(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0153965
(43) 공개일자 2021년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/00 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
C07F 17/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 7/00 (2013.01)
B01J 21/066 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0070978
(22) 출원일자 2020년06월11일
심사청구일자 2020년06월11일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
최원영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김지연
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
리앤목특허법인

전체 청구항 수 : 총 19 항

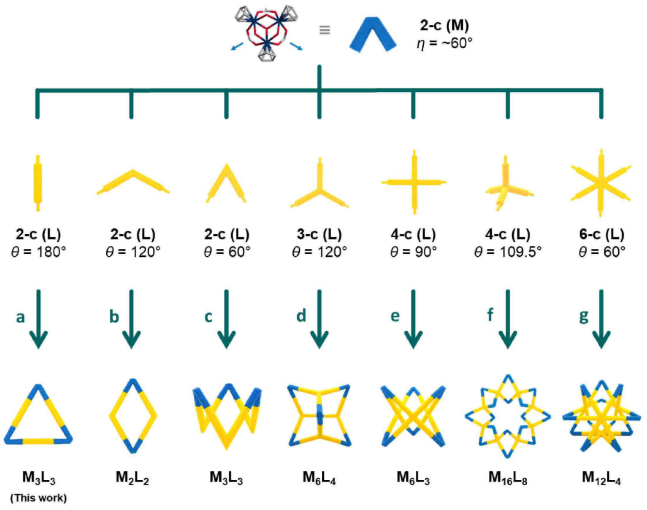
(54) 발명의 명칭 **디토픽 금속 노드를 가진 금속유기구조체 및 그 제조방법**

(57) 요 약

디토픽 금속 노드를 가진 금속유기구조체 및 그 제조방법이 제공된다. 상기 금속유기구조체는, 1종 이상의 디토픽(ditopic) 금속 노드; 및 상기 디토픽 금속 노드와 배위 결합을 형성하는 유기 리간드;를 포함하고, 상기 유기 리간드는 상기 디토픽 금속 노드를 연결하여 2차원 또는 3차원의 네트워크 구조를 형성한다.

상기 금속유기구조체는 화학적으로 안정하고, 이산화탄소, 수분 등의 분자 흡착 능력이 뛰어나, 다양한 응용 분야에 적용될 수 있다. 상기 금속유기구조체는 분자 흡착 및 저장, 촉매, 센서 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C07F 17/00 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 1485016731
과제번호 ARQ201805174003
부처명 환경부
과제관리(전문)기관명 한국환경산업기술원
연구사업명 환경정책기반공공기술개발사업(R&D)
연구과제명 환경오염 처리를 위한 자연생태 모방 혁신형 다공성 물질
기 여 율 1/1
과제수행기관명 울산과학기술원
연구기간 2020.01.01 ~ 2020.12.31

명 세 서

청구범위

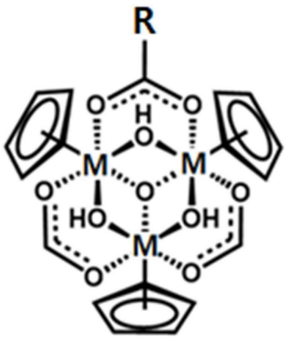
청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 디토픽(ditopic) 금속 노드; 및

상기 디토픽 금속 노드와 배위 결합을 형성하는 유기 리간드;를 포함하고,

상기 유기 리간드는 상기 디토픽 금속 노드를 연결하여 2차원 또는 3차원의 네트워크 구조를 형성하는 것인, 금속유기구조체:

[화학식 1]



상기 식중, M은 Zr, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로부터 선택되고,

R은 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다), 니트로기(-NO_2), 슬폰산기(-SO_3H), 아지드기(-N_3), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기로부터 선택된다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 디토픽 금속 노드는 디토픽 지르코늄(Zr) 클러스터인 금속유기구조체.

청구항 3

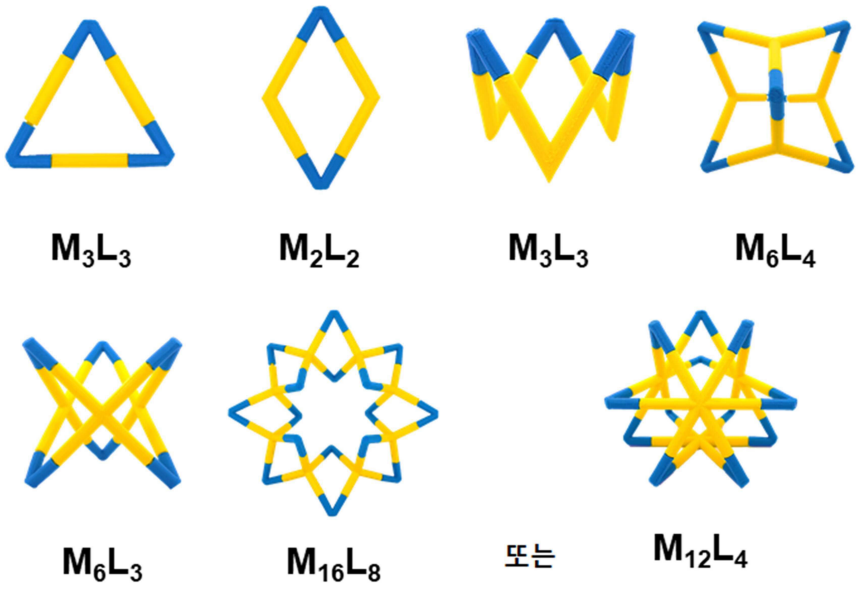
제1항에 있어서,

상기 유기 리간드는 상기 디토픽 금속 노드와 연결되는 2개 내지 6개의 연결부를 포함하고, 연결부와 연결부 사이의 각도가 60° 내지 180° 범위인 금속유기구조체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속유기구조체가 하기 식의 구조를 갖는 것인 금속유기구조체:



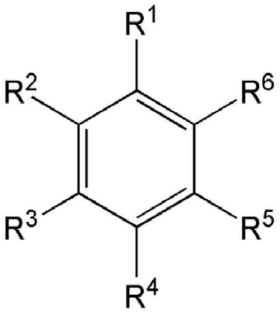
상기 식중, M은 디토픽 금속 노드를 나타내고, L은 유기 리간드를 나타낸다.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 유기 리간드는 하기 화학식 2로 표시되는 금속유기구조체:

[화학식 2]



상기 식중, R^1 내지 R^6 중 적어도 2개는 디토픽 금속 노드의 금속과 연결되는 연결부이고, 나머지는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다), 할로겐기, 히드록시기(-OH), 니트로기(-NO_2), 슬폰산기(-SO_3H), 아지드기(-N_3), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기로부터 선택된다.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 R^1 내지 R^6 중 2개, 3개 또는 6개가 COO 기이고, 나머지가 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알케닐기에서 선택된다), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄

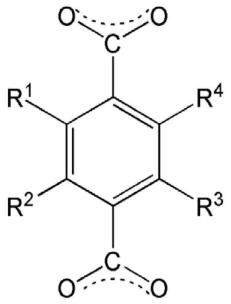
소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택된다), 할로겐기, 히드록시기(-OH), 니트로기($-NO_2$), 슬폰산기(-SO3H), 아지드기($-N_3$) 및 탄소수 1 내지 10의 알코올기에서 선택되는 것인, 금속유기구조체.

청구항 7

제5항에 있어서,

상기 유기 리간드는 하기 화학식 2a로 표시되는 금속유기구조체:

[화학식 2a]



상기 식중, R^1 내지 R^4는 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같다.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 금속유기구조체가 이량체(dimer)로 존재하는 것인, 금속유기구조체:

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 금속유기구조체가 6개 이상 상호작용하여 허니콤 구조의 층을 형성하고, 1층 단독층 또는 2층 이상 적층된 패킹 구조로 존재하는 것인, 금속유기구조체.

청구항 10

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 금속유기구조체를 포함하는 흡착제.

청구항 11

제10항에 있어서,

상기 흡착제가 탄화수소, 수분, 휘발성 유기 화합물 또는 산성가스 흡착용인 것인, 흡착제.

청구항 12

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 금속유기구조체를 포함하는 촉매.

청구항 13

제1항 내지 제9항 중 어느 한 항에 따른 금속유기구조체를 포함하는 센서.

청구항 14

디토픽(ditopic) 금속 노드 전구체, 유기 리간드 전구체 및 용매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계; 및

상기 반응 혼합물을 가열하여 금속유기구조체를 형성하는 단계;

를 포함하는 제1항에 따른 금속유기구조체의 제조방법.

청구항 15

제14항에 있어서,

상기 디토픽 금속 노드 전구체는, 금속 메탈로센의 황산염, 질산염, 염산염, 탄산염, 할로겐염, 인산염, 수소화물 및 수산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 금속유기구조체의 제조방법.

청구항 16

제14항에 있어서,

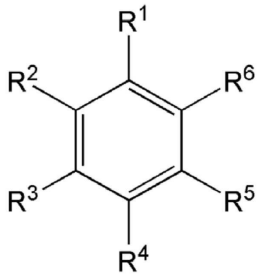
상기 디토픽 금속 노드 전구체는, Cp_2ZrCl_2, Cp_2ZrH_2, Cp_2ZrClH 및 Cp_2ZrBr_2으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 금속유기구조체의 제조방법.

