(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0028333
(43) 공개일자 2014년03월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 211/65 (2006.01) *C07C 211/03* (2006.01)
C01G 3/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0094354
(22) 출원일자 2012년08월28일
심사청구일자 2012년08월28일

(71) 출원인
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
(72) 발명자
서은숙
대전 중구 계백로1571번길 21, (유천동)
이정휘
전남 여수시 소호4길 45, 104동 205호 (소호동, 주공아파트)
이화성
대전 유성구 동서대로 125, 화학생명공학과 (덕명동, 한밭대학교)
(74) 대리인
이형우

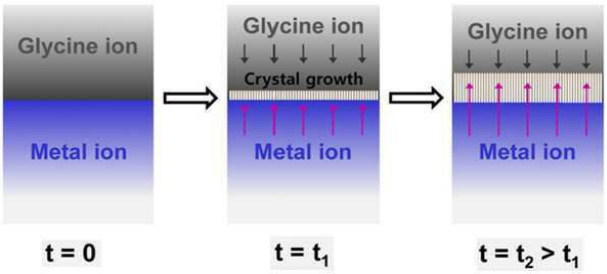
전체 청구항 수 : 총 18 항

(54) 발명의 명칭 **금속-유기 복합결정체 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 금속-유기 복합결정체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속-유기 복합결정체는 특정의 화학식으로 표현되는 유기 리간드의 카르복실기(-COOH-)와 이온 결합되고, 아미노기(-NH2)와 배위 결합되는 전이금속 이온을 단위 결정으로 할 수 있다.

대 표 도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

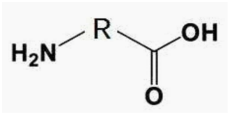
과제고유번호	2012-0003575
부처명	교육과학기술부
연구사업명	기초연구사업-일반연구자지원사업-신진연구지원사업
연구과제명	유기결정구조제어를 통한 유기박막트랜지스터의 소자성능향상에 관한 연구
기 여 율	1/1
주관기관	한밭대학교
연구기간	2011.10.02 ~ 2012.07.31

특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표 현되는 유기 리간드의 카르복실기(-COOH-)와 이온 결합되고, 아미노기(-NH2)와 배위 결합되는 전이금속 이온을 단위 결정으로 하는 금속-유기 복합 결정체.

[화학식 1]



상기 식에서,

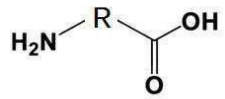
R은 C1 내지 C3의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 금속-유기 복합결정체는 전이금속 이온을 포함하는 용액과 하기 화학식 1로 표현되는 유기 리간드를 포함하는 용액의 계면에서 성장된 금속-유기 복합 결정체.

[화학식 1]



상기 식에서,

R은 C1 내지 C3의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 전이금속 이온을 포함하는 용액은 수용액이고, 상기 유기 리간드를 포함하는 용액은 유기 용액인 금속-유기 복합 결정체.

청구항 4

제2항에 있어서,

상기 전이금속 이온을 포함하는 용액은 수용액이고, 상기 유기 리간드를 포함하는 용액은 유기 용매와 물의 혼합물을 용매로 하는 금속-유기 복합 결정체.

청구항 5

제2항에 있어서,

상기 전이금속 이온을 포함하는 용액과 상기 유기 리간드를 포함하는 용액은 밀도 차이에 의하여 계면

을 형성하는 금속-유기 복합 결정체.

청구항 6

제1항에 있어서,

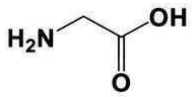
상기 전이금속 이온은 Cu2+,Ag+,Ni2+및 Fe2+로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속-유기 복합 결정체.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 유기 리간드는 하기 화학식 2로 표현되는 글리신인 금속-유기 복합 결정체.

[화학식 2]



청구항 8

제1항에 있어서,

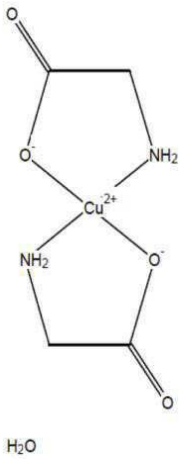
상기 금속-유기 복합 결정체는 마이크로 와이어(microwires), 마이크로 튜블라(microtubular), 루러-타입(ruler-type) 또는 니들-타입(needle-type)인 금속이온-유기 복합 결정체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 전이금속 이온은 구리이고, 상기 유기 리간드는 글리신이며, 결정 성장 방향은 [100]이고, 공간군(space group)은 P212121이며, 격차치수(lattice dimensions)는 a=10.78Å, b=5.21Å, c=13.47Å, α=β=γ=90°이고, C4H8Cu1N2O4H2O1의 분자식을 가지며, 하기 화학식 3을 단위구조로 하는 금속-유기 복합 결정체.

[화학식 3]

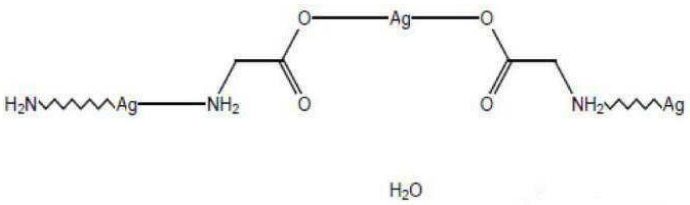


청구항 10

제1항에 있어서,

상기 전이금속 이온은 은이고, 상기 유기 리간드는 글리신이며, 결정 성장방향은 [010]이고, 공간군(space group)은 P21/n이며, 격자치수는 a=8.91Å, b=6.40Å, c=15.36Å, α=β=90°와 γ=97.9°이고, (C4H8Ag2N2O4)n○n(H2O1)의 분자식을 가지며, 하기 화학식 4를 단위구조로 하는 루러타입(ruler-type)인 금속-유기 복합 결정체.

[화학식 4]



청구항 11

제1항에 있어서,

상기 전이금속 이온은 은이고, 상기 유기 리간드는 글리신이며, 결정 성장 방향은 [001]이고, 공간군(space group)은 pbca이며, 격자치수는 a=13.78Å, b=12.83Å, c=14.35Å, α=β=γ=90°이고, C4H8Ag3N3O7CH4O1의 분자식을 가지며, 니들타입(needle-type)인 금속-유기 복합 결정체.

청구항 12

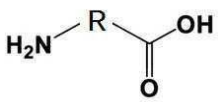
전이금속 이온을 포함하는 용액을 마련하는 단계;

하기 화학식 1로 표현되는 유기 리간드를 포함하는 용액을 마련하는 단계; 및

상기 전이금속 용액과 상기 유기 리간드 용액의 계면을 형성하여 결정을 성장시키는 단계;

를 포함하는 금속-유기 복합 결정체의 제조방법.

[화학식 1]



상기 식에서,

R은 C1 내지 C3의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 전이금속 이온을 포함하는 용액은 수용액이고, 상기 유기 리간드를 포함하는 용액은 유기 용액으로 마련하는 금속-유기 복합 결정체의 제조방법.

청구항 14

제12항에 있어서,

상기 전이금속 이온을 포함하는 용액은 수용액이고, 상기 유기 리간드를 포함하는 용액은 유기 용매와 물의 혼합물을 용매로 하여 마련하는 금속-유기 복합 결정체의 제조방법.

청구항 15

제12항에 있어서,

상기 전이금속 이온을 포함하는 용액과 상기 유기 리간드를 포함하는 용액은 서로 밀도 차이를 가지도록 마련되는 금속-유기 복합 결정체의 제조방법.

청구항 16

제12항에 있어서,

상기 유기 리간드를 포함하는 용액을 마련하는 단계에서 환원제를 첨가하는 금속-유기 복합 결정체의 제조방법.

