하다.

본 발명의 '상호침투' 금속-유기 골격체는 골격체 간에는 상호침투하는 구조를 가지며, 하나의 금속-유기 골격체만 놓고보면 4개의 아연(Zn) 중간에 산소원자(O)을 두고 리간드와 결합하여 여섯 방향으로 뻗어나가는 형태를 가진다.

하기 [화학식 1]과 유사한 구조로 종래에 110 °C에서 에탄올 용매를 사용하고 금속 나노입자를 포함한 $[Zn_4O(LIG)_2]$ 골격체(LIG: NTB, TCPB 또는 TCPPDA)가 보고된 바 있다. 이 골격체는 상호침투되지 않은 비침투의 구조를 가지고 있고 아연(Zn)과 연결기가 직선형으로 이루어진 것으로 본 발명의 금속-유기 골격체와 화학식은 유사할지 몰라도 구조와 이에 따른 물성이 크게 상이하다.

본 발명의 일 측면은 하기 [화학식 1]로 표현되는 3D 금속-유기 골격체 또는 이의 용매화물에 관한 것이다.

【화학식 1】



여기서 M은 Zn, Cu, Ni, Co 및 Cd 으로 이루어진 군 중에서 선택된 금속이고; LIG는 아릴아민기 리간드 특히, TCBA, PyDCBA 및 TCTA 로 이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나이며, 세방향과 1 나노 이상의 길이를 갖는 것이 다공성 측면에서 바람직하고; Sol1 및 Sol2는 각각 DMA, 톨루엔, 물, DMF, DEF 및 DMSO로 이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나이고; X 및 Y는 각각 0-20까지의 정수이고; n은 0이상의 정수이면서 상기 골격체 또는 용매화물은 이중으로 상호침투된 구조를 갖는 것이 바람직하다.

상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 4개의 아연(Zn) 중간에 옥시젠(O)을 두고 리간드의 6개의 카르복실레이트 그룹과 결합하여 여섯 방향으로 뻗어나가는 형태($Zn_4O(CO_2)_6$)이며, 상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체를 X-ray 회절계로 측정된 분석결과는 전체 구조가 PdF_2 계 구조이다. 여기서

5 $Zn_4O(CO_2)_6$ 의 CO_2 는 카르복실레이트기인 O_2C -를 의미한다.

상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 랭뮤어 표면적이 $3500-4500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 바람직하게는 $3800-4300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이고; BET 표면적은 $2800-4100 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 바람직하게는 $3100-3900 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이며; 기공부피는 $0.3-2.3 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, 바람직하게는 $0.8-2.0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 이고; 기공크기는 $5-16 \text{ \AA}$, 바람직하게는 $6-14 \text{ \AA}$ 이다.

10

또한 상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 질소가스를 $63-88 \text{ K}$ 에서 $0.3-1.5 \text{ bar}$ 일 때 $100-155 \text{ 중량\%}$, 바람직하게는 $68-83 \text{ K}$ 에서 $0.5-1.2 \text{ bar}$ 일 때 $115-145 \text{ 중량\%}$ 흡착하며; 수소가스를 $65-310 \text{ K}$ 에서 $0.2-100 \text{ bar}$ 일 때 $0.2-11 \text{ 중량\%}$, 바람직하게는 $70-300 \text{ K}$ 에서 $0.5-95 \text{ bar}$ 일 때 $0.4-10 \text{ 중량\%}$ 흡착하고; 이산화탄소를 $150-320 \text{ K}$ 에서 $0.2-55 \text{ bar}$ 일 때 $5-190 \text{ 중량\%}$, 바람직하게는 $180-310 \text{ K}$ 에서 $0.5-50 \text{ bar}$ 일 때 $6-180 \text{ 중량\%}$ 이고, 메탄가스를 $170-320 \text{ K}$ 에서 $0.2-75 \text{ bar}$ 일 때 $0.4-35 \text{ 중량\%}$, 바람직하게는 $180-310 \text{ K}$ 에서 $0.5-65 \text{ bar}$ 일 때 $0.8-30 \text{ 중량\%}$ 를 흡착할 수 있다.

15

본 발명에서 TCBA는 트리카복시트리비페닐아민($4,4',4''$ -tricarboxytribiphenylamine), PyDCBA는 N-피리딜-N',N''-디카복시비페닐아민(N-pyridyl-N',N''-dicarboxybiphenylamine), TCTA는 N,N',N''-트리카복시터셔리페닐아민(N,N',N''-tricarboxytertphenylamine)이며, DMA는 디메틸아세트아마이드(dimethyl acetamide), DMF는 디메틸포름아마이드(dimethyl formamide), DEF는

20 디에틸포름아마이드(diethyl formamide) 및 DMSO는 디메틸술폭사이드(dimethyl sulfoxide)를 의미한다.

본 발명에서 있어서, 바람직한 일 구현예의 표현으로 표면적, 기공부피와

같은 물성에 대해 일정 범위로 기재되어 있는 경우가 있는데, 이와 같은 물성이 본 발명에서 한정된 범위를 가져야만, 본 발명의 넓은 표면적과 큰 기공부피를 갖는 상호침투된 3D 골격체를 형성할 수 있어, 본 발명의 해당 구현예가 목적하는 바와 같이 가스 저장체로서 흡착 및 분리, 이온교환, 촉매, 센서, 결정학 고안 등의 분야에서 유용하게 사용될 수 있다.

위와 같은 범위의 물성은 동일한 구조의 금속-유기 골격체에 있어서 종래에 전혀 달성할 수 없었던 정도로서, 본 발명의 실시예에 기재되어 있는 구체적인 공정을 따라 제조함으로써 제조될 수 있었으나, 다만 본 발명은 이러한 제조방법에 의해 한정된다고 해석될 수 없으며, 상기 구조를 가지면서 상기 물성을 만족하는 모든 화합물을 포함하고 있다고 할 수 있다는 점은 자명하다.

본 발명의 일 구현예에 따르면, 상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 하기 [화학식 2]로 표현되는 금속-유기 골격체에 관한 것이다.

【화학식 2】



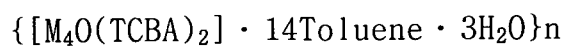
상기 [화학식 2]의 유기-금속 골격체는 랭뮤어 표면적이 $3700\text{--}4300\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 바람직하게는 $3900\text{--}4250\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이고; BET 표면적은 $3000\text{--}4000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 바람직하게는 $3300\text{--}3900\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이며; 기공부피는 $0.5\text{--}2.1\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, 바람직하게는 $0.9\text{--}2.0\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 이고; 기공크기는 $6\text{--}13\text{ \AA}$, 바람직하게는 $7\text{--}10\text{ \AA}$ 이다.

또한 상기 [화학식 2]의 금속-유기 골격체는 질소가스를 $65\text{--}80\text{ K}$ 에서 $0.5\text{--}1.3\text{ bar}$ 일 때 $110\text{--}155\text{ 중량\%}$ 흡착하는데 바람직하게는 $75\text{--}79\text{ K}$ 에서 $0.7\text{--}1.1\text{ bar}$ 일 때 $120\text{--}140\text{ 중량\%}$ 를 흡착하고; 수소가스를 $70\text{--}310\text{ K}$ 에서 $0.5\text{--}100\text{ bar}$ 일 때 $0.3\text{--}10\text{ 중량\%}$ 흡착하는데 바람직하게는 $75\text{--}79\text{ K}$ 에서 $0.7\text{--}1.1\text{ bar}$ 일 때 $1.0\text{--}2.1\text{ 중량\%}$ 또는 $87\text{--}93\text{ bar}$ 일 때 $7.5\text{--}8.5\text{ 중량\%}$, $84\text{--}90\text{ K}$ 에서 $0.7\text{--}1.1\text{ bar}$ 일 때 $108\text{--}121\text{ 중량\%}$, $295\text{--}301\text{ K}$ 에서 $87\text{--}93\text{ bar}$ 일 때 $0.3\text{--}0.9$

중량%를 흡착한다. 또한 이산화탄소를 170-310 K에서 0.5-50 bar일 때 5-180 중량% 흡착하는데 바람직하게는 192-199 K에서 0.7-1.1 bar일 때 165-172 중량%, 270-279 K에서 0.7-1.1 bar일 때 6-10 중량%, 295-301 K에서 37-43 bar일 때 90-98 중량%를 흡착하고; 메탄가스를 180-310 K에서 0.5-70 bar일 때 0.6-25 중량% 흡착하는데 바람직하게는 192-199 K에서 0.7-1.1 bar일 때 6-11 중량%, 270-279 K에서 0.7-1.1 bar일 때 0.5-2.0 중량%, 295-301 K에서 32-38 bar일 때 11-17 중량% 또는 57-63 bar일 때 15-21 중량%를 흡착할 수 있다.

상기 [화학식 2]의 금속-유기 골격체는 하기 [화학식 3]의 용매화물을 0.5-2시간 동안 실온에 방치 한 후 11-13시간 동안 100-120 °C에서 가열한 후 10^{-1} - 10^{-6} Torr의 압력을 가하여 탈용매화함으로써 제조되는 것이 바람직하다. 상기 조건을 벗어나면 탈용매화가 일어날 수 없다.

【화학식 3】



상기 [화학식 3]의 유기-금속 골격체는 랭뮤어 표면적이 3800 - $4500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 바람직하게는 3900 - $4300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이고; BET 표면적은 3000 - $4000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, 바람직하게는 3400 - $3800 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이며; 기공부피는 0.5 - $2.1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$, 바람직하게는 0.9 - $2.0 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 이고; 기공크기는 6 - $13 \text{ \AA}$, 바람직하게는 7 - $10 \text{ \AA}$ 이다.