청구항 17

제14항에 있어서,

상기 유기 리간드 전구체는, 하기의 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것인, 금속유기구조체의 제조방법.

[화학식 3]



상기 식중, R^1 내지 R^6 중 적어도 2개는 카르복실기(-COOH)이고, 나머지는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기($-CH_2OR$, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다), 할로겐기, 히드록시기(-OH), 니트로기($-NO_2$), 슬폰산기($-SO_3H$), 아지드기($-N_3$), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택된다.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 R^1 내지 R^6 중 2개, 3개 또는 6개가 카르복실기(-COOH)이고, 나머지는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 또는 프로필인, 금속유기구조체의 제조방법.

청구항 19

제14항에 있어서,

상기 가열은 40 ℃ 내지 200 ℃에서 수행되는 금속유기구조체의 제조방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 디토픽 금속 노드를 가진 금속유기구조체 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속유기다각형 (metal-organic polygon)은, 중심 금속이 유기 리간드와 결합하여 형성된 다공성 유무기 고분자 화합물로 정의될 수 있으며, 골격 구조 내에 유기물과 무기물을 모두 포함하고 분자크기 또는 나노크기의 세공 구조를 갖는 결정성 화합물을 의미한다. 금속유기다각형과 비슷한 유형인 금속유기다면체 (MOP, metal-organic polyhedron) 및 금속유기골격체 (MOF, metal-organic framework)는, 금속 노드 및 유기 연결기 등을 이용한 자체 조립과 같은 간단한 방법으로 광범위한 기능을 갖는 형태의 제조에 활용되고 있다.

[0003] 최근에는, 자가 조립(self-assembly)에 의한 금속유기다면체와 같은 나노크기 빌딩블록(building blocks)을 이용하여 고차원의 금속-유기물질의 합성이 이루어지고 있으며, 금속유기다면체는 본질적으로 다공성 특성으로 인하여 다공성 재료의 케이지 기반 구조를 위한 초분자 빌딩 블록(supramolecular building blocks)으로 관심을 받고 있다.

[0004] 금속유기다면체는 금속 노드와 유기 리간드가 배위결합에 의해 연결되어 다면체 구조를 형성한다. 3 핵성 금속 클러스터를 포함하는 금속유기다면체에서, 전형적인 금속 클러스터는 트라이토픽(tritopic)으로 작용되고 있다. 새로운 구조의 금속유기다면체를 개발하기 위해 다양한 유기 리간드가 이용되고 있다. 그러나, 트라이토픽 금속 클러스터를 이용할 경우 금속유기다각형은 형성할 수 없으며, 고치 형태, 사면체, 육면체와 같은 제한된 형태의 금속유기구조체가 개발되고 있다.

[0005] 이에, 새로운 연결성 (Connectivity)을 갖는 금속 클러스터의 개발이 요구되며, 기존에는 구현하지 못한, 새로운 구조의 금속유기구조체의 개발이 기대된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 측면은 새로운 연결성의 금속 클러스터를 포함하여 새로운 구조를 갖는 금속유기구조체를 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 다른 측면은 상기 금속유기구조체의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

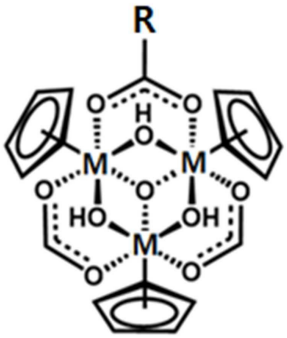
[0008] 본 발명의 일 측면에서는,

[0009] 하기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 디토픽(ditopic) 금속 노드; 및

[0010] 상기 디토픽 금속 노드와 배위 결합을 형성하는 유기 리간드;를 포함하고,

[0011] 상기 유기 리간드는 상기 디토픽 금속 노드를 연결하여 2차원 또는 3차원의 네트워크 구조를 형성하는 것인, 금속유기구조체가 제공된다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] 상기 식중, M은 Zr, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로부터 선택되고,

[0015] R은 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 탄소수 2 내지 30의

알케닐기에서 선택된다), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다), 니트로기($-NO_2$), 슬폰산기($-SO_3H$), 아지드기($-N_3$), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기로부터 선택된다.

[0016] 본 발명의 다른 측면에서는,

[0017] 1종 이상의 디토픽(ditopic) 금속 노드 전구체, 유기 리간드 전구체 및 용매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계; 및

[0018] 상기 반응 혼합물을 가열하여 금속유기구조체를 형성하는 단계;

[0019] 를 포함하는 상기 금속유기구조체의 제조방법이 제공된다.

발명의 효과

[0020] 일 구현예에 따른 상기 금속유기구조체는 화학적으로 안정하고, 이산화탄소, 수분 등의 분자 흡착 능력이 뛰어나, 다양한 응용 분야에 적용될 수 있다. 상기 금속유기구조체는 분자 흡착 및 저장, 촉매, 센서 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 디토픽 금속 노드를 활용하여 합성할 수 있는 다양한 구조의 금속유기다각형 및 금속유기다면체를 나타낸 도면으로, (a) M_3L_3의 경우 일 실시예에 따른 삼각형 구조의 *MOT-1*을 나타내며, 그 외 다양한 유기리간드를 이용하여 합성될 수 있는 (b) M_2L_2, (c) M_3L_3, (d) M_6L_4, (e) M_6L_3, (f) $M_{16}L_8$, (g) $M_{12}L_4$의 구조를 나타낸 도면이다.

도 2는 일 실시예에 따른 삼각형 구조의 금속유기구조체 (*MOT-1*)를 이루는 디토픽 지르코늄 노드와 유기 리간드를 나타낸 도면이다.

도 3은 일 실시예에 따른 삼각형 구조의 금속유기다각형 (*MOT-1*)와, 전형적인 금속유기다면체의 합성된 구조를 비교한 도면이다.

도 4a 내지 4c는 각각 일 실시예에 따른 삼각형 구조의 금속유기구조체 (*MOT-1*)의 (a) 이량체(dimer) 사이의 C-H(유기 리간드)…π(Cp ring) 상호작용, (b) 두 금속유기구조체 사이의 O-H(지르코늄 노드)…Cl 상호작용, (c) 이의 허니콤(honeycomb) 패킹(packing) 구조를 나타낸 도면이다.

도 5는 실시예 1에서 제조된 *MOT-1*의 powder X-ray diffraction 패턴을 나타낸 도면이다.

도 6는 실시예 1에서 제조된 *MOT-1*의 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 7은 실시예 1에서 제조된 *MOT-1*의 ^1H 핵자기 공명 분광 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 8는 pH3 용액에서 24시간 동안 담가둔 실시예 1의 *MOT-1*의 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 9는 pH5 용액에서 24시간 동안 담가둔 실시예 1의 *MOT-1*의 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 10는 pH7 용액에서 24시간 동안 담가둔 실시예 1의 *MOT-1*의 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 11는 pH9 용액에서 24시간 동안 담가둔 실시예 1의 *MOT-1*의 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

도 12은 실시예 1에서 제조된 *MOT-1*의 273K 및 298K에서의 이산화탄소 흡착 데이터를 나타낸 도면이다.

도 13는 실시예 1에서 제조된 *MOT-1*의 298K 및 308K에서의 물 흡착 데이터를 나타낸 도면이다.

도 14는 실시예 1에서 제조된 *MOT-1*의 298K에서의 물 흡착 Cycle 5회 데이터를 나타낸 도면이다.

도 15은 *MOT-1*의 298K에서의 물 흡착 Cycle 5회의 최대 흡착량을 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 이하에서 설명되는 본 창의적 사상(present inventive concept)은 다양한 변환을 가할 수 있고 여러 가지 실시예를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고, 상세한 설명에 대해 상세하게 설명한다. 그러나, 이는 본 창의적 사상을 특정한 실시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 창의적 사상의 기술 범위에 포함되는 모든 변환, 균등물 또는 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0023] 이하에서 사용되는 용어는 단지 특정한 실시예를 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 창의적 사상을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 이하에서, "포함한다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 나타내려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나, 숫자, 단계, 동작, 구성 요소, 부품, 성분, 재료 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0024] 도면에서 여러 층 및 영역을 명확하게 표현하기 위하여 두께를 확대하거나 축소하여 나타내었다. 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 동일한 도면 부호를 붙였다. 명세서 전체에서 층, 막, 영역, 판 등의 부분이 다른 부분 "상에" 또는 "위에" 있다고 할 때, 이는 다른 부분의 바로 위에 있는 경우뿐만 아니라 그 중간에 또 다른 부분이 있는 경우도 포함한다. 명세서 전체에서 제1, 제2 등의 용어는 다양한 구성 요소들을 설명하는데 사용될 수 있지만, 구성 요소들은 용어들에 의하여 한정되어서는 안 된다. 용어들은 하나의 구성 요소를 다른 구성 요소로부터 구별하는 목적으로만 사용된다.

[0025] 비록 제1, 제2 등의 용어가 여러 가지 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들을 설명하기 위해 사용될 수 있지만, 이러한 요소들, 성분들, 영역들, 층들 및/또는 지역들은 이러한 용어에 의해 한정되어서는 안 된다는 것을 이해할 것이다.