청구항 17

제12항에 있어서,

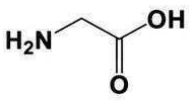
상기 전이금속 이온을 포함하는 용액은 물에 상기 전이금속을 포함하는 금속염을 첨가하여 마련되는 금속-유기 복합 결정체의 제조방법.

청구항 18

제12항에 있어서,

상기 유기 리간드는 하기 화학식 2로 표현되는 글리신인 금속-유기 복합 결정체의 제조방법.

[화학식 2]



명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 금속-유기 복합결정체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 우수한 특성을 가지는 금속-유기 복합결정체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 금속-유기 골격체(metal-organic framework, 이하 'MOF'라 함)는 금속염과 유기 리간드로 구성된 일종의 배위 중합체 화합물로서, 선형인 1차, 판상 구조인 2차, 복잡한 3차원적 구조에 이르기까지 다양한 배위 구조를 형성한다. 이러한 금속-유기 골격체가 영구적 다공성을 가지는 경우, 분자 흡착 및 분리 공정, 광전자학 등과 같은 다양한 분야에서 잠재적인 응용 가능성을 갖기 때문에 광범위하게 연구되고 있다.

[0003] 최근에는 작은 유기 분자와 금속 이온의 자기 조립(self assembly)을 통한 나노 구조의 형성방법은 조

성, 크기 및 모양 등을 조절하여 물리적 및 화학적 특성이 부여된 구(spheres), 튜브(tubes), 로드(rods), 파이버(fibers) 및 결정 입자(crystalline particles) 같은 단결정 구조를 제작하기 위한 매력적인 전략이 되고 있다.

[0004] 수소저장장치, 유기태양전지, 유기박막트랜지스터와 같은 새로운 디바이스의 개발은 단결정의 성장 능력에 의존하고 있다. 특히, 물리적 및 화학적 특성이 조절되는 다양한 형태의 단결정은 촉매, 전자 장치, 센서링, 의학 진단, 데이터 저장, 약물 치료 등의 넓은 범위에 적용될 수 있는 잠재력을 가지고 있다.

[0005] 최근에 전통적인 배위 화학은 나노 스케일의 결정 구조를 만들기 위한 새로운 합성법에 투자하고 있는 연구자들의 거대한 관심을 끌고 있는데, 몇몇 연구는 금속 이온과 유기 리간드 사이의 배위 결합 복합체의 결정화에 대한 효율적인 접근법을 증명해 왔다. 마틴 그룹은 금속-유기 나노 튜브의 합성을 개발하였고(Journal of the American Chemical society 126 (2004) 5674 참조), 로(Loh) 그룹은 배위 폴리머-겔과 나노 파이버를 마련하는 것을 설명했다(Journal of the American Chemical society 131 (2009) 1689 참조). 나노 파이버는 연장된 높은 결정성 1-D 구조를 따라 형광 공명에너지 전달을 향상시키기 때문에 효과적인 집광소재로서 활용가치가 높다.

[0006] 그 밖에 고품질의 배위 결정 나노 구조물의 제작에 대한 새로운 합성 방법이 다양하게 연구되고 있다.

발명의 내용

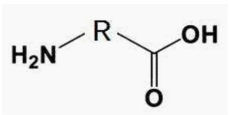
해결하려는 과제

[0007] 본 발명에 따른 일 실시형태의 목적은 우수한 특정을 가지는 금속-유기 복합결정체 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시형태는 하기 화학식 1로 표현되는 유기 리간드의 카르복실기(-COOH-)와 이온 결합되고, 아미노기(-NH2)와 배위 결합되는 전이금속 이온을 단위 결정으로 하는 금속-유기 복합 결정체를 제공한다.

[0009] [화학식 1]

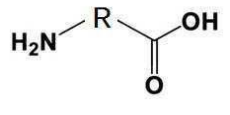
[0010] 

[0011] 상기 식에서,

[0012] R은 C1 내지 C3의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[0013] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 금속-유기 복합결정체는 전이금속 이온을 포함하는 용액과 하기 화학식 1로 표현되는 유기 리간드를 포함하는 용액의 계면에서 성장될 수 있다.

[0014] [화학식 1]

[0015] 

[0016] 상기 식에서,

[0017] R은 C1 내지 C3의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[0018] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 이온을 포함하는 용액은 수용액이고, 상기 유기 리간드를 포함하는 용액은 유기 용액일 수 있다.

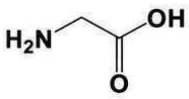
[0019] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 이온을 포함하는 용액은 수용액이고, 상기 유기 리간드를 포함하는 용액은 유기 용매와 물의 혼합물을 용매로 할 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 이온을 포함하는 용액과 상기 유기 리간드를 포함하는 용액은 밀도 차이에 의하여 계면을 형성할 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 이온은 Cu2+,Ag+,Ni2+및 Fe2+로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 리간드는 하기 화학식 2로 표현되는 글리신일 수 있다.

[0023] [화학식 2]

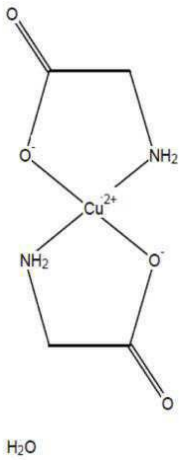
[0024] 

[0025]

[0026] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 금속-유기 복합 결정체는 마이크로 와이어(microwires), 마이크로 튜블라(microtubular), 루러-타입(ruler-type) 또는 니들-타입(needle-type)일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 이온은 구리이고, 상기 유기 리간드는 글리신이며, 결정 성장 방향은 [100]이고, 공간군(space group)은 P212121이며, 격차치수(lattice dimensions)는 a=10.78Å, b=5.21Å, c=13.47Å, α=β=γ=90°이고, C4H8Cu1N2O4H2O1의 분자식을 가지며, 하기 화학식 3을 단위구조로 할 수 있다.

[0028] [화학식 3]

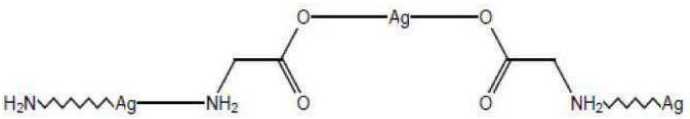
[0029] 

[0030]

[0031] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 이온은 은이고, 상기 유기 리간드는 글리신이며, 결정 성장방향은 [010]이고, 공간군(space group)은 P21/n이며, 격자치수는 a=8.91Å, b=6.40Å, c=15.36Å, α=β=90°와 γ=97.9°이고, (C4H8Ag2N2O4)n○nH2O1)의 분자식을 가지며, 하기 화학식 4를 단위구조로 하며, 루러타입(ruler-type)일 수 있다.

[0032]

[0033] [화학식 4]



[0034] H_2O

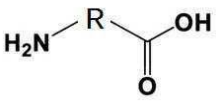
[0035]

[0036] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 이온은 은이고, 상기 유기 리간드는 글리신이며, 결정 성장 방향은 [001]이고, 공간군(space group)은 pbca이며, 격자치수는 a=13.78Å, b=12.83Å, c=14.35Å, α=β=γ=90°이고, C4H8Ag3N3O7CH4O1의 분자식을 가지며, 니들타입(needle-type)일 수 있다.

[0037] 본 발명의 다른 실시형태로, 전이금속 이온을 포함하는 용액을 마련하는 단계; 하기 화학식 1로 표현되는 유기 리간드를 포함하는 용액을 마련하는 단계; 및 상기 전이금속 용액과 상기 유기 리간드 용액의 계면을 형성하여 결정을 성장시키는 단계;를 포함하는 금속-유기 복합 결정체의 제조방법을 제공한다.