또한 상기 [화학식 3]의 금속-유기 골격체는 질소가스를 65-80 K에서 0.5-1.3 bar일 때 110-153 중량% 흡착하는데 바람직하게는 75-79 K에서 0.7-1.1 bar일 때 120-140 중량%를 흡착하고; 수소가스를 70-310 K에서 0.5-100 bar일 때 0.3-9 중량% 흡착하는데 바람직하게는 75-79 K에서 0.7-1.1 bar일 때 1.0-2.0 중량% 또는 87-93 bar일 때 7.5-8.5 중량%, 84-90 K에서 0.7-1.1 bar일 때 108-120 중량%, 295-301 K에서 87-93 bar일 때 0.3-0.9 중량%를 흡착한다. 또한 이산화탄소를 170-310 K에서 0.5-50 bar일 때 10-180 중량% 흡착하는데 바람직하게는 192-199 K에서 0.7-1.1 bar일 때 165-

170 중량%, 270-279 K에서 0.7-1.1 bar일 때 6-10 중량%, 295-301 K에서
37-43 bar일 때 90-98 중량%를 흡착하고; 메탄가스를 180-310 K에서 0.5-70
bar일 때 0.6-25 중량% 흡착하는데 바람직하게는 192-199 K에서 0.7-1.1
bar일 때 6-11 중량%, 270-279 K에서 0.7-1.1 bar일 때 0.5-2.0 중량%,
5 295-301 K에서 32-38 bar일 때 11-17 중량% 또는 57-63 bar일 때 15-21
중량%를 흡착할 수 있다.

하기 [화학식 4]는 $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 H_3TCBA 리간드를 DMA로 용해한 후 45-
52시간 동안 110-120 °C로 가열하여 제조하며, 상기 [화학식 3]의 금속-
유기 골격체는 하기 [화학식 4]의 DMA를 톨루엔과 교환하는 게스트 분자
10 변형에 의하여 제조되는 것이 바람직하는데 이 게스트 분자 변형은 탈용매에
의하여 일어난다.

【화학식 4】



상기 [화학식 4]의 유기-금속 골격체는 랭뮤어 표면적이 3800-4500 m^2g^{-1} ,
15 바람직하게는 3900-4300 m^2g^{-1} 이고; BET 표면적은 3000-4000 m^2g^{-1} ,
바람직하게는 3400-3800 m^2g^{-1} 이며; 기공부피는 0.5-2.1 cm^3g^{-1} ,
바람직하게는 0.9-2.0 cm^3g^{-1} 이고; 기공크기는 6-13 Å, 바람직하게는 7-10
Å이다.

또한 상기 [화학식 4]의 금속-유기 골격체는 질소가스를 65-80 K에서 0.5-
20 1.3 bar일 때 110-155 중량% 흡착하는데 바람직하게는 75-79 K에서 0.7-1.1
bar일 때 120-140 중량%를 흡착하고; 수소가스를 70-310 K에서 0.5-100
bar일 때 0.3-10 중량% 흡착하는데 바람직하게는 75-79 K에서 0.7-1.1
bar일 때 1.0-2.0 중량% 또는 87-93 bar일 때 7.5-8.5 중량%, 84-90 K에서
0.7-1.1 bar일 때 110-121 중량%, 295-301 K에서 87-93 bar일 때 0.3-0.9
25 중량%를 흡착한다. 또한 이산화탄소를 170-310 K에서 0.5-50 bar일 때 5-
170 중량% 흡착하는데 바람직하게는 192-199 K에서 0.7-1.1 bar일 때 165-
172 중량%, 270-279 K에서 0.7-1.1 bar일 때 6-10 중량%, 295-301 K에서

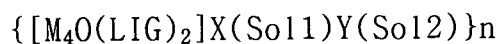
37-43 bar일 때 90-98 중량%를 흡착하고; 메탄가스를 180-310 K에서 0.5-70 bar일 때 0.6-22 중량% 흡착하는데 바람직하게는 192-199 K에서 0.7-1.1 bar일 때 6-11 중량%, 270-279 K에서 0.7-1.1 bar일 때 0.5-2.0 중량%, 295-301 K에서 32-38 bar일 때 11-17 중량% 또는 57-63 bar일 때 15-21 중량%를 흡착할 수 있다.

상기 DMA와 톨루엔의 교환으로 겪은 단결정에서 단결정 변형은 결정 내에 분자 구성성분의 기능적(dynamic) 이동, 주로 TCBA³⁻ 리간드에 있는 페닐 고리의 회전 이동을 나타낸다. 상기 [화학식 4]를 톨루엔에 1-2일 동안 침지한 후 톨루엔을 제거함으로써 골격체의 구조가 변형되며, 게스트를 모두 제거하면 [화학식 2]와 유사하게 변형된다. 즉, 게스트 분자의 제거에 따라 단결정의 구조가 변형되어 골격체의 구조가 변하게 된다.

본 발명의 또 다른 측면은 상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체를 포함하는 가스 저장체를 이용하는 가스 장치로서 가스저장장치, 가스분리장치 및 이온교환장치를 포함할 수 있다.

상기 가스로는 이산화탄소, 질소, 산소, 수소 및 이들의 혼합물 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

또 다른 면에서 살펴보면, 본 발명의 일 측면은 하기 [화학식 1]로 표현되는 금속-유기 골격체 또는 이의 용매화물에 관한 것으로서:
[화학식 1]



상기 M은 Zn, Cu, Ni, Co 및 Cd 으로 이루어진 군 중에서 선택된 금속이고; 상기 LIG는 아릴아민기를 포함하는 리간드이고; 상기 Sol1 및 Sol2는 각각 DMA, 톨루엔, 물, DMF, DEF 및 DMSO로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상이고; X 및 Y는 각각 0-20까지의 정수이고; n은 0이상의 정수이며; 상기 골격체 또는 용매화물은 이중으로 상호침투된 구조를 갖는다.

이 때, 상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 4개의 아연(Zn) 중간에 산소원자(O)을 두고 리간드와 결합하여 여섯 방향으로 뻗어나가는 형태를 가질 수 있다.

바람직하게는, 상기 M은 Zn이고; 상기 LIG는 TCBA이며; 상기 Sol1은 DMA, 톨루엔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나이고; Sol2은 물이다.

또한, 상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 X-ray 분석 결과에 따르면 이중 상호 침투된 3차원 다공성 구조를 가진다.

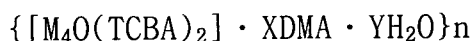
이 때, 상기 LIG는 TCBA이고; 상기 Sol1은 DMA 및 톨루엔로 이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나이며; Sol2은 물인 것이 바람직하다.

여기서, 상기 금속-유기 골격체는 $3500\text{--}4500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 랭뮤어 표면적, $2800\text{--}4100\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 BET 표면적, $0.3\text{--}2.3\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 의 기공부피 및 $5\text{--}16\text{ \AA}$ 의 기공 크기를 갖는 것이 바람직하다.

이와 같은 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 LIG/DMA용액을 6-52시간 동안 $80\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 반응시키는 단계를 포함하는 제법에 의해 제조되는 것이 바람직하다.

바람직하게는, 상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 하기 [화학식 4]로 표현되는 금속-유기 골격체일 수 있다.

[화학식 4]

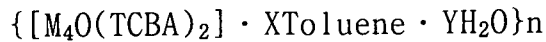


상기 X 및 Y는 각각 0-20까지의 정수임.

이때, 상기 [화학식 4]의 금속-유기 골격체는 $3800\text{--}4500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 랭뮤어 표면적이고; $3000\text{--}4000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 BET 표면적이며; $0.5\text{--}2.1\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 의 기공부피이고; $6\text{--}13\text{ \AA}$ 의 기공 크기를 갖는 것이 바람직하다.

여기서, 상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 하기 [화학식 3]으로 표현되는 것이 바람직하다.

[화학식 3]



상기 X 및 Y는 각각 0-20까지의 정수임.

이 때, 상기 [화학식 3]의 금속-유기 골격체는 $3800-4500 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 랭뮤어 표면적; $3000-4000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 BET 표면적; $0.5-2.1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 의 기공 부피 및; 6-13 Å의 기공크기를 갖는 것이 바람직하다.

이러한 상기 [화학식 3]의 금속-유기 골격체는 상기 [화학식 4]의 금속-유기 골격체를 1-2일 동안 톨루엔에 침지한 후 톨루엔을 제거하여 제조되는 것이 바람직하다.

바람직하게는, 상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 탈용매됨으로써 하기 [화학식 2]로 표현되는 금속-유기 골격체이다.

[화학식 2]



이 때, 상기 [화학식 2]의 금속-유기 골격체는 $3700-4300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 랭뮤어 표면적; $3000-4000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 BET 표면적; $0.5-2.1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 의 기공 부피; 6-13 Å의 기공 크기를 갖는 것이 바람직하다.

이러한 상기 [화학식 2]의 금속-유기 골격체는 상기 [화학식 3]의 용매화물을 2-24시간 동안 $10-400 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 가열한 상태로 $10^{-1}-10^{-6} \text{ Torr}$ 의 진공을 가하거나 이산화탄소를 이용한 초임계 건조 공정에 의해 제조되는 것이 바람직하다.

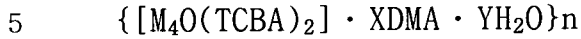
이러한 금속-유기 골격체에 있어서, 상기 리간드는 세 방향이고, 1 나노 이상의 길이인 것이 바람직하다.

다른 측면에 따르면, 본 발명은 이러한 금속-유기 골격체를 포함하는 가스 장치로서 가스분리장치, 가스저장장치, 이온교환장치 및 가스센서장치 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체를 포함하는 장치에 관한 것이다.

이 때, 상기 가스는 질소, 수소, 이산화탄소 및 메탄 중에서 선택되는 것이 바람직하다.

또 다른 측면에 따르면, 본 발명은 $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 H_4TCBA 리간드를 DMA로 용해한 후 6-52시간 동안 80-150 °C로 가열하여 [화학식 4]의 금속-유기 골격체를 제조하는 금속-유기 골격체 제조방법에 관한 것이다.