[0026] 또한, 본 발명에서 설명하는 공정은 반드시 순서대로 적용됨을 의미하는 것은 아니다. 예를 들어, 제1단계와 제2단계가 기재되어 있는 경우, 반드시 제1단계가 제2단계보다 먼저 수행되어야 하는 것은 아님을 이해할 수 있다.

[0027] 이하, 도면을 참조하여 일 구현예에 따른 디토픽 금속 클러스터를 포함하는 금속유기구조체 및 그 제조방법에 대해 상세히 설명하고자 한다.

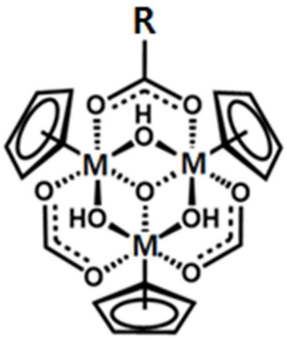
[0028] 일 구현예에 따른 금속유기구조체는,

[0029] 하기 화학식 1로 표시되는 1종 이상의 디토픽(ditopic) 금속 노드; 및

[0030] 상기 디토픽 금속 노드와 배위 결합을 형성하는 유기 리간드;를 포함하고,

[0031] 상기 유기 리간드는 상기 디토픽 금속 노드를 연결하여 2차원 또는 3차원의 네트워크 구조를 형성하는 것이다.

[0032] [화학식 1]



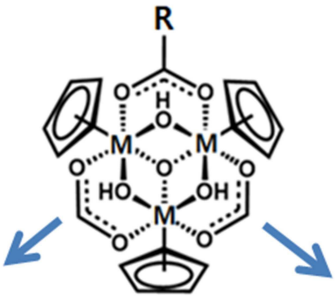
[0033]

[0034] 상기 식중, M은 Zr, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로부터 선택되고,

[0035] R은 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다), 니트로기(-NO_2), 슬폰산기(-SO_3H), 아지드기(-N_3), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기로부터 선택된다.

[0036] 본 명세서에서 정의하는 금속유기구조체 (metal-organic structure)는 금속유기다각형, 금속유기다면체 및 금속유기골격체를 포함한다.

[0037] 상기 화학식 1로 표시되는 디토픽(ditopic) 금속 노드는 전형적인 금속유기다면체를 형성하는 트라이토픽(tritopic) 금속 노드, 즉 3핵성 금속 클러스터와는 달리 2개의 연결성(connectivity)을 갖는 것으로, 하나의 금속 노드에 2개의 유기 리간드가 결합될 수 있다. 상기 디토픽 금속 노드에서 유기 리간드와 연결되는 부분은, 아래에 표시되어 있는 바와 같이 R이 치환되지 않은 두 개의 COO 기 부분이다. 디토픽 금속 노드에서 유기 리간드와 결합할 수 있는 연결부 사이의 각도는 약 60° 정도이다.



[0038]

[0039] 위와 같은 디토픽 금속 노드를 이용함으로써, 기존의 3핵성 금속 클러스터로는 구현하지 못했던, 다양한 구조의 신규 금속유기구조체를 설계할 수 있다.

[0040] 상기 화학식 1로 표시되는 디토픽(ditopic) 금속 노드에서, 금속 M은 Zr, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로부터 선택될 수 있으며, 예를 들어 Zr일 수 있다. 예를 들어, 상기 디토픽 금속 노드는 M이 Zr인 디토픽 지르코늄(Zr) 클러스터일 수 있다. 예를 들어, 상기 디토픽 지르코늄(Zr) 클러스터는 $Cp_3Zr_3O(OH)_3(COO)_2(RCOO)$일 수 있다.

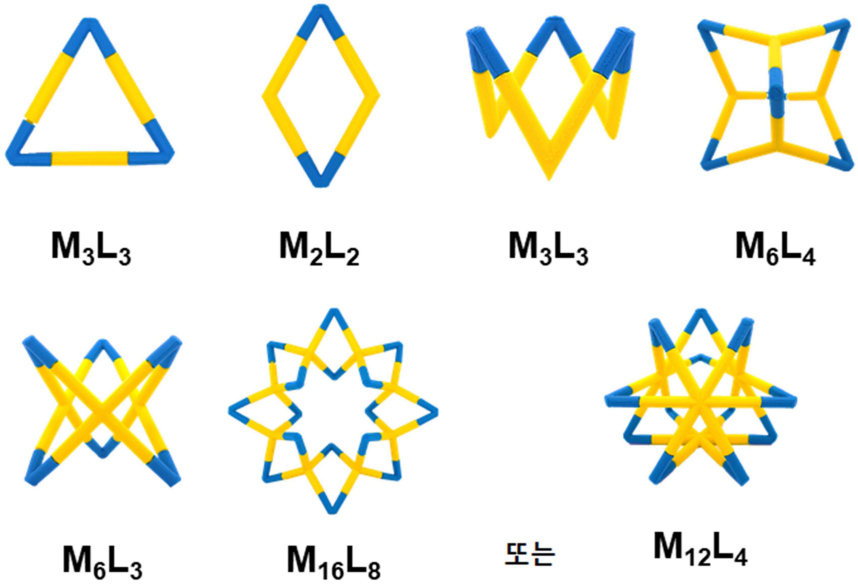
[0041] 상기 화학식 1에서, R은 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH_2OR, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다), 니트로기(-NO_2), 슬폰산기(-SO_3H), 아지드기(-N_3), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택될 수 있다. 예를 들어, 상기 R은 할로겐, 히드록시기(-OH) 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬기일 수 있으며, 구체적으로 예를 들면, 수소일 수 있다.

[0042] 상기 디토픽 금속 노드와 배위 결합을 형성하는 유기 리간드는, 상기 디토픽 금속 노드와 연결되는 2개 내지 6개의 연결부를 가질 수 있고, 연결부와 연결부 사이의 각도가 60° 내지 180° 범위일 수 있다. 유기 리간드가 2개의 연결부를 갖는 경우, 선형(linear) 또는 벤딩(bending) 연결 구조를 가질 수 있다. 유기 리간드가 3개의 연결부를 갖는 경우, 예를 들어 120° 각도로 평면으로 연결부를 가질 수 있다. 유기 리간드가 4개의 연결부를 갖는 경우, 예를 들어 90° 각도로 평면으로 연결부를 가질 수 있고, 예를 들어 109.5° 각도로 사면체 형태로 연결부를 가질 수 있다. 유기 리간드가 6개의 연결부를 갖는 경우, 예를 들어 60° 각도로 평면으로 연결부를 가질 수 있다.

[0043] 상기 디토픽 금속 노드를 활용하는 경우, 유기 리간드의 벤딩(bending) 구조 및 연결부의 개수에 따라, 디토픽 금속 노드와 유기 리간드와의 배위 결합을 통해 다양한 기하학적 구조의 2차원 또는 3차원 네트워크 구조를 형성할 수 있다.

[0044] 예를 들어, 유기 리간드의 종류에 따라 금속유기구조체는 하기 식과 같은 구조를 가질 수 있으나, 이에 한정하

는 것은 아니다.



[0045]

[0046] 상기 식중, M은 디토픽 금속 노드를 나타내고, L은 유기 리간드를 나타낸다.

[0047] 도 1은 디토픽 금속 노드를 활용하여 합성할 수 있는 다양한 구조의 금속유기구조체의 형성 과정을 모식적으로 도시한 것이다.

[0048] 도 1에서 보는 바와 같이, 유기 리간드의 연결부 개수, 연결부 사이의 각도에 따라, (a) M_3L_3, (b) M_2L_2, (c) M_3L_3, (d) M_6L_4, (e) M_6L_3, (f) $M_{16}L_8$, 및 (g) $M_{12}L_4$와 같은 다양한 구조의 금속유기구조체를 형성할 수 있다.

[0049] (a)와 같이 2개의 연결부를 가지고 선형(linear)의 유기 리간드 (Θ = 180°)를 이용하는 경우, 3개의 디토픽 금속 노드와 3개의 유기 리간드가 연결되어 삼각형 구조의 금속유기구조체(M_3L_3)를 형성할 수 있다. 이는 일 실시예에 따른 금속유기다각형인 *MOT-1*의 구조를 나타낸다.

[0050] (b)와 같이 2개의 연결부를 가지고 120° 로 벤딩된 유기 리간드 (Θ = 120°)를 이용하는 경우, 2개의 디토픽 금속 노드와 2개의 유기 리간드가 연결되어 사각형 구조의 금속유기구조체(M_2L_2)을 형성할 수 있다.

[0051] 삼각형, 사각형과 같은 금속유기구조체의 경우, 2 이상의 금속유기구조체가 서로 결합하여 2차원 평면 구조를 형성할 수 있다.

[0052] (c)와 같이 2개의 연결부를 가지고 60° 로 벤딩된 유기 리간드 (Θ = 60°)를 이용하는 경우, 3개의 디토픽 금속 노드와 3개의 유기 리간드가 연결되어 기하학적으로 벤딩된 네트워크 구조(M_3L_3)를 형성할 수 있다.

[0053] (d)와 같이 120° 각도로 3개의 연결부를 가지는 유기 리간드 (Θ = 120°)를 이용하는 경우, 6개의 디토픽 금속 노드와 4개의 유기 리간드가 연결되어 네트워크 구조(M_6L_4)를 형성할 수 있다.