[0038]

[0039] [화학식 1]



[0040]

[0041] 상기 식에서,

[0042] R은 C1 내지 C3의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[0043] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 이온을 포함하는 용액은 수용액이고, 상기 유기 리간드를 포함하는 용액은 유기 용액으로 마련할 수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 이온을 포함하는 용액은 수용액이고, 상기 유기 리간드를 포함하는 용액은 유기 용매와 물의 혼합물을 용매로 하여 마련할 수 있다.

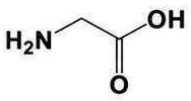
[0045] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 이온을 포함하는 용액과 상기 유기 리간드를 포함하는 용액은 서로 밀도 차이를 가지도록 마련될 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 리간드를 포함하는 용액을 마련하는 단계에서 환원제를 첨가할 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 이온을 포함하는 용액은 물에 상기 전이금속을 포함하는 금속염을 첨가하여 마련될 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 리간드는 하기 화학식 2로 표현되는 글리신인 금속-유기 복합 결정체의 제조방법.

[0049] [화학식 2]



[0050]

발명의 효과

[0051] 본 발명의 일 실시형태에 따른 결정화 방법은 두 용액의 계면에서 결 정을 성장시키는 것으로, 두 용액을 혼합하여 결정을 형성하는 경우보다 길이와 너비 면에서 더 크며, 균일한 특성을 나타낼 수 있다.

[0052] 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속-유기 복합 결정체는 전이금속 이온을 포함하는 용액과 유기 리간드를 포함하는 용액의 계면에서 형성될 수 있다. 상기 금속-유기 복합 결정체는 모양, 지름 분포 등이 균일한 고품질을 나타낼 수 있고, 전자 부품, 광학 및 바이오 관련 분야 등 다양한 분야에서 사용될 수 있다.

[0053] 본 발명의 일 실시형태에 따라, 금속-유기 복합 결정체가 마이크로 튜블라(microtubular) 구조를 형성하는 각각의 결정에는 홀이 존재할 수 있다. 보다 구체적으로, 10㎛ 이내의 작은 너비를 가지는 Cu(II)-글리신 결정 복합체에 서는 홀의 구조가 자주 관찰되지 않으나, 10㎛ 이상의 너비를 가지는 마이크로 튜블라 구조는 대부분의 결정 단면에서 홀이 관찰된다. 이러한 홀의 존재로 인하여 Cu(II)-글리신 결정 복합체는 수소 저장 또는 물질 수송 분야에 사용될 수 있다.

[0054] 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속-유기 복합 결정체의 제조방법은 전이금속 용액 및 유기 리간드 용액의 농도에 영향을 받지 않을 뿐만 아니라, 온도 및 습도 등의 합성 조건에 영향을 받지 않는다. 이는 복합 결정의 형성이 용액 계면에서 금속 이온과 탈양성자화된 유기 리간드의 배위 화학의 특성에 영향을 받기 때문이다.

도면의 간단한 설명

[0055] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속-유기 복합 결정체의 형성 과정을 나타내는 개략적인 개념도이다 .

도 2는 본 발명의 일 실시형태에 따른 Cu(II)-글리신 복합 결정체의 3차원 구조를 나타낸다.

도 3는 본 발명의 일 실시형태에 따른 Ag(I))-글리신 복합 결정체의 3차원 구조를 나타낸다.

도 5는 본 발명에 따른 실시예 1의 과정을 개략적으로 나타내는 사진이다.

도 6은 본 발명에 따른 실시예 1의 반응 과정을 시간의 흐름에 따라 나타내는 사진이다.

도 7는 본 발명에 따른 실시예 2의 과정을 개략적으로 나타내는 사진이다.

도 8은 본 발명에 따른 실시예 2의 반응 과정을 시간의 흐름에 따라 나타내는 사진이다.

도 9는 본 발명에 따른 실시예 1에서 형성된 Cu(II)-글리신 복합 결정체의 이미지로써, 도 9의 (a) 및 도 9의 (b)는 POM(polarized Optical microscopy) 이미지이고, 도 9의 (c)는 SEM 이미지이다.

도 10는 본 발명에 따른 실시예 1에서 형성된 Cu(II)-글리신 복합 결정체를 단결정 XRD로 측정한 결정 구조도이다.

도 11은 본 발명에 따른 실시예 1에서 형성된 Cu(II)-글리신 복합 결정체의 SEM 이미지이다.

도 12는 본 발명에 따른 실시예 2에서 형성된 Ag(I)-글리신 복합 결정체의 이미지로써, 도 12의 (a)는 POM 이미지이고, 도 12의 (b)는 SEM 이미지이다.

도 13은 루러 타입(ruler-type)의 Ag(I)-글리신 복합 결정을 단결정 XRD로 측정한 결정 구조도이다.

도 14는 니들타입(needle-type)의 Ag(I)-글리신 복합 결정의 SE M의 이미지이다.

도 15는 니들타입(needle-type)의 Ag(I)-글리신 복합 결정을 단결정 XRD로 측정한 결정 구조도이다.

도 16는 본 발명에 따른 실시예 1과 실시예 2에서 합성한 금속-유기 복합 결정체의 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

도 17은 본 발명에 따른 실시예 1에서 합성된 Cu(II)-글리신 복합 결 정체의 자외-가시선 분광기(UV-visible spectra spectrometer)로 측정한 그래프이다.

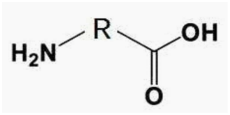
도 18은 본 발명에 따른 실시예 2에서 합성된 Ag(I)-글리신 복합 결정체의 자외-가시선 분광기(UV-visible spectra spectr ometer)로 측정한 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0056] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 하기 화학식 1로 표현되는 유기 리간드의 카르복실기(-COOH-)와 이온 결합되고, 아미노기(-NH2)와 배위 결합되는 전이금속 이온을 단위 결정으로 하는 금속-유기 복합 결정체를

제공한다.

[0057] [화학식 1]

[0058] 

[0059] 상기 식에서,

[0060] R은 C1 내지 C3의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

[0061] 상기 금속-유기 복합 결정체는 전이금속 이온을 포함하는 용액과 유기 리간드를 포함하는 용액의 계면에서 형성될 수 있다. 상기 금속-유기 복합 결정체는 모양, 지름 분포 등이 균일한 고품질을 나타낼 수 있고, 전자 부품, 광학 및 바이오 관련 분야 등 다양한 분야에서 사용될 수 있다.

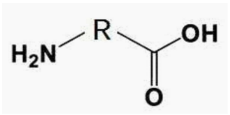
[0062] 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속-유기 복합 결정체는 마이크로 와이어(microwires), 마이크로 튜블라(microtubular), 루러타입(ruler-type), 니들타입(needle-type)의 형태를 가질 수 있다.

[0063] 또한, 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속-유기 복합 결정체가 일정 너비 이상으로 합성되는 경우 구조 내에 홀을 가질 수 있다. 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 10㎛ 이상의 너비를 가지는 마이크로 튜블라 구조의 경우 홀이 관찰되고, 이러한 구조적인 특성으로 인하여 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속-유기 복합 결정체는 수소 저장 또는 물질 수송 분야에 사용될 수 있다.

[0064] 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속-유기 복합 결정체는 금속-유기 복합 결정은 일반적인 배위화학 접근법으로 합성되나, 두 용액의 계면에서 성장될 수 있고, 일 방향으로 조밀화된 조직을 가지면서 성장될 수 있다.

[0065] 보다 구체적으로, 상기 금속-유기 복합 결정체는 전이금속 이온을 포함하는 용액과 하기 화학식 1로 표현되는 유기 리간드를 포함하는 용액의 계면에서 성장할 수 있다.

[0066] [화학식 1]

[0067] 

[0068] 상기 식에서,

[0069] R은 C1 내지 C3의 선형 또는 분지형 알킬기이다.