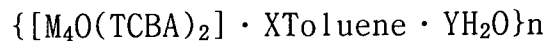
[화학식 4]



상기 M은 Zn, Cu, Ni, Co 및 Cd 으로 이루어진 군 중에서 선택된 금속이고, 상기 X 및 Y는 각각 0-20까지의 정수임.

여기서, 상기 [화학식 4]의 금속-유기 골격체를 1-2일 동안 톨루엔에 침지한 후 톨루엔을 제거하여 [화학식 3]의 금속-유기 골격체를 제조할 수 있다.

[화학식 3]



상기 X 및 Y는 각각 0-20까지의 정수임.

여기서, 상기 [화학식 3]의 용매화물을 2-24시간 동안 10-400 °C에서 가열한 상태로 10^{-1} - 10^{-6} Torr의 진공을 가하거나 이산화탄소를 이용한 초임계 건조 공정에 의해 제조될 수도 있다.

[화학식 2]



이 경우에 상기 리간드는 세 방향이고, 1 나노 이상 길이인 것이 바람직하다.

이하, 실시예는 본 발명의 내용을 구체적으로 설명하기 위한 것이며, 이에 의하여 본 발명의 범위가 결코 한정되어 해석될 수 없다.

특히, 본 발명에 속하는 화합물로서 이하의 제조예, 실시예 및 실험예에 기재되지 않은 화합물에 대해서도 본 발명의 개시내용에 기초한다면 본 발명이 속하는 기술분야의 당업자가 당업계의 상식에 기초하면 매우 용이하게 제조하여 수득할 수 있다는 점은 매우 자명하다고 할 것이다.

하기 실시예에서, 합성에 사용된 모든 화학물질과 용매는 시약급으로 추가적인 정제 없이 사용하였다. 적외선 분광법은 Perkin Elmer Spectrum One FT-IR 분광 광도계로 기록하였으며, 원소분석은 Perkin-Elmer 2400 Series II CHN 분석기로 수행하였다. 또한 UV/vis 스펙트럼은 Perkin-Elmer Lamda35 UV/vis 스펙트럼 광도계로 기록하였으며, 온도중량측정(Thermogravimetric analysis, TGA) 및 시차 주사 열량법 분석(differential scanning calorimetry, DSC)은 TA 인스트러먼트사의 TGA Q50 및 DSC Q10을 이용하여, 각각 스캔속도 5 °C/분 및 10 °C/분으로 실시되었다. 또한 분말 X-ray 회절(PXRD)데이터는 스캔속도 5° /분 및 스텝크기 2 θ 에서 0.02° 로 Cu Ka (λ = 1.54050 Å)에 대하여 40 kV 및 40 mA에서 Bruker D5005 회절계를 사용하여 기록하였다. 형광 스펙트럼은 Perkin-Elmer LS-55 발광 스펙트럼 광도계로 기록하였다.

15 제조예: H₃TCBA의 합성

H₃TCBA은 IR 및 NMR 스펙트럼에 의해 특성이 기술되고 Suzuki-Miyaura 커플링 반응을 사용하여 합성되었다.

FT-IR (KBr): $\nu_{C=O}$, 1687 cm⁻¹.

¹HNMR(300MHz, DMSO): δ 7.23(s, 6H), 7.77(s, 6H), 7.82(s, 6H), 8.03(s, 6H)ppm.

20 실시예 1: {[Zn₄O(TCBA)₂] · 19DMA · 4H₂O}_n(1)

Zn(NO₃)₂·6H₂O(180 mg, 0.61 mmol) 및 H₄TCBA(40 mg, 0.07 mmol)는 무수 DMA(7 mL)로 용해되고, 혼합물은 압력기구 내의 테프론 용기 공간에 두고 48시간 동안 115 °C로 가열하였다. 그런 후 실온까지 냉각하자 갈색 결정이 형성되었고, 이를 여과하고, 무수 DMA로 씻어내고, 공기로 간단히 건조시켰다.

수율: 0.12 g, 54%. FT-IR (KBr): $\nu_{O-C=O}$, 1600; $\nu_{C=C}$, 1521, 1492; ν_{C-}

H(DMA) , 2929; $\nu_{\text{C=O(DMA)}}$, 1633 cm^{-1} . UV/Vis (확산 반사율, λ_{max}): 410 nm.
 발광 (고체): $\lambda_{\text{max}}=480 \text{ nm}$ (excitation at $\lambda_{\text{max}}=410 \text{ nm}$). $\text{Zn}_4\text{C}_{154}\text{H}_{227}\text{N}_{21}\text{O}_{36}$ 에
 대한 원소분석: C, 57.62; H, 7.13; N, 9.16. 이론치: C, 57.61; H, 6.95;
 N, 9.15.

5

실시예 2: $\{[\text{Zn}_4\text{O}(\text{TCBA})_2] \cdot 14\text{Toluene} \cdot 3\text{H}_2\text{O}\}_n(2)$

공기와 시료의 접촉을 피하기 위하여 중요한 관리는 시료를 준비하고
 처리하는 것에 있다. 왜냐하면 탈용매화될 뿐만 아니라 합성된 MOFs은
 공기에 민감할 수 있고 가스흡수용량은 시료의 처리방법에 의존되기
 때문이다.

10

모액에 있는 합성된 (1)의 결정이 20 mL 바이알에 옮겨진 후 상기 모액은
 다른 곳으로 옮기고 상기 결정(1)은 무수 DMA(2 x 20 mL)로
 씻겨졌다. (1)의 결정은 1일 동안 무수 톨루엔(20 mL)에
 침지되었다. 게스트 변형을 위하여 상기 1일 동안 톨루엔은 4번 보충되고
 이를 날려서 제거함으로써 게스트 변형이 일어났다.

15

FT-IR (KBr): $\nu_{\text{O-C=O}}$, 1599; $\nu_{\text{C=C}}$, 1521, 1494; $\nu_{\text{C-H(toluene)}}$, 3026 cm^{-1} .

$\text{Zn}_4\text{C}_{176}\text{H}_{166}\text{O}_{16}\text{N}_2$ 에 대한 원소분석: C, 74.73; H, 5.99; N, 0.99. 이론치: C,
 74.61; H, 5.93; N, 0.99.

20

실시예 3: $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{TCBA})_2]_n(3)$

(1)의 탈용매 과정은 공기에 있는 수분의 흡착을 피하기 위하여 이전에
 보고된 문헌에 따라 실행하였다(Furukawa, H.; Miller, M. A.; Yaghi, O. M.
J. Mater. Chem. 2007, 17, 31973204).

톨루엔을 포함하는 (2)의 결정은 공기 노출을 방지하기 위하여 피펫을

25

사용하여 톨루엔 현탁액을 가스수착장치의 9 mm 셀에 옮겼다. (2)의
 결정은 1시간 동안 실온에 두고 그 후 12시간 동안 110 $^{\circ}\text{C}$ 에서 가열하면서
 10^{-5} Torr에서 용매를 제거하였다.

FT-IR (KBr): $\nu_{\text{O-C=O}}$, 1596; $\nu_{\text{C=C}}$, 1521, 1491 cm^{-1} . UV/vis (Diffuse reflectance, λ_{max}): 408 nm. 발광(고체): λ_{max} = 515 nm (λ_{max} = 410 nm). $\text{Zn}_4\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{O}_{13}\text{N}_2$ 에 대한 원소분석: C, 63.18; H, 3.26; N, 1.89. 이론치: C, 62.82; H, 3.01; N, 1.97.

5

실시예 4: $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{TCBA})_2]_n(3)$

(2)의 결정을 Schlenk tube 내에서 10^{-5} Torr의 압력 및 실온 조건으로 24 h 동안 진공처리하여 용매를 제거한 것을 제외하고는 상기 실시예 3과 동일하게 실험을 진행하였다.

10

FT-IR (KBr pellet): $\nu_{\text{O-C=O}}$, 1596; $\nu_{\text{C=C}}$, 1522 cm^{-1} . UV/vis (Diffuse reflectance, λ_{max}): 410nm. Luminescence (solid, λ_{max}): 512 nm (excitation at λ_{max} = 410 nm). Anal. Calcd for $\text{Zn}_4\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{O}_{13}\text{N}_2$: C, 63.18 H, 3.26 N, 1.89. Found: C, 62.73 H, 3.18 N, 2.03.

15

실시예 5: $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{TCBA})_2]_n(3)$

건조하기 전에, (1) 결정을 합성되어 모액에 있는 그대로 바이알(20 mL)에 옮기고 나서, 모액을 버리고 결정은 무수 DMA로 2회 세척하였다(2 x 20 mL). 결정을 용매와 함께 초임계 건조기 내에 넣고 나서, 건조 챔버를 봉인하였다. 챔버의 온도 및 압력은 CO_2 로 40 °C 및 200 bar로 증가시켰다. 초임계 상태로 유지된(kept above the critical point) 챔버를 15 mL min^{-1} 의 속도로 배기시켰다. CO_2 로 다시 챔버를 채우고 나서, CO_2 로 다시 채우고 가압하고 배기하는 사이클을 4 h 동안 반복하였다. 건조 후에, 공기에 노출되는 것을 방지하기 위하여 밀폐된 보관소에 위치한 건조 결정을 글러브 백(glove bag)에 넣었다. 별도의 활성화 단계 없이 기체 흡착 등온선을 측정하였다.

20

25

FT-IR (KBr pellet): o-c=O , 1603; c=c , 1521 cm^{-1} . Anal. Calcd for $\text{Zn}_4\text{C}_{78}\text{H}_{48}\text{O}_{13}\text{N}_2$: C, 63.18 H, 3.26 N, 1.89. Found: C, 62.96 H, 3.20; N, 2.01. UV/vis (Diffuse reflectance, λ_{max}): 410 nm. Luminescence (solid, λ_{max}): 510 nm (excitation at $\lambda_{\text{max}} = 410$ nm).