[0054] (e)와 같이 90° 각도로 4개의 연결부를 가지는 유기 리간드 (Θ = 90°)를 이용하는 경우, 6개의 디토픽 금속 노드와 3개의 유기 리간드가 연결되어 네트워크 구조(M_6L_3)를 형성할 수 있다.

[0055] (f)와 같이 109.5° 각도로 4개의 연결부를 가지는 유기 리간드 (Θ = 109.5°)를 이용하는 경우, 16개의 디토픽 금속 노드와 8개의 유기 리간드가 연결되어 네트워크 구조($M_{16}L_8$)를 형성할 수 있다.

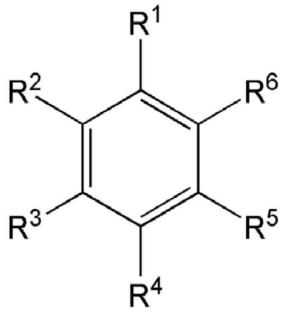
[0056] (g)와 같이 60° 각도로 6개의 연결부를 가지는 유기 리간드 (Θ = 60°)를 이용하는 경우, 12개의 디토픽 금속 노드와 4개의 유기 리간드가 연결되어 네트워크 구조($M_{12}L_4$)를 형성할 수 있다.

[0057] 상술한 바와 같이, 상기 화학식 1로 표시되는 디토픽 금속 노드를 포함하는 금속유기구조체는 종래에는 존재하지 않았던 새로운 구조의 물질로서, 다각형 구조뿐만 아니라 신규한 기하학적 형태를 가질 수 있다.

[0058] 일 실시예에 따르면, 상기 디토픽 금속 노드와 배위 결합을 형성하는 유기 리간드는, 디토픽 금속 노드와 연결되는 연결부를 2개 가지고, 연결부와 연결부 사이의 각도가 180° 인 선형(linear) 구조를 가질 수 있다.

[0059] 일 실시예에 따르면, 상기 유기 리간드는 하기 화학식 2로 표시되는 것일 수 있다.

[0060] [화학식 2]

[0061] 

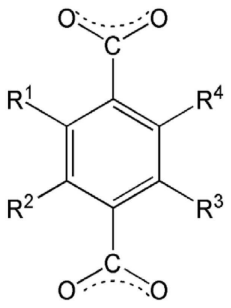
[0062] 상기 식중, R^1 내지 R^6 중 적어도 2개는 디토픽 금속 노드의 금속과 연결되는 연결부이고, 나머지는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기($-CH_2OR$, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다), 할로겐기, 히드록시기(-OH), 니트로기($-NO_2$), 술폰산기($-SO_3H$), 아지드기($-N_3$), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기로부터 선택된다.

[0063] 상기 화학식 2에서 R^1 내지 R^6 중 적어도 2개는 디토픽 금속 노드의 금속과 연결되는 연결부이며, 예를 들어 R^1 내지 R^6 중 2개, 3개 또는 6개가 연결부일 수 있다. 상기 연결부는 예를 들어 COO 기일 수 있다. 화학식 2에서 연결기의 개수 및 각도에 따라, 상기 디토픽 금속 노드와 결합하여 다양한 기하학적 구조의 금속유기구조체를 형성할 수 있다.

[0064] 상기 화학식 2에서 상기 R^1 내지 R^6 중 연결부 외 나머지는 서로 동일하거나 상이할 수 있다. R^1 내지 R^6 중 연결부 외 나머지는 예를 들어 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 예를 들어 메틸기, 에틸기, 또는 프로필기일 수 있고, 예를 들어, 메틸기일 수 있다.

[0065] 예를 들어, 상기 유기 리간드는 하기 화학식 2a로 표시되는 것일 수 있다.

[0066] [화학식 2a]

[0067] 

[0068] 상기 식중, R^1 내지 R^4는 상기 화학식 2에서 정의된 바와 같다.

[0069] 이와 같이, 벌키(bulky)한 작용기가 도입된 유기 리간드를 이용하는 경우, 입체 장애로 인해 트라이토픽 금속 노드가 형성되는 것을 막고, 디토픽 금속 노드로 이루어진 삼각형 등의 다각형 구조의 금속유기구조체를 합성할 수 있다.

[0070] 도 2는 일 실시예에 따른 삼각형 구조의 금속유기구조체 (*MOT-1*)를 이루는 디토픽 지르코늄 노드와 유기 리간드를 나타낸 도면이다.

[0071] 도 2에서 보는 바와 같이, 디토픽 금속 노드로서 디토픽 지르코늄 노드('Zr-based SBU'라고 지칭함) 중 하나인 $Cp_3Zr_3O(OH)_3(COO)_2(HCOO)$를 사용하고, 유기 리간드로서 테트라메틸 테레프탈레이트(tetramethyl terephthalate, TMBDC)를 사용하는 경우, 이들이 결합하여 *MOT-1* $[Cp_3Zr_3O(OH)_3]_3(TMBDC)_3(HCOO)_3Cl_3]$로 표시되는 금속유기구조체를 형성할 수 있다. 도 2에서 H 및 Cl 원자는 명확성을 위해 생략되었다.

[0072] 도 3은 일 실시예에 따른 삼각형 구조의 금속유기다각형 (*MOT-1*)와, 전형적인 금속유기다면체의 합성된 구조를 비교한 도면이다.

[0073] 도 3에서 보는 바와 같이, 일 실시예에 따른 금속유기다각형은 디토픽 금속 노드를 포함하여 삼각형 형태를 형성할 수 있지만, 전형적인 금속유기다면체의 경우, 트라이토픽의 금속 노드를 포함하여 다각형을 형성하지 못하고, 사면체와 같은 다면체를 형성하게 된다.

[0074] 도 4a는 일 실시예에 따른 삼각형 구조의 금속유기다각형 (*MOT-1*)이 C-H(유기 리간드)…π(Cp ring) 상호작용으로 형성된 이량체(dimer)의 측면도 및 상부도를 보여주며, 도 4b는 두 금속유기구조체 (*MOT-1*) 사이의 O-H(지르코늄 노드)…Cl 상호작용을 보여주는 도면이고, 도 4c는 다수의 금속유기구조체 (*MOT-1*)의 상호작용으로 형성된 허니컴 (honeycomb) 패킹(packing) 구조를 나타낸 도면이다.

[0075] 도 4a 내지 4c에서 보는 바와 같이, 일 실시예에 따른 삼각형 구조의 금속유기구조체 (*MOT-1*)는 유기 리간드의 메틸기와 Cp 고리 사이의 C-H(유기 리간드)…π(Cp ring) 상호작용으로 삼각형 모양이 겹쳐진 이량체(dimer)를 형성할 수 있다. 또한, 금속유기구조체 (*MOT-1*)는 O-H(지르코늄 노드)…Cl 상호작용, 즉 Zr-based SBU의 히드록소 기와 Cl 이온 사이의 수소 결합으로 상호작용을 할 수 있다. 이와 같은 상호작용을 통해, 6개의 금속유기구조체 (*MOT-1*)가 연결되어 허니콤 구조를 형성할 수 있다. 허니콤 구조로 상호작용하는 금속유기구조체 (*MOT-1*)는 층상 구조를 가지므로, 2층 이상 또는 3층 이상이 적층되어 패킹될 수 있다.

[0076] 상기 금속유기구조체는, 단일 또는 복수개가 배열 또는 패킹되어 1 nm 이상의 크기, 10 nm 이상; 50 nm 이상; 100 nm 이상; 500 nm 이상; 1 ㎛ 이상; 10 ㎛ 내지 200 ㎛; 또는 50 ㎛ 내지 150 ㎛ 크기의 패킹 구조체로 형성될 수 있다. 상기 크기는, 직경, 길이, 부피 등일 수 있다.

[0077] 상기 금속유기구조체는, 금속유기구조체 전체에 대해 20 % 내지 80 %; 또는 30 % 내지 70 %의 부피 분율의 기공을 포함하고, 구조적 및 화학적 안정성이 우수한 특성을 갖는다.

[0078] 상기 금속유기구조체는 화학적으로 안정하고, 이산화탄소, 수분 등의 분자 흡착 능력이 뛰어나, 다양한 응용 분야에 적용될 수 있다. 상기 금속유기구조체는 분자 흡착 및 저장, 촉매, 센서 등 다양한 분야에 응용될 수 있다.

[0079] 일 실시예에 따르면, 상기 금속유기구조체를 포함하는 흡착제가 제공될 수 있으며, 상기 흡착제는, 기체, 액체 및 고체 물질 중 1종 이상을 흡착하여 저장, 분리 및 화학반응을 위해 적용될 수 있다.

[0080] 예를 들어, 상기 기체로 산성, 염기성 가스, 탄화수소류, 오존 가스, 유기 및 무기계 유리 가스 등일 수 있으며, 보다 구체적으로, 이산화탄소, 일산화탄소, NOx, SOx, HCl, HF, NH_3, 메틸아민, 포름알데히드, 황화수소, 아민, 메틸메르캅탄, 수소, 산소, 질소, 메탄, 파라핀, 올레핀 등일 수 있고, 상기 액체로 VOC (휘발성 유기 화합, Volatile Organic Compounds), 살균제, 가솔린, 디젤, 오일, 알코올 등이며, 상기 고체로는 전이금속, Pt, Pd 등의 귀금속, Hg, Cr 등의 이온 및/또는 입자, 100 nm 이하의 나노입자 등일 수 있다.