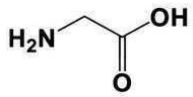
[0070] 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 두 용액의 계면을 형성하는 방법은 특별히 제한되지 않는다. 이에 제한되는 것은 아니나, 예를 들면, 물을 용매로 하며, 전이금속 이온을 포함하는 전이금속 용액과 상기 유기 리간드가 용해된 유기 용매를 사용하여 두 용액 간에 계면을 형성할 수 있다. 상기 유기 용매는 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 메탄올 등을 사용할 수 있다. 또한, 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 유기 리간드를 포함하는 용액은 유기 용매와 물의 혼합물을 용매로 할 수 있다.

[0071] 또한, 본 발명의 일 실시형태에 따르면, 상기 전이금속 이온을 포함하는 용액과 상기 유기 리간드를 포함하는 용액은 밀도차이에 의하여 계면을 형성할 수 있다.

[0072] 상기 전이금속 이온은 특별히 제한되지 않으나, 예를 들면, Cu2+, Ag+, Ni2+ 또는 Fe2+ 등 일 수 있다. 상기 전이금속 용액은 금속염을 용매에 첨가하여 전이금속 용액을 만들 수 있다.

[0073] 상기 유기 리간드는 이에 제한되는 것은 아니나, 하기 화학식 2로 표현되는 글리신일 수 있다.

[0074] [화학식 2]

[0075] 

[0076]

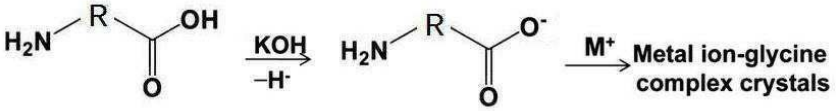
[0077] 상기 유기 리간드는 용매에서 탈양자화(deprotonated)될 수 있다. 이를 위하여 환원제가 상기 유기 리간드를 포함하는 용매가 첨가될 수 있다. 상기 환원제는 이에 제한되는 것은 아니나, KOH, NaOH 등을 사용할 수 있다.

[0078] 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 전이 금속 용액과 유기 리간드 용액의 농도는 금속-유기 복합 결정체의 형성에 영향을 주지 않는다. 이에 제한되는 것은 아니나, 상기 용액의 농도는 0.1 내지 10 mmol일 수 있다.

[0079] 또한, 상기 전이 금속 용액과 유기 리간드 용액의 혼합 비율을 특별히 제한되지 않으며, 예를 들면 전이 금속 용액과 유기 리간드 용액의 혼합 비율은 1: 0.8 내지 1.5일 수 있다.

[0080] 상기 전이금속 용액과 유기 리간드 용액을 혼합하면, 유기 리간드의 카르복실레이트 형태와 금속 이온은 용액 계면에 의해 분리된다. 유기 리간드 용액는 탈양성자화(deprotonated)된 유기 리간드를 포함하고, 전이금속 용액에는 금속 이온을 포함한다. 금속-유기 복합 결정은 계면에서 결정화를 시작하고, 확산 방향으로 결정성장이 진행될 수 있다. 이러한 반응은 하기 반응식 1로 나타낼 수 있다.

[0081] [반응식 1]

[0082] 

[0083] 도 1은 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속-유기 복합 결정체의 형성 과정을 나타내는 개략적인 개념도이다.

[0084] 도 1에 도시된 바와 같이, 시간이 지남에 따라 용액 계면의 수직 방향으로 점차적으로 결정성장이 진행될 수 있다.

[0085] 결정은 탈양자화된 글리신을 포함하는 유기상(organic phase)쪽으로 주로 성장할 수 있다. 이는 이온의 크기와 질량에 의해 나타나는 운동성으로 설명될 수 있는데, 크기가 작고 질량이 큰 금속 이온은 두 용액의 계면에서 결정화된 영역을 통과하여 쉽게 확산 될 수 있는 반면에, 글리신 이온은 크기가 더 커서 천천히 확산된

다. 결과적으로, 금속 이온은 유기 용액에서 탈양자화된 글리신과 반응하여 결정 복합체를 형성할 수 있다.

[0086] 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속- 유기 복합 결정은 COO_…금속의 이온결합과 N…금속의 배위 결합에 의해 안정화될 수 있다.

[0087] 상술한 바와 같이, 본 발명의 일 실시형태에 따른 결정화 방법은 두 용액의 농도에 영향을 받지 않을 뿐만 아니라, 온도 및 습도 등의 합성 조건에 영향받지 않는다. 이는 복합 결정의 형성이 용액 계면에서 금속 이온과 탈양성자화된 유기 리간드의 배위 화학의 특성에 영향을 받기 때문이다.

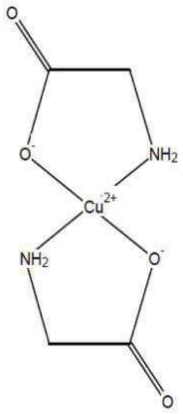
[0088] 본 발명의 일 실시형태에 따른 결정화 방법은 두 용액의 계면에서 결정을 성장시키는 것으로, 두 용액을 혼합하여 복합 결정을 형성하는 경우보다 길이와 너비 면에서 더 크며, 균일한 특성을 나타낼 수 있다.

[0089] 본 발명의 일 실시형 태에 따른 금속-유기 복합 결정체의 구체적인 예로 Cu(II)-글리신 복합 결정체를 들 수 있다.

[0090] 복합 결정의 결정구조는 단결정 XRD(X-ray diffraction)와 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 분석될 수 있고, 이에 의해 결정을 특정하고자 한다.

[0091] 본 발명의 일 실시형태에 따른 Cu(II)-글리신 복합 결정체는 성장 방향이 [100]이고, 결정은 공간군(space group)은 P212121이며, 격차치수(lattice dimensions)는 a=10.78Å , b=5.21Å, c=13.47Å, α=β=γ=90°일 수 있고(표 1 참조), C4H8Cu1N2O4H2O1의 분자식을 가지며, 하기 화학식 3을 단위 구조로 할 수 있다. 도 2는 단결정 XRD로 분석한 Cu(II)-글리신 복합 결정체의 3차원 구조를 나타낸다.

[0092] [화학식 3]



[0093] H_2O

[0094] [표 1]

[0095]

Cu(II)-glycine complex crystal			
Formula	$C_4H_8Cu_1N_2O_4H_2O_1$		
Compound name	Cis-bis(Glycinato-N,O)-copper(II) monohydrate		
Space group	P212121	**Space group No.**	19
Lattice parameter (Å)	a =10.780, b = 5.208, c = 13.470 α = β = γ = 90°	**Density (g/cm³)**	2.017

[0096] 상기 Cu(II)-글리신 복합 결정체 는 단면이 직사각형이고, 너비는 수십 마이크로미터인 직선의 마이크

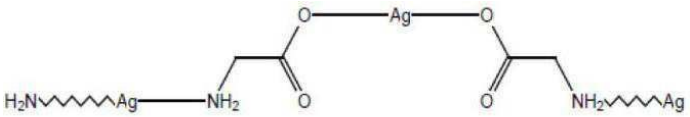
로 와이어(microwires)형태를 가질 수 있다.

[0097] 또한, 10㎛ 이내의 작은 너비를 가지는 마이크로 튜블라 구조일 수 있고, 10㎛ 이상의 너비를 가지는 경우에는 결정 단면에서 형성된 홀을 가질 수 있다.

[0098] 또한, 본 발명의 일 실시형태에 따른 금속 -유기 복합 결정체의 구체적인 예로 Ag(I)-글리신 복합체체를 들 수 있다. 본 발명의 일 실시형태에 따르면 상기 Ag(I)-글리신 복합 결정체는 루러타입(ruler-type)과 니들타입(needle-type)의 두 가지 모양을 가질 수 있다.