5

실험예 1. X-ray 결정학

단결정 X-ray결정학에 관해서, 단결정 (1)은 톨루엔이 채워진 개방형 0.5 mm유리 모세관에 넣었다. 상기 유리 모세관은 슈렌크 튜브(Schlenk tube)안에 넣어졌고 진공 하 2시간 동안 100 °C에서 가열되고, 실온까지
10 냉각되었다. 상기 모세관을 꺼낸 후 즉시 X-ray 결정 구조 측정을 위하여 봉인하였다.

(1), (2) 및 (3)의 회절 데이터는 실온에서 Enraf Nonius Kappa CCD 회절계(Mo Ka, $\lambda = 0.71073$ Å graphite monochromator)로 수집되었다.

15

(1)을 얻기 위하여, 결정 (1)은 모액과 함께 유기모세관에 넣어지고 X-ray회절 데이터가 수집되었다. 결정 (1)의 X-ray회절 데이터가 수집된 후 결정 (1)은 모세관으로부터 꺼내지고, 1.5 mL 바이알에 채워진 톨루엔 안에 떨어뜨렸다. 1일 동안 톨루엔에 담가둔 후 결정 (2)는 톨루엔과 함께 유리 모세관에 봉인되고 X-ray 회절계에 설치되었다. (3)을 얻기 위하여,

20

단결정 (2)는 진공 하 2시간 동안 100 °C에서 슈렌크 튜브(Schlenk tube)안에서 가열되었고, 그 후 봉인되었다. 예비 편향 매트릭스와 단위세포 파라미터들은 처음 10프레임의 피크로부터 얻어졌고, 전체 데이터 세트를 이용하여 정제되었다. 프레임은 DENZO를 이용하여

25

로렌스(Lorentz)와 극성 효과를 위하여 통합되고 수집되었다. 결정 파라미터의 규모와 광범위한 정제는 SCALEPACK에 의하여 실행되었다. 어떠한 흡착 수집도 하지 않았다. 상기 결정 구조는

Sheldrick, G. M. *ActaCrystallogr.*1990, *A46*,467에서 기술한 직접 방식으로

결정 구조를 해석하였으며, SHELXL-97 컴퓨터 프로그램을 사용한
분석법(full-matrix least-squares)으로 세밀하게 분석하였다. (3)에서,
모든 Zn과 모든 카르복시레이트 산소 원자는 두 위치 넘어 통계적으로
무질서하게 되었다.

5 위치 점령 요소들은 삼중(three-fold)의 결정학 축에 있는 Zn-1 원자에
대하여 0.1667이 주어졌으며, 일반적인 위치에 있는 Zn-2 원자에 대하여
0.5가 주어졌다. 위치 점령 요소들은 모든 카복시레이트(carboxylate)
산소 원자에 대하여 0.5가 주어졌다. 수소 원자가 없는 모든 위치는
이방성 치환 요소로 정제되었으며 수소원자는 라이딩 모델을 사용하여
10 지리적으로 위치시켰다.

(1) 및 (2)를 얻기 위하여, 무질서하게 된 게스트 분자의 전자 밀도는
PLATON의 'SQUEEZE' 옵션을 사용하여 흡수되었다. 그러므로 (1), (2) 및
(3)의 화학식(formula)은 IR, 원소분석 및 TGA 데이터를 기초하여
결정되었다.

15 (1), (2) 및 (3)의 X-ray구조 및 특성은 다음과 같다.

(1)의 X-ray결정구조는 팔면체 SBU(secondary building unit)와 같은
Zn₄O(CO₂)₆클러스터 막과 삼각의 유기빌딩구조와 같은
TCBA(tricarboxybiphenyl amine)에서 Pa-3 공간 그룹을 가진 입방구조를
20 나타낸다(도 1a). μ_4 -oxo연결된 Zn₄O사면체 클러스터는 FeS₂-망(pyrite)을
닮은 6,3-결합된 망(net)을 초래하는 6개 TCBA³⁻의 6개
카르복시레이트(carboxylate)그룹에 의해 가장자리가
연결된다. 3D네트워크는 3D 채널을 생성하기 위하여 이중으로
상호침투된다(도 1b). TCBA³⁻는 TCBA³⁻의 안쪽 페닐고리가 74.8(3)°의
25 이면각상에서 서로 비례해서 기울어져 있기 때문에 프로펠러와
닮았다. TCBA³⁻에 있는 비페닐(biphenyl)의 두 페닐고리 사이의 이면각은
32.5(3)°이다. TCBA³⁻의 중앙의 질소는 sp³대신에 sp²혼성되고, 거의

120° 의 C-N-C 각도를 보인다. 중앙 질소에서 TCBA³⁻에 있는 카복시레이트의 탄소까지 거리는 10.062(7) Å이다. (1)에서, 두개의 결정학적으로 다른 TCBA³⁻의 비페닐은 안쪽 페닐 고리 사이에 79.2(2)° 의 이면각을 가진 Zn₄O(CO₂)₆클러스터 주위 다른 쪽에(*trans*)위치에 있다(도 2a). 3.675(9) Å의 가장 짧은 C---C거리와 53.3(3)° 의 이면각을 가진 두 상호침투된 망에 속해있는 TCBA³⁻의 페닐고리 사이에서 EtF(edge-to-face) $\pi-\pi$ 상호작용을 한다(도 2b). 3D 채널(4.0 x 4.9 Å²)은 3개의 직각 방향에 따라서 생성되고, 게스트 분자에 의해 점유되어야 한다. 게스트 분자는 X-ray 데이터가 100 K에서 수집될 때에도 높은 열적인 무질서(thermal disorder) 때문에 위치될 수 없다. 그러므로 최종 분자 모델은 PLATON의 SQUEEZE 옵션을 사용함으로써 게스트 분자없이 정제되었다. PLATON에 의해 예측된 빈 공간 부피는 71.2%이다. (1)은 일반적인 유기 용매와 물에 용해되지 않는다. 열적인 중량 측정 분석은 19DMA 및 4H₂O게스트 분자(calcd 53.8%)의 감소에 대응하여 400 °C에서 53.6% 중량 감소가 나타나고, 화학 분해는 430 °C까지 발생하지 않았다. 부드러운 상태에서 게스트 분자 제거에 대하여, (1)의 단결정은 1일 동안 톨루엔에 담겨지고, [Zn₄O(TCBA)₂] · 14Toluene · 3H₂O (2)가 생성된다. 더욱이 DMA 게스트 분자는 톨루엔 분자와 교환되고, (2)의 단결정성 뿐만 아니라 투명성이 유지된다. (2)의 X-ray 데이터 특성은 (1)처럼 좋았다. (2)의 셀 부피를 포함하는 셀 파라미터는 (1)과 매우 유사하다. (2)의 X-ray 결정구조는 (1)과 비교된 분자 요소의 위치상 재배열이 나타나지 않는다. (2) 단결정이 2시간 동안 100 °C 및 10⁻⁵ Torr에서 탈용매화될 때, 단결정 [Zn₄O(TCBA)₂](3)이 생성된다. 게스트 분자의 변형 및/또는 제거에서 단결정에서 단결정 변형의 타입은 잘 증명되었다.

(1), (3)의 탈용매화된 결정의 X-ray 구조는 도 3에서 보여준다. (3)의 결정구조에서, (1)과 반대되는 모든 아연 원자와 모든 카복시레이트 산소

원자는 두 위치 넘어 통계적으로 무질서하게 된다. (1)과 비교될 때, Zn_4O 클러스터의 위치 구조는 (1)과 매우 유사하다. $TCBA^{3-}$ 는 $TCBA^{3-}$ 의 안쪽 페닐고리가 $73.9(3)^\circ$ 의 이면각상에서 서로 비례해서 기울어져 있기 때문에 프로펠러와 같이 보인다. $TCBA^{3-}$ 유닛에서, 그러나, 비페닐의 두 페닐고리 사이의 이면각은 $8.7(3)^\circ$ 가 되며, (1)에 $32.5(3)^\circ$ 와 비교되고, 게스트 제거에서 $TCBA^{3-}$ 의 페닐고리에 회전 재배열 발생이 나타난다. 추가로, $Zn_4O(CO_2)_6$ 클러스터 주변에 트랜스(*trans*) 위치에 있는 페닐 고리 사이의 이면각은 (1)에 $79.2(2)^\circ$ 와 비교하여 (3)에 0° 까지 변경한다(도 2). 게다가, 페닐고리는 (1)에 EtE(edge-to-face) $\pi-\pi$ 상호작용 대신에, (3)(짧은 C--C 거리, $3.693(2) \text{ \AA}$; 이면각, $8.8(4)^\circ$)에 두 상호침투하는 망에 속하는 $TCBA^{3-}$ 의 페닐고리 사이의 FtF(face-to-face) $\pi-\pi$ 상호작용을 한다. 분자 요소의 회전과 위치상 배열 때문에, 채널 모양은 (1)과 다르게 효과적인 창(window)크기($4.1 \times 8.1 \text{ \AA}^2$)는 (1)($4.0 \times 4.9 \text{ \AA}^2$)보다 크다. PLATON에 의해 예측된 빈 공간 부피는 (3)에 대해 69.1%로 (1)과 유사하다.