[0081] 예를 들어, 상기 언급한 물질의 흡착, CO/CO_2 분리, $H_2S/CO_2/CH_4$ 분리, N_2/프로판/프로필렌 분리, 자일렌 이성질체 분리, N_2/S 분리, 유기 질소화합물 흡착, 유기 황화합물 흡착 등에 이용될 수 있다.

[0082] 예를 들어, 상기 흡착제는, 히트펌프용 흡착제, 냉방기용 흡착제 및 수분 흡착제 등일 수 있다.

[0083] 일 실시예에 따르면, 상기 금속유기구조체를 포함하는 촉매물질이 제공될 수 있으며, 상기 촉매물질은, 불균일 촉매, 산/염기 촉매, 산화/환원 촉매, 광촉매, 촉매담체 등일 수 있다.

[0084] 일 실시예에 따르면, 상기 금속유기구조체를 포함하는 센서가 제공될 수 있으며, 상기 센서는, 생체 반응 또는 물질 감지를 위한 센서, 가스 센서 등일 수 있다.

[0085] 다른 구현예에 따르면, 상기 금속유기구조체의 제조방법이 제공된다.

[0086] 상기 금속유기구조체의 제조방법은,

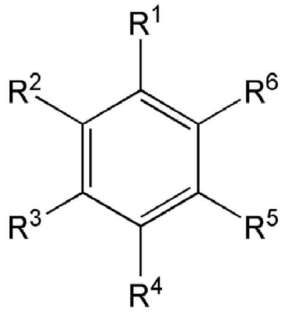
[0087] 디토픽(ditopic) 금속 노드 전구체, 유기 리간드 전구체 및 용매를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계; 및

[0088] 상기 반응 혼합물을 가열하여 금속유기구조체를 형성하는 단계;를 포함한다.

[0089] 상기 디토픽 금속 노드 전구체는, 금속 메탈로센의 황산염, 질산염, 염산염, 탄산염, 할로겐염, 인산염, 수소화물 및 수산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다. 상기 디토픽 금속 노드 전구체는, Zr, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Zr일 수 있다. 예를 들어, Cp_2ZrCl_2, Cp_2ZrH_2, Cp_2ZrClH, Cp_2ZrBr_2 등일 수 있다.

[0090] 상기 유기 리간드 전구체는, 예를 들어 하기의 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0091] [화학식 3]

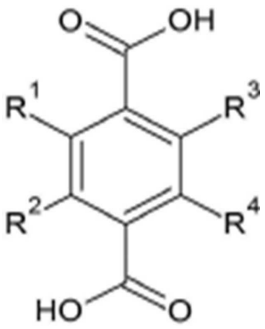
[0092] 

[0093] 상기 식중, R^1 내지 R^6 중 적어도 2개는 카르복실기(-COOH)이고, 나머지는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기($-CH_2OR$, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다), 할로겐기, 히드록시기(-OH), 니트로기($-NO_2$), 슬폰산기($-SO_3H$), 아지드기($-N_3$), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택된다.

[0094] 예를 들어, 상기 R^1 내지 R^6 중 적어도 2개, 예를 들어 2개, 3개 또는 6개는 카르복실기(-COOH)이고, 나머지는 각각 독립적으로 메틸, 에틸, 또는 프로필일 수 있고, 예를 들어 메틸일 수 있다.

[0095] 상기 유기 리간드 전구체는, 예를 들어 하기의 화학식 3a로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0096] [화학식 3a]

[0097] 

[0098] 상기 식중, R^1 내지 R^4는 상기 화학식 3에서 정의된 바와 같다.

[0099] 상기 용매는, 물 및/또는 유기용매를 포함할 수 있고, 상기 유기 용매는, 탄소수 1 ~ 10의 알코올, 에틸렌 글리콜, 글리세롤과 같은 알킬렌 폴리올, 시클로헥산올, 탄소수 2 ~ 10 케톤, 탄화수 N,N'-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디에틸포름아미드(DEF), N,N-디메틸아세트아미드(DMA), 아세토니트릴, 디옥산, 클로로벤젠, 피리딘, N-메틸피롤리돈(NMP), 설포란, 테트라하이드로퓨란(THF), 감마-부티로락톤, C1-C12 알킬아민, 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루

엔, 아세톤, 메틸에틸케톤, 클로로포름, 디클로로메탄 등일 수 있다.

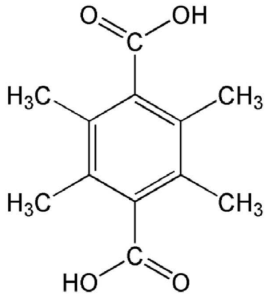
[0100] 상기 금속유기구조체를 형성하는 단계는, 상온 이상에서 수행될 수 있으며; 예를 들어 40 ℃ 이상, 45 ℃ 이상, 50 ℃ 이상, 55 ℃ 이상. 또는 60 ℃ 이상에서 가열할 수 있다. 예를 들어, 상기 금속유기구조체를 형성하는 단계는, 40 ℃ 내지 200 ℃, 45 ℃ 내지 150 ℃, 또는 50 ℃ 내지 80 ℃에서 상기 반응 혼합물을 가열할 수 있다.

[0101] 이하의 실시예 및 비교 예를 통하여 예시적인 구현예들이 더욱 상세하게 설명된다. 단, 실시예 및 비교예는 기술적 사상을 예시하기 위한 것으로서 이들만으로 본 발명의 범위가 한정되는 것이 아니다.

[0102] **실시예 1: 금속유기구조체 (*MOT-1*) 제조**

[0103] 5mL 바이알에 Cp_2ZrCl_2 (26.3 mg, 0.09 mmol), 하기의 H_2TMBDC로 표시되는 테트라메틸 테레프탈산 (6.6 mg, 0.03 mmol), DEF (1 mL), 포름산 (5 μL) 및 H_2O (150 μL)를 넣고 혼합하여 반응 용액을 제조하였다. 상기 반응 용액은, 60 ℃ 오븐에서 8 시간 동안 가열한 후, 4 시간 동안 천천히 식혀주어 30 ℃로 냉각시켰다. 가열 후, 무색의 롬보헤드랄 결정이 형성되었으며, fresh DEF로 세척하여 금속유기구조체 (*MOT-1*)를 수득하였다.

[0104] [H_2TMBDC]

[0105] 

[0106] 제조된 *MOT-1*의 구조는 도 1에 도시된 바와 같다.

[0107] **평가예 1: 단결정 회절 데이터 측정**

[0108] 실시예 1에서 제조한 금속유기구조체 (*MOT-1*)의 단결정 회절 데이터를 측정하여 하기의 표 1에 나타내었다.

[0109] [표 1]

[0110]

MOT-1	
Molecular formula	$Zr_9C_{84}H_{93}O_{30}Cl_3$
Temperature	298K
Crystal system	Trigonal
Space group	*R*-3
a, *b* (Å)	36.742(5)
c (Å)	28.340(6)
V (Å^3)	33133(12)
Z	6
ρ_{calc} (g·cm^{-3})	0.755
μ (mm^{-1})	0.451
R_1, $I > 2\sigma(I)$	0.0687
wR_2, $I > 2\sigma(I)$	0.3008

[0111] 표 1에서 금속유기구조체의 공간군 및 셀 파라미터를 확인할 수 있다.

[0112] 표 1에서 보는 바와 같이, 상기 디토픽 지르코늄 클러스터는 Cp_2ZrCl_2의 가수분해에 의해서 형성되고, 유기 리간드는 디토픽 지르코늄 클러스터에 배위되고 삼각형 결정구조를 형성한다.

[0113] **평가예 2: Powder X-ray diffraction 평가**

[0114] 실시예 1에서 제조한 금속유기구조체 (*MOT-1*)의 powder X-ray diffraction 패턴을 측정하고, 그 결과를 도 5에 나타내었다.

[0115] 도 5에서 보는 바와 같이, 순수한 상의 *MOT-1*이 벌크로 성공적으로 합성된 것을 알 수 있다.

[0116] **평가예 3: 전기분무이온화 질량 분석 스펙트럼 평가**

[0117] 실시예 1에서 제조한 금속유기구조체 (*MOT-1*) 분말을 고분해능 전기분무이온화 질량 분석법 (ESI-MS)을 사용하여 평가하고, 그 결과를 도 6에 나타내었다.

[0118] 도 6에서 보는 바와 같이, *MOT-1*은 $[T]^{3+}$ 및 $[T-H]^{2+}$의 질량 대 전하 비율 값은 각각 800.9 및 1200.9 m/z에서 관찰되었다. [T]은 Cl 이온이 없는 단일 *MOT-1* 분자를 나타낸다. 이론적인 질량 대 전하 값은 800.9 및 1200.9이다.

[0119] **평가예 4: ^{1}H NMR 평가**

[0120] 실시예 1에서 제조한 금속유기구조체 (*MOT-1*)의 ^{1}H 핵자기 공명 분광 스펙트럼을 측정하고, 그 결과를 도 7에 나타내었다.

[0121] 도 7의 ^{1}H NMR 스펙트럼 (400 MHz, DMSO-d_6)으로부터 *MOT-1* 분자에서 디토픽 지르코늄 클러스터 및 TMBDC의 일대일 비율을 확인할 수 있다.