[0099] 상기 루러타입(ruler-type)의 Ag(I)-글리신 복합 결정체는 결정성장방향이 [010]이고, 공간군 (space group)은 P21/n이며, 격자치수는 a=8.91Å, b=6.40Å, c=15.36Å, α=β=90°와 γ=97.9°이고, (C4H8Ag2N2O4)n○n(H2O1)의 분자식을 가지며(표 2참조), 하기 화학식 4를 단위구조로 할 수 있다. 도 3는 단결정 XRD로 분석한 루러타입(ruler-type)의 Ag(I))-글리신 복합 결정체의 3차원 구조를 나타낸다.

[0100] [화학식 4]



[0101] H_2O

[0102] [표 2]

Ag(I)-glycine complex crystal (ruler-type)			
Formula	$(C_4H_8Ag_2N_2O_4)_n \cdot n(H_2O_1)$		
Compound name	Catena-(bis(μ_2-glycinato)-di-silver(I) monohydrate)		
Space group	P21/n	**Space group No.**	14
Lattice parameter (Å)	a =8.905, b = 6.404, c = 15.355 α = γ = 90°, β = 97.86°	**Density (g/cm³)**	2.924

[0103]

[0104] 상기 루러타입(ruler-type)의 Ag(I)-글리신 복합 결정의 구조는 Cu(II)-글리신 복합 결정체의 구조와 비슷하게, 두 개의 글리신 이온과 결합된 은 이온을 포함하는 결정의 단위 분자의 구조는 강한 COO-…Ag(I)의 이온 결합과 N…Ag(I)의 배위 결합을 포함할 수 있다.

[0105] 니들타입(needle-type)의 Ag(I)-글리신 복합 결정은 결정 성장 방향이 [001]이고, 공간군(space group)은 p bca이며, 격자치수는 a=13.78Å, b=12.83Å, c=14.35Å, α=β=γ=90°이고, C4H8 Ag3N3O7CH4O1의 분자식을 가질 수 있다(표 3 참조). 도 4는 단결정 XRD로 분석한 니들타입(needle-type)의 Ag(I)-글리신 복합 결정체의 3차원 구조를 나타낸다.

[0106] [표 3]

Ag(I)-glycine complex crystal (needle-type)			
Formula	$C_4H_8Ag_3N_3O_7CH_4O_1$		
Space group	pbca	Space group No.	
Lattice parameter (Å)	a =13.775, b = 12.829, c = 14.349 α = β = γ = 90°	Density (g/cm³)	2.964

[0107]

[0108] 상기 니들타입(needle-type)의 Ag(I)-글리신 복합 결정체 내의 단위 분자는 루러 타입 결정에서 관찰되는 단위 셀과 같이, 강한 COO_…Ag(I) 이온 결합과 강한 N…Ag(I) 배위 결합을 통한 이온 두 개의 글리신 이온과 결합된 하나의 Ag 이온을 포함할 수 있다.

[0109] 또한, 상기 니들타입(needle-type)의 Ag(I)-글리신 복합 결정체는 루러타입(ruler-type) 결정에는 없는 NO3_ 을 포함할 수 있다.

[0110] 즉, 탈양성자화된 글리신을 포함하는 배위 결정내의 NO3_의 유무로 Ag(I)-글리신 복합 결정체가 루러타입(ruler-type)으로 형성되었는지 니들타입(needle-type)으로 형성되었는지 확인할 수 있다.

[0111] 이하, 본 발명의 일 실시형태에 따라 실시 예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하나, 이들이 본 발명의 범위를 제한하는 것은 아니다.

[0112] [실시예]

[0113] 1. 계면 결정화에 의한 배위 화합물의 합성

[0114] 실시예 1

[0115] 2.0 mmol의 Cu(NO3)2○2.5H2O를 4 mL의 탈이온수에 용해하여 전이금속 용액을 마련하였다. 이와 별도로, 메탄올(methanol)/물의 혼합용매(10mL/2mL)에 2 mmol의 글리신 용액을 마련하였다. 상기 글리신 용액에 2 mmol의 KOH를 첨가하여 글리신을 탈양성자화(deprotonated)하였다. 상기 전이금속 용액의 밀도는 1.084g/㎖였고, 상기 글리신 용액의 밀도는 0.877g/㎖였다.

[0116] 두 층 사이에 계면을 형성하도록 글리신 용액을 조심스럽게 전이금속 용액에 따랐다. 몇 초 후에, 금속-글리신 복합 결정이 두 용액의 계면 영역에서 성장하기 시작하였다.

[0117] 도 5는 실시예 1의 과정을 개략적으로 나타내는 사진이고, 도 6은 시간의 흐름에 따른 실시예 1의 반응 과정을 나타내는 사진이다. 도 6을 참조하면, 글리신 용액과 금속염 용액의 계면에 결정층(crystal layer)이 형성된 것을 확인할 수 있다.

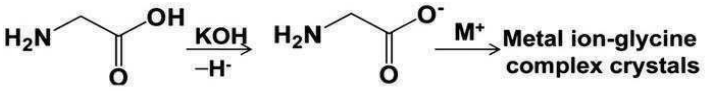
[0118] 실시예 2

[0119] 2.0 mmol의 AgNO3를 4 mL의 탈이온수에 용해하여 전이금속 용액을 마련하였다. 이와 별도로, 메탄올(methanol)/물의 혼합용매(10mL/2mL)에 2 mmol의 글리신 용액을 마련하였다. 상기 글리신 용액에 2 mmol의 KOH를 첨가하여 글리신을 탈양성자화(deprotonated)하였다. 상기 전이금속 용액의 밀도는 1.087g/㎖였고, 상기 글리신 용액의 밀도는 0.877g/㎖였다.

[0120] 두 층 사이에 계면을 형성하도록 글리신 용액을 조심스럽게 전이금속 용액에 따랐다. 몇 초 후에, 금속-글리신 복합 결정이 두 용액의 계면 영역에서 성장하기 시작하였다. 도 7는 실시예 2의 과정을 개략적으로 나타내는 사진이고, 도 8은 시간의 흐름에 따른 실시예 2의 반응 과정을 나타내는 사진이다. 도 8을 참조하면, 글리신 용액과 금속염 용액의 계면에 결정층(crystal layer)이 형성된 것을 확인할 수 있다.

[0121] 상기 실시예 1 및 실시예 2의 계면 배위 복합체 합성과 결정화 접근은 메탄올/물의 혼합물에 용해된 글리신과 물에 있는 금속염(Cu(NO3)2○2.5H2O 또는 AgNO3)과 관계있다. 두 용액 사이에 계면이 형성되면, 금속-글리신 복합 결정은 수용액과 유기 계면에서 성장을 시작하고, 이의 반응은 하기 화학식 5로 표현될 수 있다.

[0122] [반응식 2]

[0123] 

[0124] 2. 결정의 특성 분석

[0125] 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 합성된 금속-유기 복합 결정 구조는 단결정 XRD에 의해 분석되었다. 복합 결정 3D 구조는 Mercury (Cambridge Crystallographic Data Center, Cambridge, United Kingdom, version 2.4)와 crystallographic parameters obtained from the Cambridge Structural Database (Cambridge Crystallographic Data Center, Cambridge, United Kingdom)를 사용하여 만들었다.

[0126] 결정 구조의 형태(morphologies)는 SEM(5 kV, Hitachi 3500 SEM, Hitachi Ltd., Japan)에 의해 특정될 수 있고, 금속-유기 복합 결정의 FT-IR은 ATR 모드(mode)에서 시스템 2000 FT-IR를 사용하여 결정 구조에 있는 작용기를 확인하기 위해 수행하였다.