탈용매화된 결정 (3)은 24시간 동안 톨루엔의 증기에 노출될 때, 골격체는 (2)의 구조로 돌아가지 않는다. 더욱 (3)의 결정은 DMA와 톨루엔 용매에 넣어도 구조는 변형되지 않는다. 비가역 결정 기능성은 $TCBA^{3-}$ 의 두 페닐 고리 사이의 강한 FtF(face-to-face) $\pi-\pi$ 상호작용에 유도될지 모른다. (1), (2) 및 (3)의 분말 X-ray 회절(PXRD)패턴은 도 4에 나타내었다. (1) 및 (2)를 위한 피크(peak) 위치는 X-ray 단결정 데이터로부터 유래된 가상 패턴과 거의 일치하고, 대량(bulk) 시료는 단결정과 동일하게 보여진다. 측정된 가상의 패턴과 (1)의 측정된 패턴의 작은 피크 2 사이의 상대적인 강도에서 작은 차이점은 측정된 시료가 게스트 분자들을 포함하고 있고 반면에 가상 패턴은 PLATON의 SQUEEZE 옵션을 이용하여 무질서하게 된 게스트 분자들을 무시했다는 사실에 기인한다고 보인다. (3)의 측정된 PXRD 패턴은 X-ray 단결정 데이터로부터 유래된 가상 패턴과 일치한다. (3)의 가상 패턴을 (1) 및 (2)와 비교하면,

(1) 및 (2)에서 $2=9.4$, 10.1 에 작은 피크들은 (3)에 없다는 것을 알 수 있다. 이는 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{NBT})_2]$ 에 대하여 이전에 만들었다는 관측과 유사한 결정(crystal)에서 분자 요소들의 재배열을 나타낸다.

5 실험예 2. 압력에 따른 가스 수착

2-1: 낮은압력 가스 수착 측정

가스 흡착-탈착 실험은 자동화된 마이크로기공 가스 분석기 Autosorb-3B (Quantachrome Instruments)를 이용하여 실행하였으며 가스 흡착 실험을 위한 시료는 다음과 같이 준비하였다.

10 톨루엔 현탁액에 있는 (2)의 결정은 공기에 시료의 노출을 방지하기 위하여 피펫을 사용하여 가스 수착 장치의 9 mm 셀에 옮겼다. (2)의 결정은 1시간 동안 실온에 두고 그 후 12시간 동안 110°C 에서 가열한 후 10^{-5} Torr에서 제거되었다. 탈가스 과정은 각 실험 중간에 110°C 에서 반복되었으며 가스 수착측정이 끝난 후 시료의 무게는 정확하게 측정되었다. 정적인 부피

15 방법에 의하여 각 평형압력에서, N_2 및 H_2 가스 수착 등온선은 77 K 에서 측정되었고, CO_2 및 CH_4 등온선은 195 K 와 273 K 모두에서 측정되었다. H_2 수착을 위하여, 측정은 액체 아르곤(argon)용액 안에서 87 K 에서 실행되었다.

시료의 표면적은 BET(Brunauer-Emmett-Teller) 및 랭뮤어 모델에 의하여 77 K 에서 N_2 흡착 등온선으로부터 결정되었으며, 기공부피는 두비닌-라더스케비크식(Dubinin-Radushkevich equation)을 이용하여 결정되었다. 다점 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 및 랭뮤어 표면적의 측정에서 데이터는 $P/P_0=0.01-0.1$ 범위에서 얻어졌다.

25 2-2: 높은압력 가스 수착 측정

(3)에 대한 높은 가스 수착 등온선은 Rubotherm MSB (magnetic suspension balance) 장치를 사용하여 중량측정 방법으로 측정되었으며 사용된 모든

가스는 99.999%순도이다. H₂수착 등온선은 77 K 및 298 K에서 측정되었고, CO₂ 및 CH₄수착 등온선은 298 K에서 측정되었다.

탈용매화된 고체 (3)(200 mg보다 더 많음)은 장치에 빠르게 도입됐고, 진공 하 110 °C에서 제거되어 활성화되었다. 가스 수착 측정에 앞서, He
 5 등온선(90 bar까지)은 골격체 골격의 부피를 얻기 위하여 298 K에서 측정되었다. 초과 수착 등온선은 시스템 및 시료의 부력을 위하여 측정 및 보정되었다. 시료의 부력보정(buoyancy correction)은 각 압력 및 온도에서 일치하는 가스의 밀도에 의해 골격체 골격의 부피 증가에 의해
 10 만들어졌다. 중량측정(중량%)에서 부피측정(g/L)으로 단위 교환에서, (3)의 결정학 밀도($d=0.586\text{g/cm}^3$)가 적용되었다.

(3)에 대한 가스수착은 다음과 같다.

도 5에서 (3)의 N₂수착 등온선은 전형적인 유형-I 수착 움직임을 보이고, 영구적 마이크로 다공성(microporosity)을 나타낸다. 77 K 및

15 $P/P_0=0.9$ 에서 $1049\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ (768g/L^{-1})까지 N₂가스를 흡착시킨다. BET(Brunauer-Emmett-Teller) 모델로부터 명백한 표면적 예측은 $3670\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이고, 랭뮤어 모델 적용에 의한 예측은 $4180\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 이다. Dubinin-Radushkevich방정식에 의해 결정된 기공부피는 $1.63\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 이다. BET 표면적은 종래의 Zn₄O클러스터($15513409\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Rowsell, J. C.;
 20 Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128,1304-1315)와 다공성의 탄소($890\text{-}3000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$, Texier-Mandoki, N.; Dentzer, J.; Piquero, T.; Saadallah, S.; David, P.; Vix-Guterl, C. *Carbon* 2004, 42, 2744-2747)에서 IRMOFs구성을 초과한다. HK(Horvath-Kawazoe)방법을 이용하여 77 K에 N₂등온선에서 유래된 기공크기분포는 (3)의 기공크기가 X-
 25 ray 결정구조로부터 예측된 값($8.1 \times 4.1\text{ \AA}^2$)과 일치하는 $8.1\text{ \AA}$ 을 보여준다.

하기 표 1은 (3)에 대한 가스흡수용량데이터이며, 가스흡수용량은 공기에 노출시 줄어들므로 시료가 공기와 접촉되지 않도록 처리해야한다.

【표 1】

가스	T(K)	압력(bar)	STP cm^3g^{-1}	중량%	시료의 부피 당 흡착되는 가스, ^a (gL^{-1})	$v(\text{STP})/v$
N ₂	77	0.91	1049	131.1	768.2	614.7
H ₂	77	1	200	1.79	10.5	117
	87	1	116.5	1.04	6.09	68.3
	77	90	907(1230)	8.10(11.0)	47.4(64.5)	532(722)
	298	90	56.3	0.50(1.19)	2.93(6.97)	33.0(77.9)
CO ₂	195	1	860	168.9	989.8	504.0
	273	1	41.8	8.21	48.1	24.6
	298	40	475(523)	93.3(103)	547(601)	278(306)
CH ₄	195	1	122	8.7	50.9	71.5
	273	1	17	1.2	7.0	10.0
	298	35	199(242)	14.2(17.3)	83.2(101)	117(142)
	298	60	248(323)	17.7(22.0)	104(22.0)	145(189)

5

^a 값은 시료((3)에 대한 586 gL^{-1})의 흡착된 가스/g X 밀도의 양에 의해 예측된다. 괄호에 상기 값은 가스가 순수하게 흡착된 양을 나타낸다.

10

도 6을 살펴보면 (3)은 H₂가스의 높은 흡착용량을 보인다. 77 K 및 87 K에서 측정된 H₂등온선은 흡착과 탈착에 이력현상이 없는 것으로 보인다. (3)은 77 K 및 1 atm에서 1.79 중량%(STP에서 200 cm^3g^{-1})까지 그리고 87 K 및 1 atm에서 1.04 중량%(STP에서 116.5 cm^3g^{-1})까지 H₂가스가

흡착된다. 77 K에서 평가는 비상호침투된 (6,3)-연결된 망구조인 MOF-177(1.4 중량%, Rowsell, J. L. C.; Millward, A. R.; Park, K. S.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126, 5666-5667) 보다 더 높다. 비리알식을 이용하여 77 및 87 K에서 H₂등온선으로부터 예측된 H₂흡착의 등배전자 열은 H₂로딩의 정도에 따라 5.0-4.5 kJmol⁻¹이다(도 6b). H₂흡착(5.0 kJmol⁻¹)의 0 범위 등배전자 열은 MOF-177(4.4 kJmol⁻¹, Furukawa, H.; Miller, M. A.; Yaghi, O. M. *J. Mater. Chem.* 2007, 17, 31973204) 및 MOF-5(4.7 kJmol⁻¹, Rowsell, J. C.; Yaghi, O. M. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 1304-1315)보다 현저하다.

77 K 및 높은 압력에서 측정된 H₂흡착 등온선은 0-90 bar에서 가역되고 90 bar부근에서 포화된다(도 6c). 많은 MOFs에서, 초과된 H₂수착 등온선은 압력이 증가하는 만큼 포화된 흡수에 근접하여 음의 기울기를 나타냈다. 그러나 (3)은 90 bar에서 조차 H₂등온선의 음의 기울기를 나타내지 않았다. (3)은 단위 시료 부피에서 47.4 gL⁻¹에 일치하는 77 K 및 90 bar에서 8.1 중량%의 H₂저장 용량을 보여준다. 중량측정과 부피측정 용량은 6.0 중량% 및 45 gL⁻¹이고 중량측정과 부피측정 두 기준에서 여태까지 보고된 가장 좋은 H₂저장 데이터이다. 어떤 MOFs는 77 K 및 높은 압력에서 높은 H₂수착 용량을 나타내며, 예를 들어, MOF-177은 77 K 및 70 bar에서 32 gL⁻¹와 7.5 중량%, MIL-101은 77 K 및 80 bar에서 6.1 중량% 및 37.8 gL⁻¹(Latroche, M.; Surble, S.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Llewellyn, P. L.; Lee, J.-H.; Chang, J.-S.; Jhung, S. H.; Ferey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 82278231), Cu(II) 및 테트라카복시레이트는 20 bar에서 6.1 중량% 및 39.4 gL⁻¹(Lin, X.; Jia, J.; Zhao, X.; Thomas, K. M.; Blake, A. J.; Walker, G. S.; Champness, N. R.; Hubberstey, P.; Schroder, M.; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 73587364) 및 [Cu₂(ABTC)]₃은 50bar에서 5.2 중량% 및 40 gL⁻¹(Lee, Y. G.; Moon, H. R.; Cheon, Y. E.; Suh, M. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 7741-7745)가 흡착된다.