[0122] *MOT-1*의 ^{1}H NMR 스펙트럼에서 Cp의 적분 값은 15.0으로 정규화되었고, 히드록소, 포메이트, Cp ring 및 TMBDC의 이상 값은 각각 3.0, 1.0, 15.0, 12.0이다.

[0123] **평가예 5: 화학적 안정성 평가**

[0124] 실시예 1에서 제조한 금속유기구조체 (*MOT-1*)의 화학적 안정성은 다양한 pH 조건 하에서 평가되었다. 화학적 안정성 평가를 위해, 아세토니트릴과 물을 혼합하여 pH 용액을 제조하였다. *MOT-1* 분말을 pH3, pH5, pH7 및 pH9 용액에 24시간 동안 용해시킨 후, 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼을 이용하여 안정성을 분석하고, 그 결과를 각각 도 8 내지 11에 나타내었다.

[0125] 도 8 내지 11에서 보는 바와 같이, pH3, pH5, pH7 및 pH9 용액에 용해된 모든 *MOT-1*은 $[T]^{3+}$ 및 $[T-H]^{2+}$의 질량 대 전하 비율 값이 각각 800.9 및 1200.9에서 관찰되었다. 이론값은 800.9 및 1200.9이다.

[0126] 상기 결과로부터, 실시예 1에서 제조한 *MOT-1*은 다양한 pH 용액 하에서도 화학적 안정성이 현저히 뛰어난 것을 알 수 있다.

[0127] **평가예 6: 이산화탄소 흡착 특성 평가**

[0128] 실시예 1에서 제조한 금속유기구조체 (*MOT-1*)의 273K 및 298K에서 측정한 이산화탄소 흡착 데이터를 도 12에 나타내었다. 도 12에서 보는 바와 같이, *MOT-1*는 1 bar에서 흡착량을 나타내는 것을 알 수 있다.

[0129] **평가예 7: 물 흡착 특성 평가**

[0130] 실시예 1에서 제조한 금속유기구조체 (*MOT-1*)의 수증기 흡착 특성을 298K 및 308K에서 평가하고, 그 결과를 도 13에 나타내었다. 수분흡착 분석을 위해, 진공 조건에서 MOT-1을 100 ℃에서 12시간 동안 활성화시켰다. 배출 조건은 열중량 분석 후 결정되었다.

[0131] 도 13에서 보는 바와 같이, *MOT-1*은 298K 및 308K에서 각각 115.3 및 89.3 $cm^3 g^{-1}$의 물 흡착이 관찰되었다.

[0132] 또한, 실험들 사이에 재생 단계를 통해 298K에서 *MOT-1*에 대한 수증기 흡착을 반복적으로 측정하고, 그 결과를

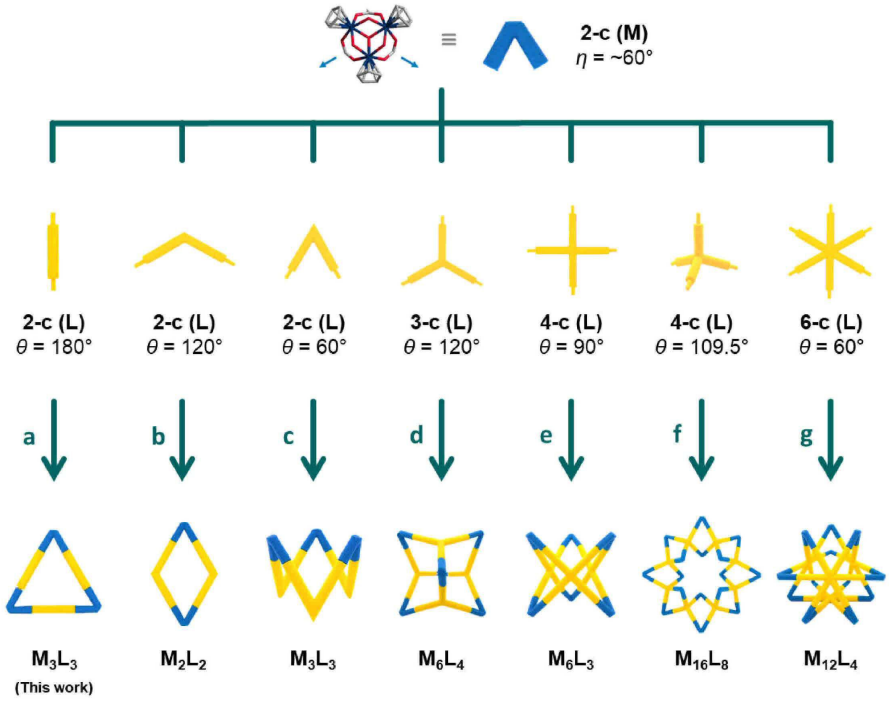
도 14 및 도 15에 나타내었다.

[0133] 도 14 및 15에서 보는 바와 같이, *MOT-1*의 총 물 흡수는 5 사이클 실험 동안 현저하게 감소하지 않았다. 5회 사이클 후에도, 298K에서 110.4 $cm^3 g^{-1}$의 수증기 흡착이 여전히 얻어져서 재활용 가능성을 입증하였다.

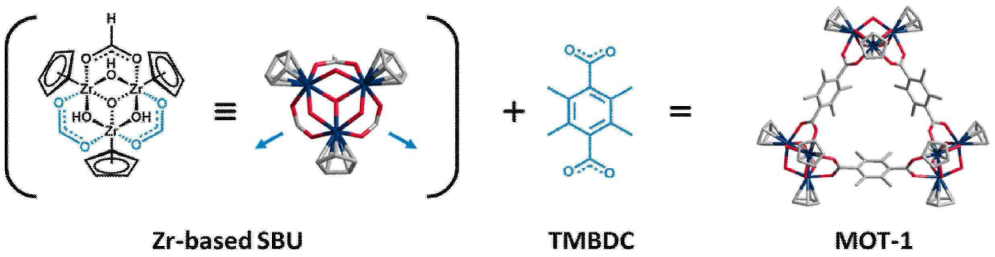
[0134] 이상에서는 도면 및 실시예를 참조하여 본 발명에 따른 바람직한 구현예가 설명되었으나, 이는 예시적인 것에 불과하며, 당해 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 이로부터 다양한 변형 및 균등한 타 구현예가 가능하다는 점을 이해할 수 있을 것이다. 따라서, 본 발명의 보호범위는 첨부된 특허청구범위에 의해서 정해져야 할 것이다.