[0127] 3. 분석결과

[0128] 실시예 1

[0129] 도 9는 상기 실시예 1에서 형성된 Cu(II)-글리신 복합 결정체의 이미지로써, (a) 및 (b)는 POM(polarized Optical microscopy) 이미지이고, 도 9의 (c)는 SEM 이미지이다. 도 9의 (b) 및 (c)를 참조하면, Cu(II)-글리신 복합 결정체는 니들모양(needle-shaped)이고, Cu(II)의 존재로 인하여 파란색이며, 모양이 균일하고, 10-20㎛의 너비를 가짐을 확인할 수 있다.

[0130] 도 10는 상기 실시예 1에서 형성된 Cu(II)-글리신 복합 결정체를 단결정 XRD로 측정한 결정 구조도로써, 각각 c-축(왼쪽)과 a-축(오른쪽)을 따른 결정 구조도이다.

[0131] 도 10를 참조하면, 상기 결정은 성장 방향이 [100]이였다. 또한, Cu(II)-글리신 복합 결정체는 공간군(space group)은 P212121이며, 격차치수(lattice dimensions)는 a=10.78Å, b=5.21Å, c=13.47Å, α=β=γ=90°이다.

[0132] 도 11은 상기 실시예 1에서 형성된 Cu(II)-글리신 복합 결정체의 SEM 이미지이다. 도 11을 참조하면, Cu(II)-글리신 복합 결정체는 단면이 직사각형이고, 너비는 수십 마이크로미터인 직선의 마이크로 와이어(microwires)형태를 주로 가진다.

[0133] 마이크로 튜블라(microtubular) 구조를 형성하는 각각의 결정에는 홀의 존재이다.

[0134] SEM의 분석에 따르면, 10㎛ 이내의 작은 너비를 가지는 Cu(II)-글리신 결정 복합체에서는 홀의 구조가 자주 관찰되지 않으나, 10㎛ 이상의 너비를 가지는 마이크로 튜블라 구조는 대부분의 결정 단면에서 홀이 관찰된다. 이러한 홀의 존재로 인하여 Cu(II)-글리신 결정 복합체는 수소 저장 또는 물질 수송 분야에 사용될 수 있다.

[0135] 도 16는 실시예 1과 실시예 2에서 합성한 금속-유기 복합 결정체의 FT-IR 스펙트럼을 나타내는 그래프이다.

[0136] FT-IR 스펙트럼은 4000cm-1 와 600cm-1 사이에서 Cu(II)-글리신 복합 결정체 내의 작용기의 성질 분석을 제공하고, FT-IR 스펙트럼에서 흡수 피크는 금속-유기 복합 결정체의 결합 구조를 간접적으로 나타낸다.

[0137] 도 16을 참조하면, 글리신 이온의 강한 비대칭 COO-의 신축과 강한 대칭 COO-의 신축은 각각 1600cm-1와 1350 cm-1에서 관찰되고, 3350cm-1와 3200cm-1의 피크는 글리신 이온의 강한 NH2의 신축운동(stretching motions)에서 기인하는 것으로 판단된다.

[0138] 실시예 2

[0139] 도 12는 상기 실시예 2에서 형성된 Ag(I)-글리신 복합 결정체의 이미지로써, 도 12(a)는 POM 이미지이고, 도 12(b)는 SEM 이미지이다. 도 12의 (a) 및 (b)를 참조하면, Ag(I)-글리신 복합 결정체가 단결정임을 보여주고, 결정 번들(bundles)은 용액 계면에서 결정 성장된 것 때문에 중심에 형성된 경계선을 갖는 것으로 나타난다.

[0140] 또한, Ag(I)-글리신 복합 결정체는 일반적으로 Cu(II)-글리신 복합 결정체보다 크고, Ag(I)-글리신 복합 결정체는 루러타입(ruler-type)과 니들타입(needle-type)의 두 가지 모양으로 형성됨을 확인할 수 있었다.

[0141] 도 13는 루러 타입(ruler-type)의 Ag(I)-글리신 복합 결정을 단결정 XRD로 측정한 결정 구조도로써, 각각 a-축(왼쪽)과 b-축(오른쪽)을 따른 결정 구조도이다. 복합 결정체의 길이는 수백에서 수 밀리미터의 범위에 있고, 너비와 높이 각각은 수십 마이크로미터에서 수 마이크로미터의 범위에 있다.

[0142] 또한, 상기 결정은 공간군(space group)은 P21/n이고, 격자치수는 a=8.91Å, b=6.40Å, c=15.36Å, α=β=90°와 γ=97.9°이다. 도 13의 SEM이미지를 참조하면, 결정 성장은 결정의 길이 축에 대응하는 [010] 방향을 따라서 진행되었음을 확인할 수 있다.

[0143] 도 14는 니들타입(needle-type)의 Ag(I)-글리신 복합 결정의 SEM의 이미지이다. 니들타입(needle-type)의 결정은 루러타입(ruler-type)의 복합 결정보다 길이 및 너비에서 훨씬 작다. 도 14를 참조하면, 니들타입(needle-type)의 결정은 단면적이 루러타입(ruler-type) 결정의 단면적보다 수십 범위에서 더 작은 너비/높이 비를 가지는 것을 확인할 수 있다. 니들타입(needle-type) 결정의 너비에 대한 길이의 비율은 약 수백의 범위에 있다.

[0144] 니들타입(needle-type)의 Ag(I)-글리신 복합 결정은 결정 성장은 [001]방향이고, 공간군(space group)은 pbca이며, 격자치수는 a=13.78Å, b=12.83Å, c=14.35Å, α=β=γ=90°이다. 도 15는 니들타입(needle-type)의 Ag(I)-글리신 복합 결정을 단결정 XRD로 측정한 결정 구조도로써, 각각 b-축(왼쪽)과 a-축(오른쪽)을 따른 결정 구조도이다.

[0145] 니들타입(needle-type)의 Ag(I)-글리신 복합 결정체 내의 단위 분자는 루러 타입 결정에서 관찰되는 단위 셀과 같이, 강한 COO_…Ag(I) 이온 결합과 강한 N…Ag(I) 배위 결합을 통한 이온 두 개의 글리신 이온과 결합된 하나의 Ag 이온을 포함한다. 그러나 단결정 XRD 분석에 의하면, 니들타입(needle-type) 결정에는 루러타입(ruler-type) 결정에는 없는 NO3_의 이온의 존재를 확인할 수 있다. 따라서, 탈양성자화된 글리신을 포함하는 배위 결정 내의 NO3_의 유무로 Ag(I)-글리신 복합 결정체가 루러타입(ruler-type)으로 형성되었는지 니들타입(needle-type)으로 형성되었는지 확인할 수 있다.

[0146]

[0147] 도 16을 참조하면, Ag(I)-글리신 복합 결정내의 작용기를 분석할 수 있다. 글리신 이온의 강한 비대칭 COO- 의 신축과 강한 대칭 COO-의 신축은 각각 1550cm_1 와 1350 cm_1에서 관찰된다. 비대칭적인 COO_ 신축은

Cu(II)-글리신 복합 결정체의 FT-IR 스펙트럼과 비교하여 더 낮은 파동수(wavenumbers)쪽으로 이동된다. 이러한 이동은 은과 구리의 정전력(electrostatic forces)의 크기 차이로 인한 결과로 판단된다. 3350cm_1 와 3200cm_1에서 관찰된 피크는 상기 Cu(II)-글리신 복합 결정 구조의 내용에서 논의한 바와 같이 글리신 이온의 NH2의 신축에서 기인한다.

[0148] 도 17 및 도 18은 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 합성된 Cu(II)-글리신 복합 결정체 및 Ag(I)-글리신 복합 결정체의 자외-가시선 분광기(UV-visible spectra spectrometer)로 측정한 그래프이다.

[0149] 도 17 및 도 18을 참조하면, 금속-유기 복합 결정의 배위 구조를 파악할 수 있다. 도 17 및 도 18을 참조하면, 200~1000 nm의 전체 범위에서 금속-유기 글리신 복합 결정체의 광학 투명도를 확인할 수 있었다.