연료로써 H₂의 실용적인 적용에서, 순수한 흡착량인 흡착제의 대량(bulk) 부피에 저장된 총 양을 비교하는 것이 더 유익하다. 77 K 및 90 bar에서 (3)에 H₂가 완전하게 흡착된 양은 20 K(71 gL⁻¹)에서 액체 수소 밀도에 접근한 64.5 gL⁻¹에 상응하는 11.0 중량%에 도달한다. 이 절대 값들은 또한 다른 MOFs의 흡착 저장 용량에 비교하여 최고의 값들이다. 현재 물질의 가장 높은 H₂저장용량은 큰 표면적과 기공부피(N₂수착 데이터로부터 측정된, 1.63 cm³g⁻¹; 1/d결정(crystal)/1/d골격체(framework)로부터 얻은 측정된 기공부피, 1.00cc/g)의 것으로 해야한다. 298 K에서, (3)의 H₂등온선은 압력하에서 선형으로 증가하고 가역한다. (3)은 90 bar에서 H₂의 0.50 중량%를 저장한다(도 6c). 실온에서 H₂흡수 용량은 MOF-177(298 K 및 100 bar에서 0.62 중량%, Li, Y.; Yang, R. T. *Langmuir* 2007, 23, 12937-12944), MIL-101(298 K 및 80 bar에서 0.43 중량%, Latroche, M.; Surble, S.; Serre, C.; Mellot-Draznieks, C.; Llewellyn, P. L.; Lee, J.-H.; Chang, J.-S.; Jhung, S. H.; Ferey, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2006, 45, 8227-8231), MOF-5(298 K 및 170 bar에서 0.76 중량%, Kaye, S. S.; Dailly, A.; Yaghi, O. M.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 14176-14177)처럼 지금까지 최상의 H₂저장물질이라고 알려진 MOFs의 저것들과 대등하거나 우수하다.

고체 (3)은 CO₂ 및 CH₄가스를 또한 흡착한다(도 7). 195 및 273 K에서 CO₂흡수용량은 각각 168.9 중량%(STP에서 860 cm³g⁻¹, 989.8 gL⁻¹, 504.0 v(STP)/v) 및 8.21 중량%(STP에서 41.8 cm³g⁻¹, 48.1 gL⁻¹, 24.6 v(STP)/v)이다(도 7a). 195 K에서, (3)은 MOF-5(148.9 중량%, Walton, K. S.; Millward, A. R.; Dubbeldam, D.; Frost, H.; Low, J. J.; Yaghi, O. M.; Snurr, R. Q. *J. Am. Chem. Soc.* 2008, 130, 406407) 및 SNU-5(112.3 중량%, Lee, Y. G.; Moon, H. R.; Cheon, Y. E.; Suh, M. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 7741-7745)보다 대체로 큰 흡수용량을 가진 S-형태 CO₂등온선을 보인다. 298 K와 높은 압력에서, (3)은 42 bar에서 93.5

중량%를 흡수하고 S-형태 CO₂등온선을 나타낸다(도 7b). 보기 드문 S-형태 등온선은 소르베이트-소르베이트(sorbate-sorbate) 정전기의 상호작용이 용이한 큰 기공(8.1 Å)에 기인된 것일 일지도 모른다. CH₄가스등온선은 (3)이 선형의 가파른 곡선을 보여주는 195 K(STP에서 122.3 cm³g⁻¹, 50.9 gL⁻¹, 71.5 v(STP)/v)에서 8.7 중량% 및 273 K(STP에서 16.8 cm³g⁻¹, 7.0 gL⁻¹, 10.0 v(STP)/v)에서 1.2 중량%를 저장할 수 있음을 나타낸다(도 7a). (3)은 각각 103.7 g/L 및 145.3 v(STP)/v와 동등한 60 bar에서 17.7 중량%, 높은 압력하 298 K에서 높은 CH₄흡수로 흡착된다(도 7c). 35 bar에서, 83.2 g/L 및 116.6 v(STP)/v에서 일치하는 (3)은 14.2 중량%를 흡착한다.

실시예 4: [Cu₄O(TCBA)₂]_n

Cu(NO₃)₂ · 2.5H₂O(80 mg, 0.3 mmol) 및 H₄TCBA(40 mg, 0.07 mmol) 무수 DMA(7 mL)로 용해되고, 혼합물은 압력기구 내의 테프론 용기 공간에 두고 45시간 동안 115 °C로 가열하였다. 그런 후 실온까지 냉각하여 생성된 결정을 무수 DMA로 씻어내고, 공기로 간단히 건조시켰다. 상기 생성된 결정은 1일 동안 무수 톨루엔(20 mL)에 침지시켜 게스트 변형된 결정을 생성한 후 이를 1.5시간 동안 실온에 두고 18시간 동안 105 °C 에서 가열한 후 10⁻⁵ Torr에서 제거하여 [Cu₄O(TCBA)₂]_n를 제조하였다.

그 결과, [Cu₄O(TCBA)₂]_n 금속-유기 골격체는 랭뮤어 표면적이 3500-3900 m²g⁻¹이고, BET 표면적은 2900-3200 m²g⁻¹이며, 기공부피는 0.35-1.55 cm³g⁻¹이다. 또한 질소가스를 77 K, 0.91 bar에서 128.0 중량%를 흡수하고, 수소가스를 77 K, 90 bar에서 8.2 중량% 흡수하였으며, 이산화탄소를 195 K, 1 bar에서 152 중량%를 흡수하고, 메탄가스를 298 K에서 60 bar에서 16.3 중량%를 흡수한다.

비교예 1: [Zn₄O(TCBA)₂]_n

Zn(NO₃)₂ · 6H₂O(180 mg, 0.61 mmol) 및 H₄TCBA(40 mg, 0.07 mmol)는 무수 DMA(7 mL)로 용해되고, 혼합물은 압력기구 내의 테프론 용기 공간에 두고 40시간 동안 300 °C로 가열하였다. 그런 후 실온까지 냉각하여 생성된 결정을 무수 DMA로 씻어내고, 공기로 간단히 건조시켰다. 상기 생성된 결정은 1일 동안 무수 톨루엔(20 mL)에 침지시켜 게스트 변형된 결정을 생성한 후 이를 2시간 동안 실온에 두고 16시간 동안 105 °C에서 가열한 후 10⁻⁵ Torr에서 제거하여 [Zn₄O(TCBA)₂]_n를 제조하였다.

그 결과, [Zn₄O(TCBA)₂]_n 금속-유기 골격체는 랭뮤어 표면적이 800-1300 m²g⁻¹이고, BET 표면적은 600-1000 m²g⁻¹이며, 기공부피는 0.2-0.4 cm³g⁻¹이다. 또한 질소가스를 77 K, 0.91 bar에서 94.0 중량%를 흡수하고, 수소가스를 77 K, 90 bar에서 2.2 중량% 흡수하였으며, 이산화탄소를 195 K, 1 bar에서 46 중량%를 흡수하고, 메탄가스를 298 K에서 60 bar에서 17 중량%를 흡수한다.

비교예 2: [Zn₃(TCBA)₂]_n

Zn(NO₃)₂ · 6H₂O(180 mg, 0.61 mmol) 및 H₄TCBA(40 mg, 0.07 mmol)는 무수 EtOH(7 mL)로 용해되고, 혼합물은 압력기구 내의 테프론 용기 공간에 두고 40시간 동안 110 °C로 가열하였다. 그런 후 실온까지 냉각하여 생성된 결정을 무수 EtOH로 씻어내고, 공기로 간단히 건조시켰다. 상기 생성된 결정은 1일 동안 무수 톨루엔(20 mL)에 침지시켜 게스트 변형된 결정을 생성한 후 이를 2시간 동안 실온에 두고 16시간 동안 105 °C에서 가열한 후 10⁻⁵ Torr에서 제거하여 [Zn₃(TCBA)₂]_n를 제조하였다.

그 결과, [Zn₃(TCBA)₂]_n 금속-유기 골격체는 랭뮤어 표면적이 1100-1500 m²g⁻¹이고, BET 표면적은 900-1200 m²g⁻¹이며, 기공부피는 0.3-0.6 cm³g⁻¹이다.

또한 질소가스를 77 K, 0.91 bar에서 93.0 중량%를 흡수하고, 수소가스를 77 K, 90 bar에서 2.5 중량% 흡수하였으며, 이산화탄소를 195 K, 1 bar에서 49 중량%를 흡수하고, 메탄가스를 298 K에서 60 bar에서 14

중량%를 흡수한다.

비교예 3: $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BPND})_2]_n$

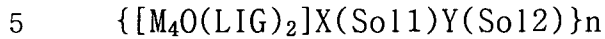
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (180 mg, 0.61 mmol) 및 H_4BPND (40 mg, 0.05 mmol)는 무수 DMA(7 mL)로 용해되고, 혼합물은 압력기구 내의 테프론 용기 공간에 두고 40시간 동안 110 °C로 가열하였다. 그런 후 실온까지 냉각하여 생성된 결정을 무수 DMA로 씻어내고, 공기로 간단히 건조시켰다. 상기 생성된 결정은 1일 동안 무수 톨루엔(20 mL)에 침지시켜 게스트 변형된 결정을 생성한 후 이를 2시간 동안 실온에 두고 18시간 동안 105 °C에서 가열한 후 10^{-5} Torr에서 제거하여 $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BPND})_2]_n$ 를 제조하였다.

그 결과, $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{BPND})_2]_n$ 금속-유기 골격체는 랭뮤어 표면적이 1300-1800 m^2g^{-1} 이고, BET 표면적은 1200-1600 m^2g^{-1} 이며, 기공부피는 0.4-0.8 cm^3g^{-1} 이다. 또한 질소가스를 77 K, 0.91 bar에서 81.0 중량%를 흡수하고, 수소가스를 77 K, 90 bar에서 3.2 중량% 흡수하였으며, 이산화탄소를 195 K, 1 bar에서 51 중량%를 흡수하고, 메탄가스를 298 K, 60 bar에서 14 중량%를 흡수한다.