도면

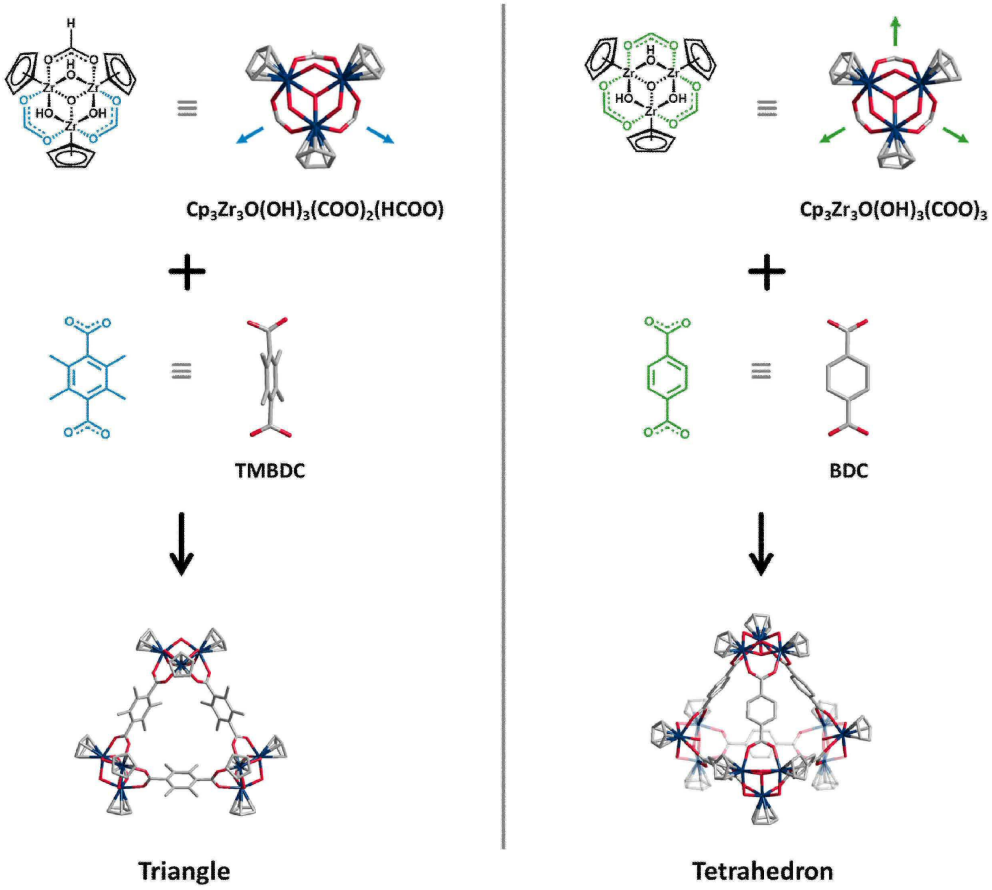
도면1



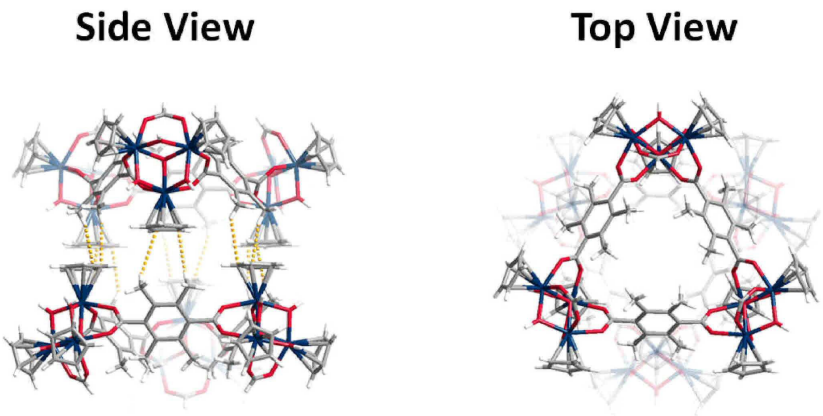
도면2



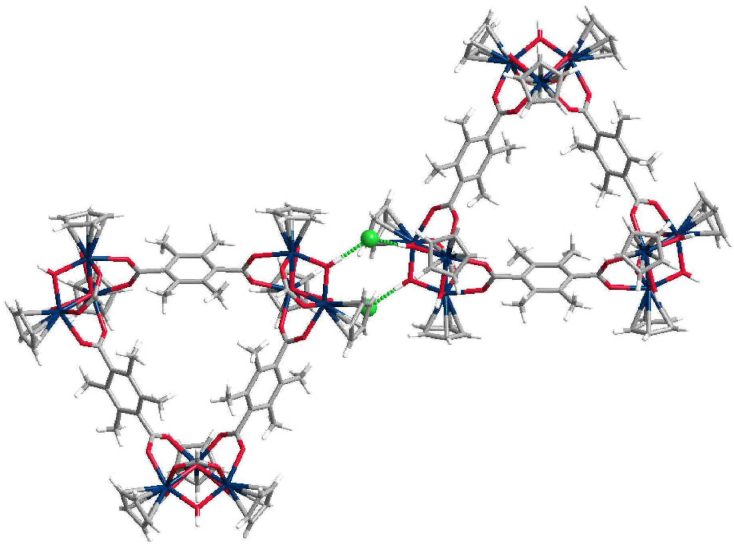
도면3


$Cp_3Zr_3O(OH)_3(COO)_2(HCOO)$
$Cp_3Zr_3O(OH)_3(COO)_3$
TMBDC
BDC
Triangle
Tetrahedron

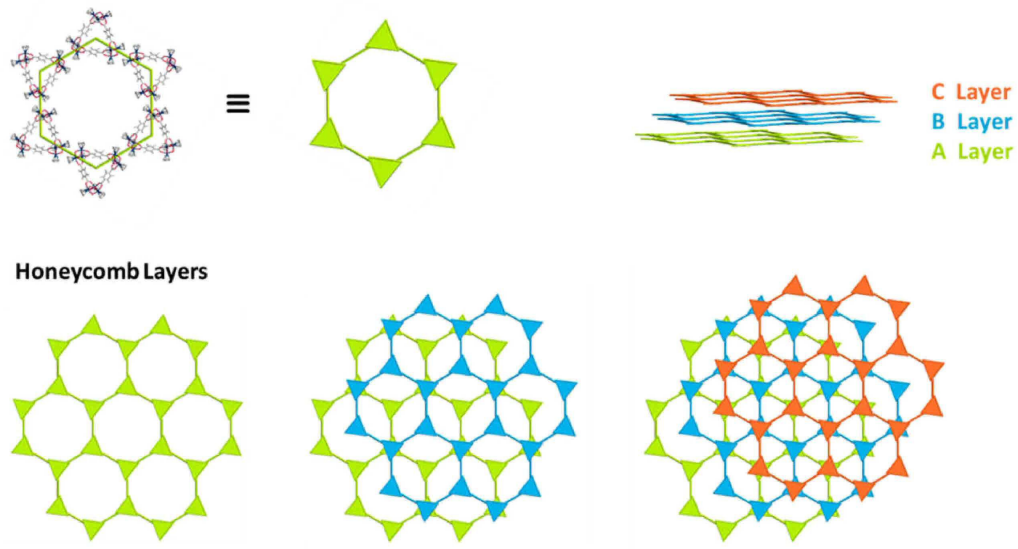
도면4a


Side View
Top View

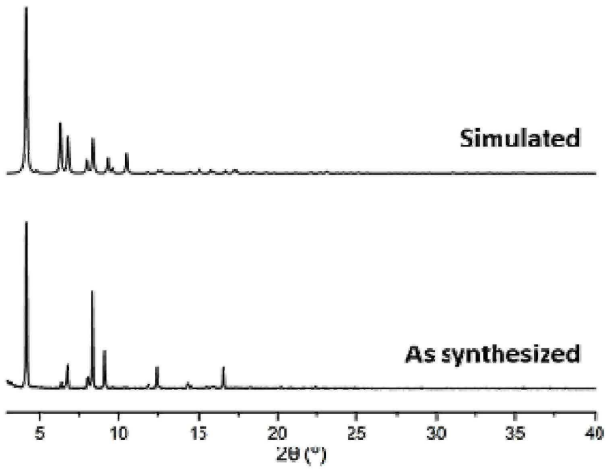
도면4b



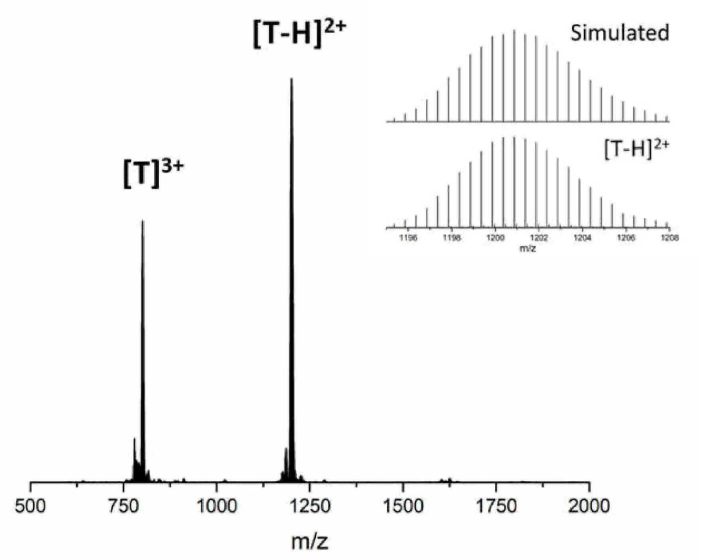
도면4c



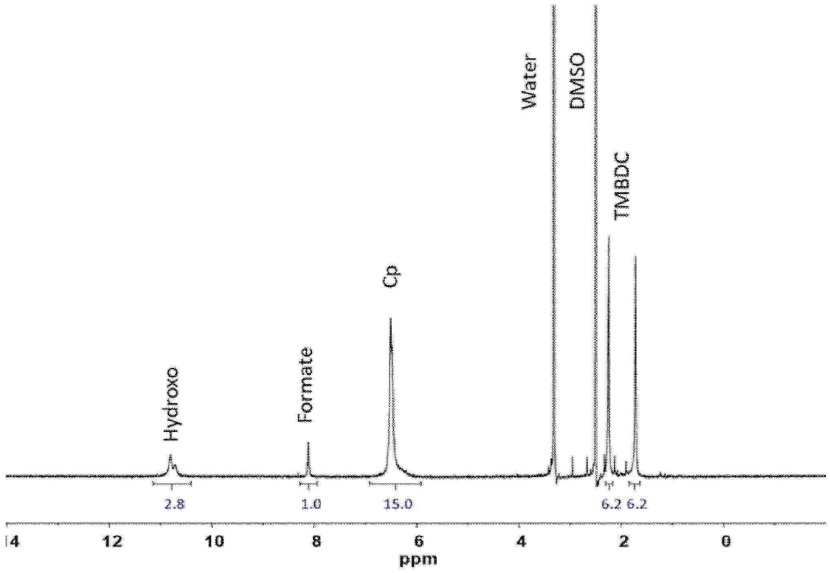
도면5


Simulated
As synthesized
5
10
15
20
25
30
35
40
2θ (°)