[0150] 도 17을 참조하면, Cu(II)-글리신 복합 결정체의 경우에 구리 전이로 인한 피크가 650 nm 부근에서 강하게 관찰되었다. 650 nm 부근의 피크는 Cu(II)가 카르복실레이트와 하이드록사이드 리간드와 배위결합된 것을 나타낸다.

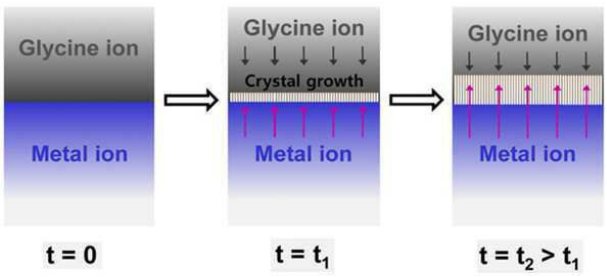
[0151] 도 18을 참조하면, Ag(I)-글리신 복합 결정체의 경우 450 nm 부근에서 관찰된 피크는 Ag(I)의 배위 구조에서 기인하는 것으로 평가될 수 있다.

[0152] 실시예 1에서 합성된 Cu(II)-글리신 복합 결정은 실온에서 수개월간 안정하였으나, 실시예 2에서 합성된 Ag(I)-글리신 복합 결정의 색깔은 흰색에서 어두운 회색으로 48시간 안에 변했다. 이는 결정 내의 Ag(I) 이온의 산화 때문인 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Ag(I)를 포함하는 복합 결정체는 2종류임을 제안하였고, 이는 바이오 관련 분야에 적용될 수 있을 것이다.

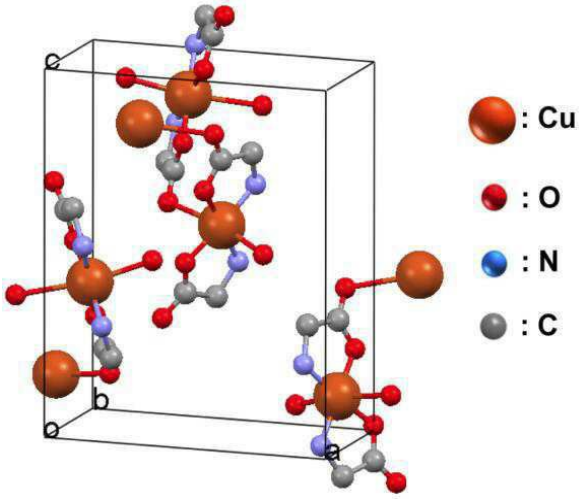
[0153] 본 발명은 상술한 실시 형태 및 첨부된 도면에 의해 한정되는 것이 아니며, 첨부된 청구범위에 의해 한정하고자 한다. 따라서 청구범위에 기재된 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 당 기술분야의 통상의 지식을 가진 자에 의해 다양한 형태의 치환, 변형 및 변경이 가능할 것이며, 이 또한 본 발명의 범위에 속한다고 할 것이다.