【청구의 범위】

【청구항 1】

하기 [화학식 1]로 표현되는 금속-유기 골격체 또는 이의 용매화물로서:
[화학식 1]



상기 M은 Zn, Cu, Ni, Co 및 Cd 으로 이루어진 군 중에서 선택된 금속이고;
상기 LIG는 아릴아민기를 포함하는 리간드이고; 상기 Sol1 및 Sol2는 각각
DMA, 톨루엔, 물, DMF, DEF 및 DMSO로 이루어진 군 중에서 선택된 하나
이상이고; X 및 Y는 각각 0-20까지의 정수이고; n은 0이상의 정수이며;
상기 골격체 또는 용매화물은 이중으로 상호침투된 구조를 갖는 것을
특징으로 하는 금속-유기 골격체.

【청구항 2】

제1항에 있어서, 상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 4개의 아연(Zn)
중간에 산소원자(O)을 두고 리간드와 결합하여 여섯 방향으로 뻗어나가는
형태를 가지는 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체.

【청구항 3】

제1항에 있어서, 상기 M은 Zn이고; 상기 LIG는 TCBA이며; 상기 Sol1은 DMA,
톨루엔 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나이고;
Sol2은 물인 금속-유기 골격체.

【청구항 4】

제1항에 있어서, 상기 [화학식 1]의 X-ray 분석 결과는 이중 상호 침투된
3차원 다공성 구조를 특징으로 하는 금속-유기 골격체.

【청구항 5】

제3항에 있어서, 상기 LIG는 TCBA이고; 상기 Sol1은 DMA 및 톨루엔로
이루어진 군 중에서 선택된 어느 하나이며; Sol2은 물인 금속-유기
골격체.

【청구항 6】

제1항에 있어서, 상기 금속-유기 골격체는 $3500\text{--}4500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 랭뮤어 표면적, $2800\text{--}4100\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 BET 표면적, $0.3\text{--}2.3\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 의 기공부피 및 $5\text{--}16\text{ \AA}$ 의 기공크기인 금속-유기 골격체.

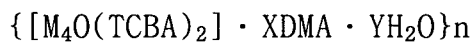
【청구항 7】

5 제1항에 있어서, 상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 LIG/DMA용액을 6-52시간 동안 $80\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 로 가열하여 반응시키는 단계를 포함하는 제법에 의해 제조되는 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체.

【청구항 8】

10 제1항에 있어서, 상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 하기 [화학식 4]로 표현되는 금속-유기 골격체:

[화학식 4]



상기 X 및 Y는 각각 0-20까지의 정수임.

【청구항 9】

15 제8항에 있어서, 상기 [화학식 4]의 금속-유기 골격체는 $3800\text{--}4500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 랭뮤어 표면적이고; $3000\text{--}4000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 BET 표면적이며; $0.5\text{--}2.1\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 의 기공부피이고; $6\text{--}13\text{ \AA}$ 의 기공크기인 금속-유기 골격체.

【청구항 10】

20 제1항에 있어서, 상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 하기 [화학식 3]으로 표현되는 금속-유기 골격체:

[화학식 3]



상기 X 및 Y는 각각 0-20까지의 정수임.

【청구항 11】

25 제10항에 있어서, 상기 [화학식 3]의 금속-유기 골격체는 $3800\text{--}4500\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 랭뮤어 표면적이고; $3000\text{--}4000\text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 BET 표면적이며; $0.5\text{--}2.1\text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 의 기공부피이고; $6\text{--}13\text{ \AA}$ 의 기공크기인 금속-유기 골격체.

【청구항 12】

제10항에 있어서, 상기 [화학식 3]의 금속-유기 골격체는 상기 [화학식 4]의 금속-유기 골격체를 1-2일 동안 톨루엔에 침지한 후 톨루엔을 제거하여 제조되는 금속-유기 골격체.

5 【청구항 13】

제1항에 있어서, 상기 [화학식 1]의 금속-유기 골격체는 탈용매됨으로써 하기 [화학식 2]로 표현되는 금속-유기 골격체.

[화학식 2]



10 【청구항 14】

제13항에 있어서, 상기 [화학식 2]의 금속-유기 골격체는 $3700-4300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 랭뮤어 표면적이고; $3000-4000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ 의 BET 표면적이며; $0.5-2.1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ 의 기공부피이고; 6-13 Å의 기공크기인 금속-유기 골격체.

【청구항 15】

15 제13항에 있어서, 상기 [화학식 2]의 금속-유기 골격체는 상기 [화학식 3]의 용매화물을 2-24시간 동안 10-400 °C에서 가열한 상태로 $10^{-1}-10^{-6}$ Torr의 진공을 가하거나 이산화탄소를 이용한 초임계 건조 공정에 의해 제조되는 금속-유기 골격체.

【청구항 16】

20 제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 리간드는 세방향이고, 1 나노 이상의 길이인 금속-유기 골격체.

【청구항 17】

제7항 내지 제15항 중 어느 한 항에 따른 금속-유기 골격체를 포함하는 가스 장치로서 가스분리장치, 가스저장장치, 이온교환장치 및 가스센서장치
25 중에서 선택된 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체를 포함하는 장치.

【청구항 18】

제17항에 있어서, 상기 가스는 질소, 수소, 이산화탄소 및 메탄 중에서

선택된 금속-유기 골격체를 포함하는 장치.

【청구항 19】

$M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 와 H_4TCBA 리간드를 DMA로 용해한 후 6-52시간 동안 80-150 °C로 가열하여 [화학식 4]의 금속-유기 골격체를 제조하는 금속-유기 골격체 제조방법:

[화학식 4]

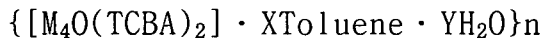


상기 M은 Zn, Cu, Ni, Co 및 Cd 으로 이루어진 군 중에서 선택된 금속이고, 상기 X 및 Y는 각각 0-20까지의 정수임.

【청구항 20】

제19항에 있어서, 상기 [화학식 4]의 금속-유기 골격체를 1-2일 동안 톨루엔에 침지한 후 톨루엔을 제거하여 [화학식 3]의 금속-유기 골격체를 제조하는 금속-유기 골격체 제조방법:

[화학식 3]



상기 X 및 Y는 각각 0-20까지의 정수임.

【청구항 21】

제20항에 있어서, 상기 [화학식 3]의 용매화물을 2-24시간 동안 10-400 °C에서 가열한 상태로 10^{-1} - 10^{-6} Torr의 진공을 가하거나 이산화탄소를 이용한 초임계 건조 공정에 의해 제조되는 금속-유기 골격체 제조방법.

[화학식 2]

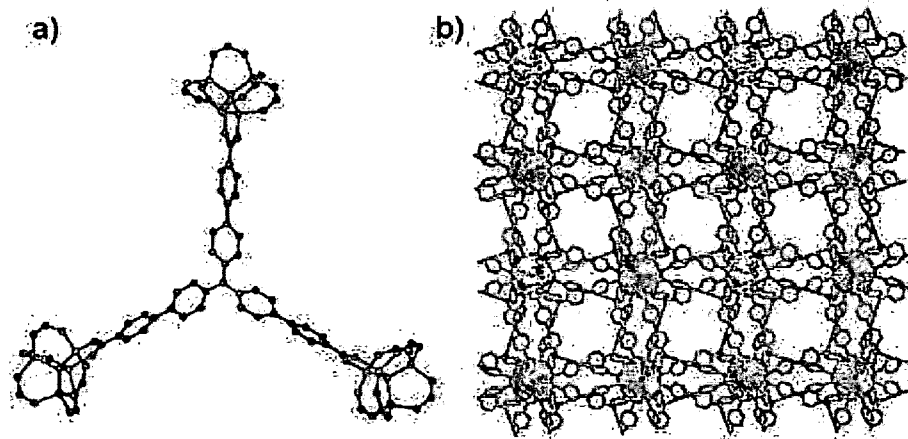


【청구항 22】

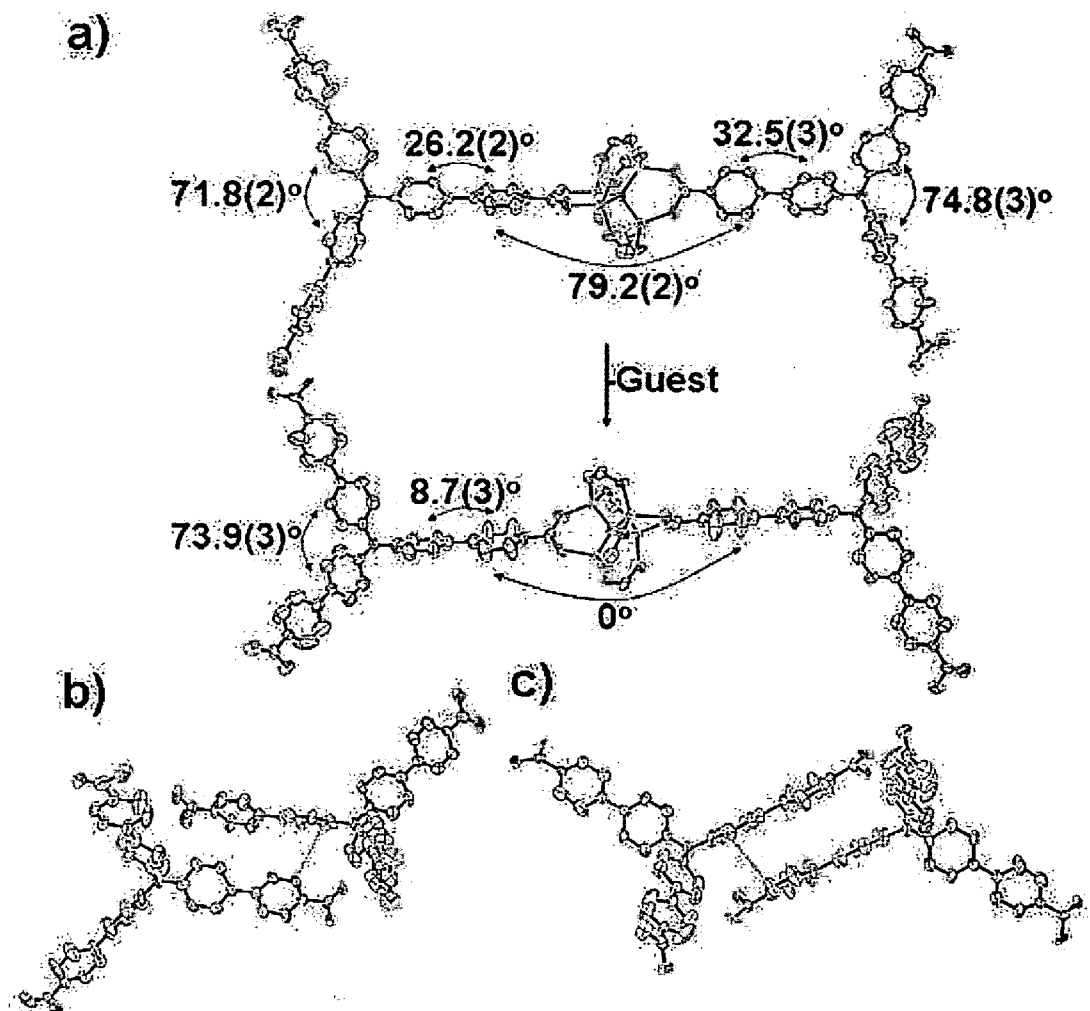
제19항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 리간드는 세 방향이고, 1 나노 이상 길이인 금속-유기 골격체 제조방법.