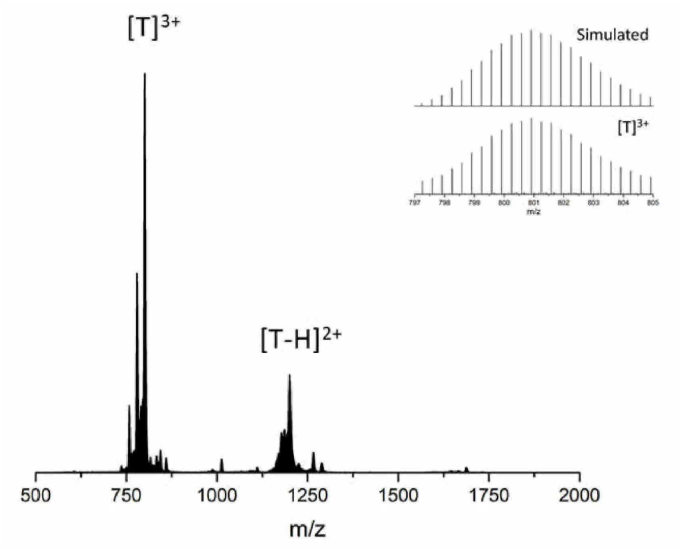
도면6


[T-H]2+
[T]3+
Simulated
[T-H]2+
500
750
1000
1250
1500
1750
2000
m/z

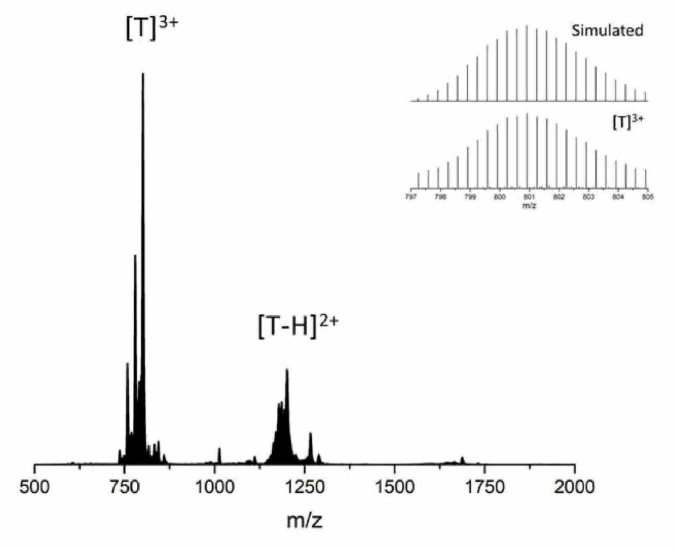
도면7


Water
DMSO
TMBDC
Cp
Formate
Hydroxo
2.8
1.0
15.0
6.2 6.2
14
12
10
8
6
4
2
0
ppm

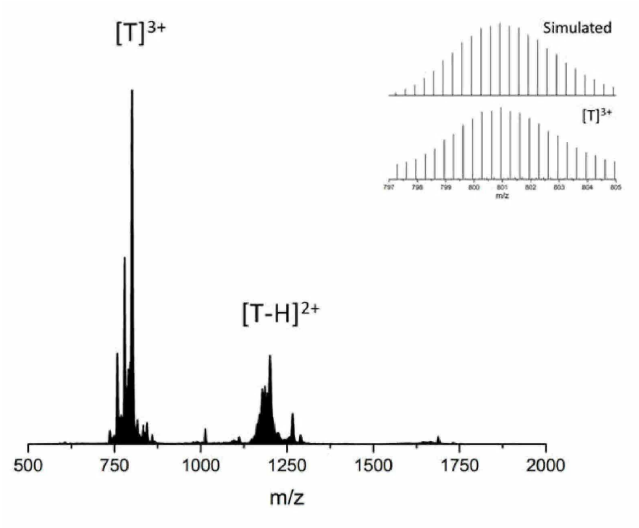
도면8


[T]3+
Simulated
[T]3+
[T-H]2+
500
750
1000
1250
1500
1750
2000
m/z

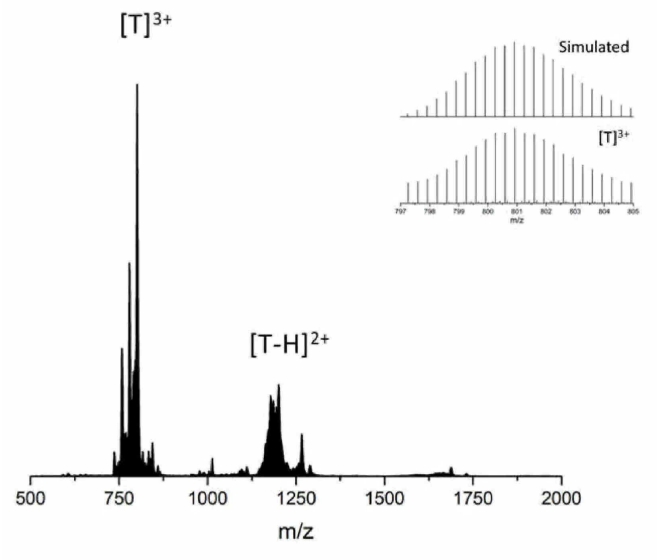
도면9


[T]3+
Simulated
[T]3+
[T-H]2+
500
750
1000
1250
1500
1750
2000
m/z

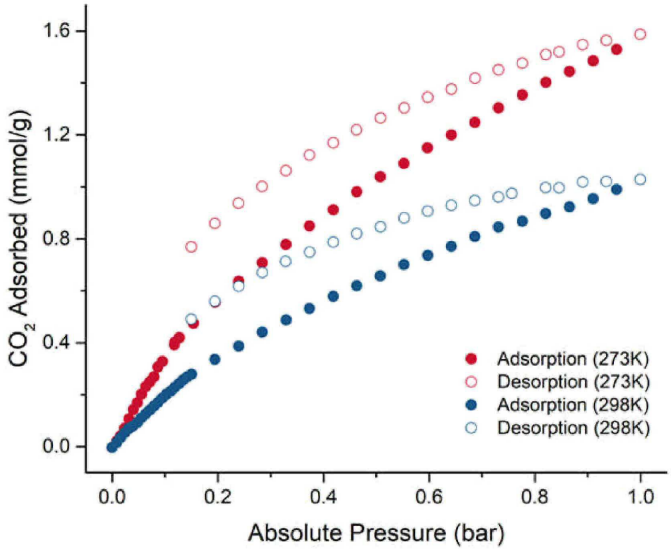
도면10


[T]3+
Simulated
[T]3+
[T-H]2+
500
750
1000
1250
1500
1750
2000
m/z

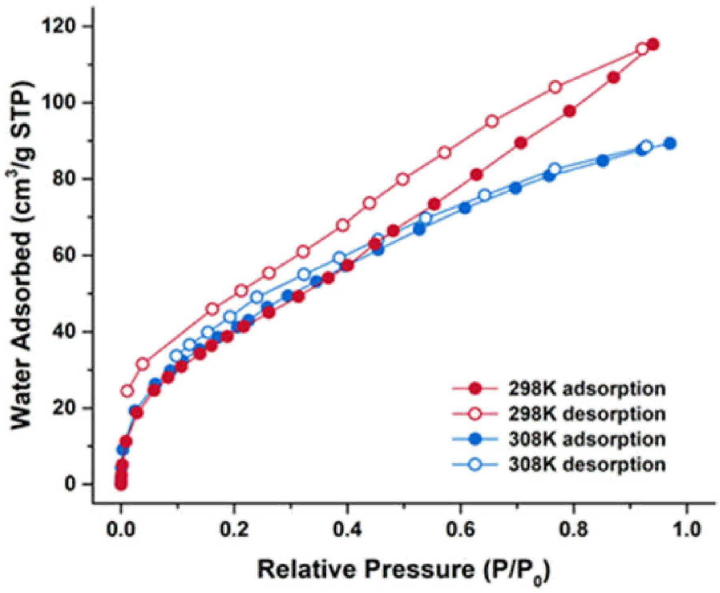
도면11


[T]3+
Simulated
[T]3+
[T-H]2+
500
750
1000
1250
1500
1750
2000
m/z

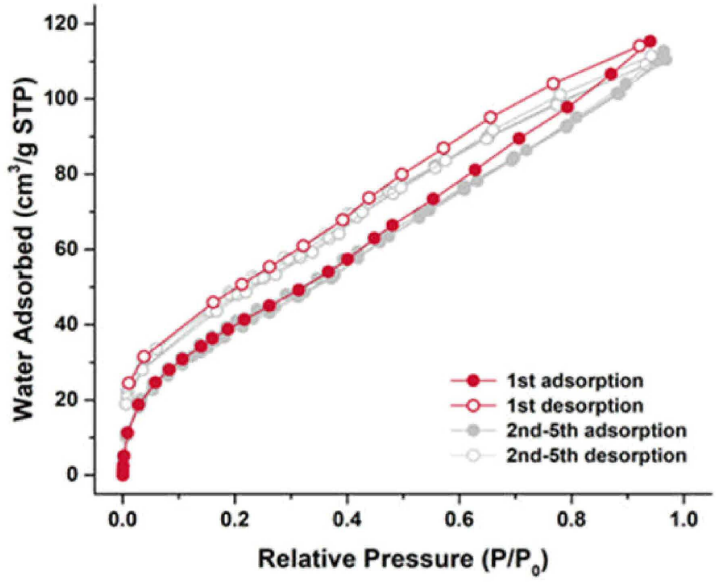
도면12


CO2 Adsorbed (mmol/g)
1.6
1.2
0.8
0.4
0.0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Absolute Pressure (bar)
Adsorption (273K)
Desorption (273K)
Adsorption (298K)
Desorption (298K)

도면13


Water Adsorbed (cm³/g STP)
120
100
80
60
40
20
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative Pressure (P/P0)
298K adsorption
298K desorption
308K adsorption
308K desorption

도면14


Water Adsorbed (cm³/g STP)
120
100
80
60
40
20
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
Relative Pressure (P/P0)
1st adsorption
1st desorption
2nd-5th adsorption
2nd-5th desorption

도면15