1/4
【도면】

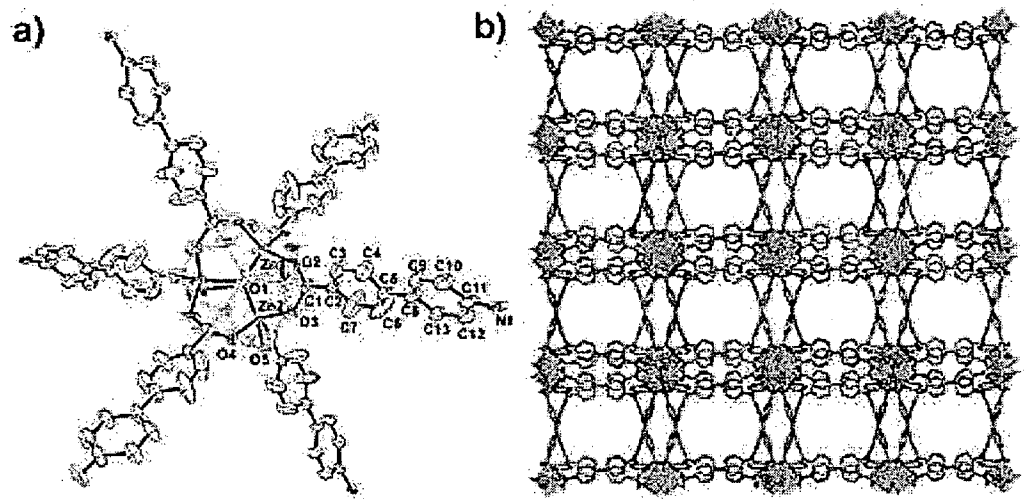
【도 1】



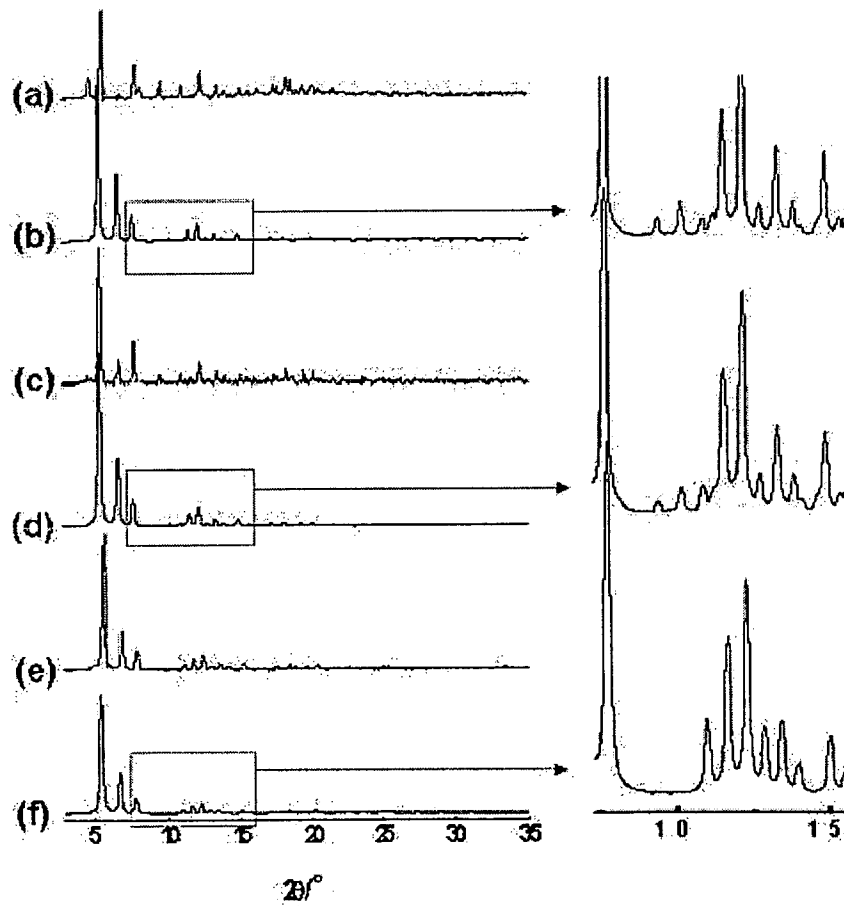
【도 2】



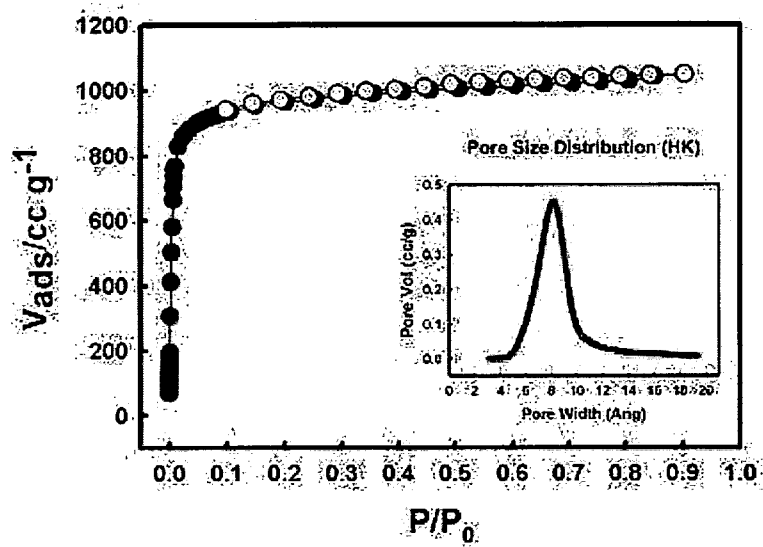
【도 3】



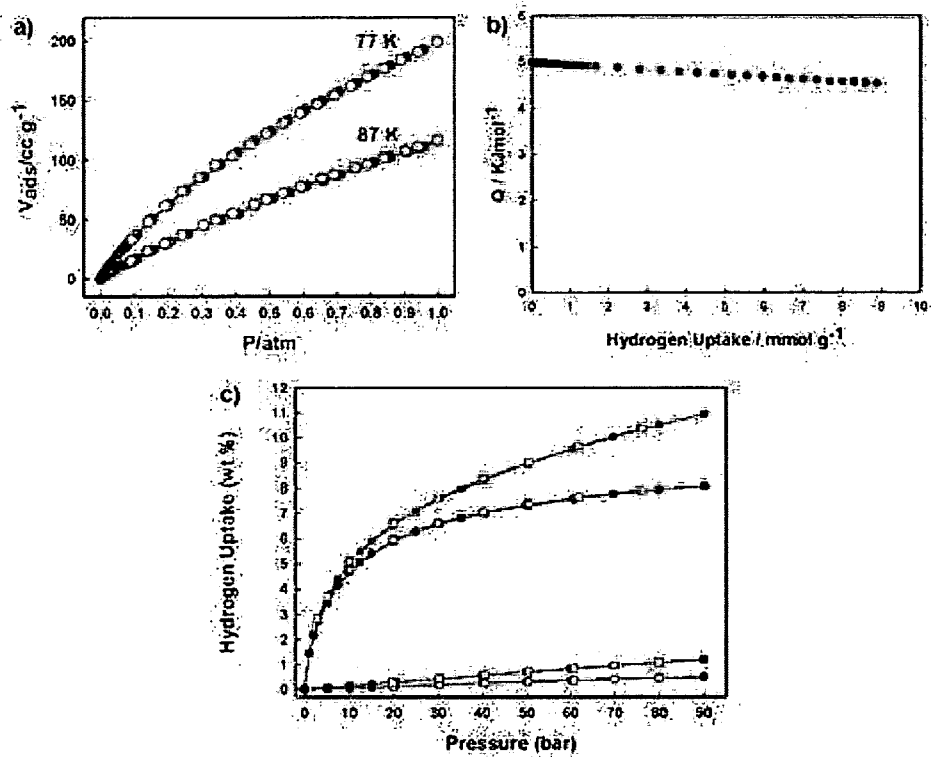
【도 4】



【도 5】



【도 6】



4/4

【도 7】