도면

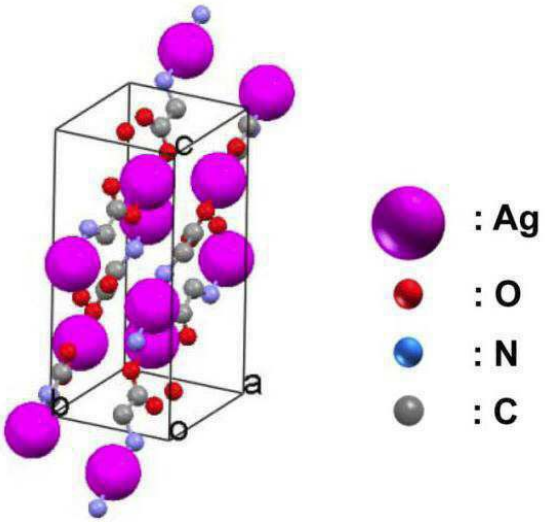
도면1



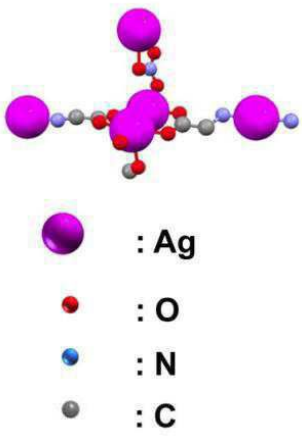
도면2



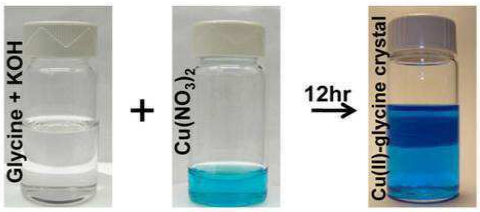
도면3



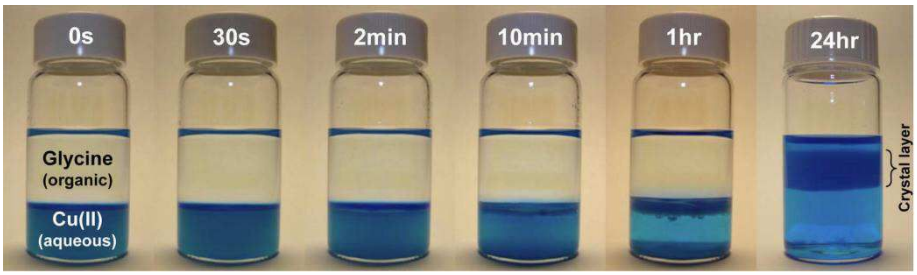
도면4



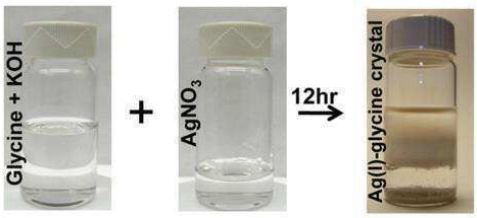
도면5



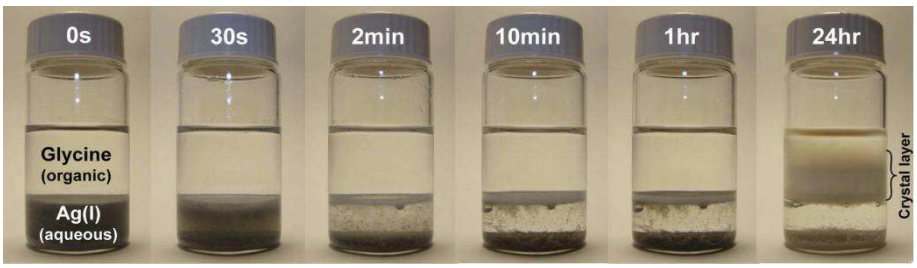
도면6



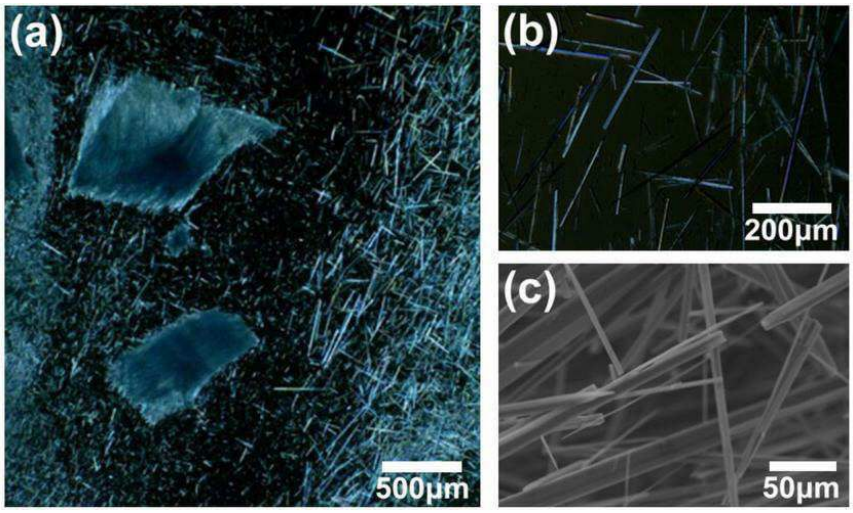
도면7



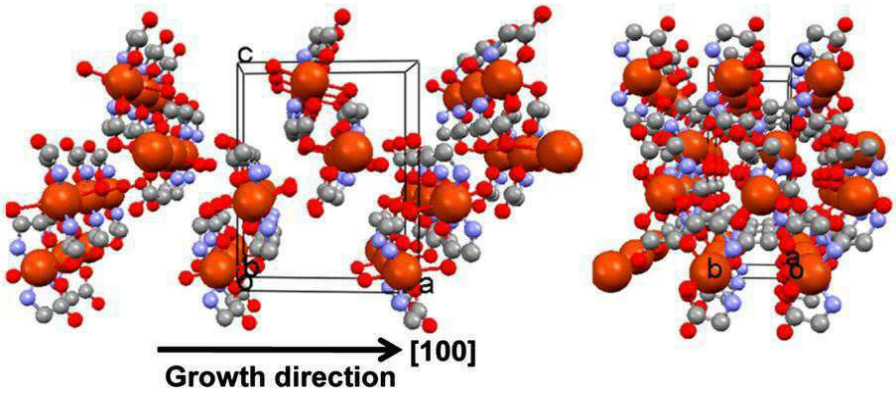
도면8



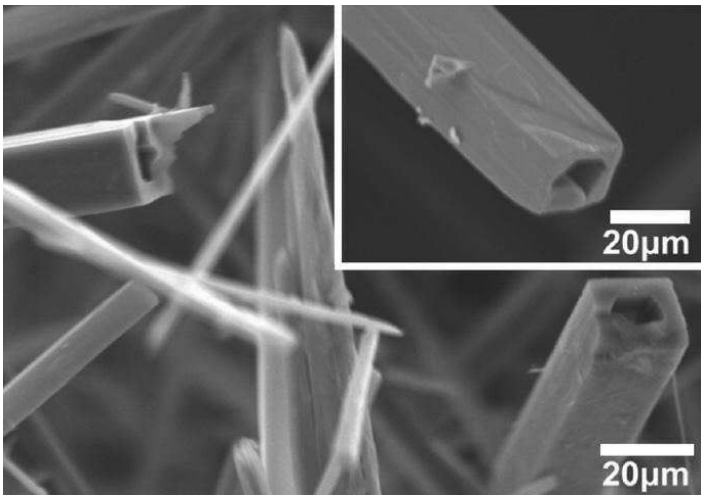
도면9



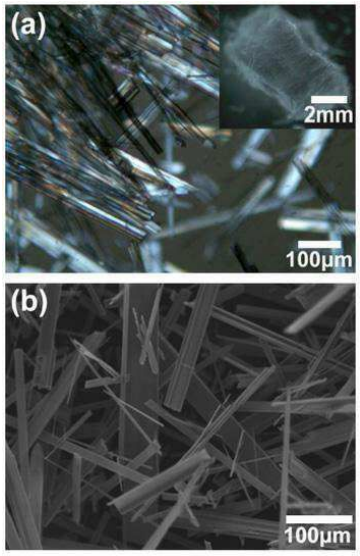
도면10



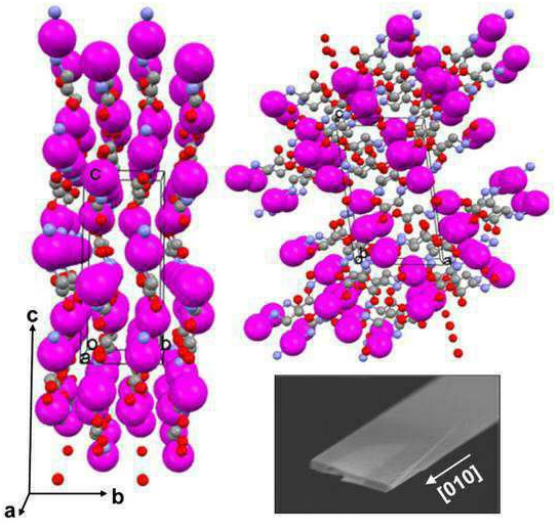
도면11



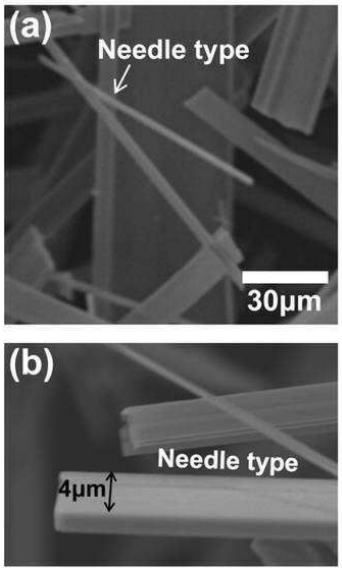
도면12



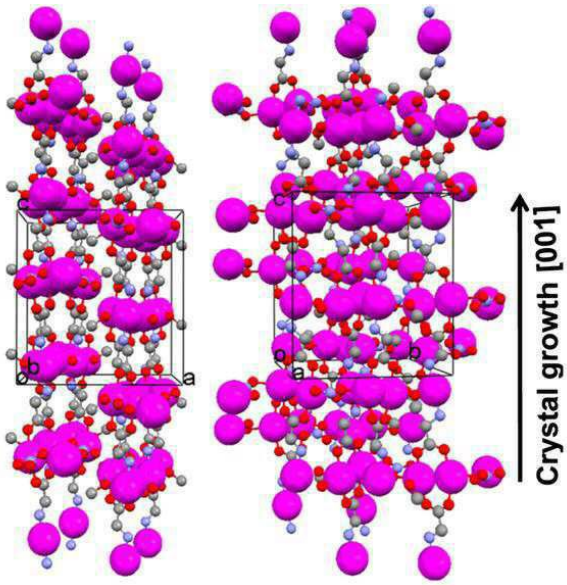
도면13



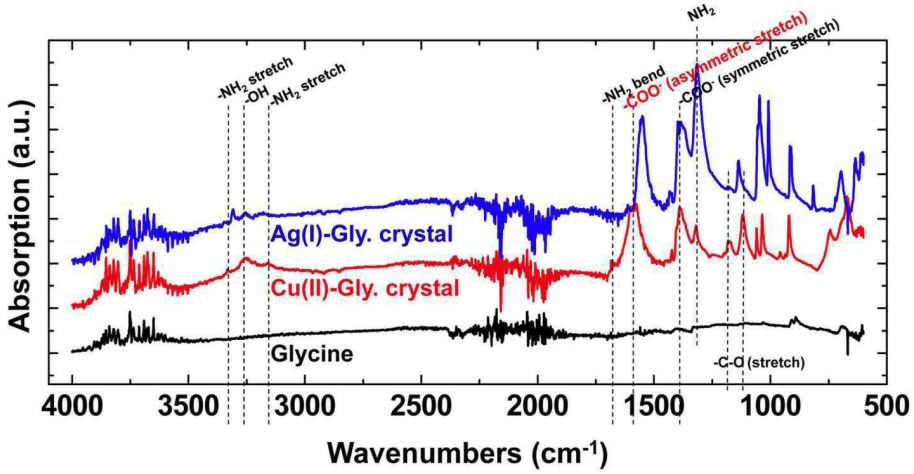
도면14



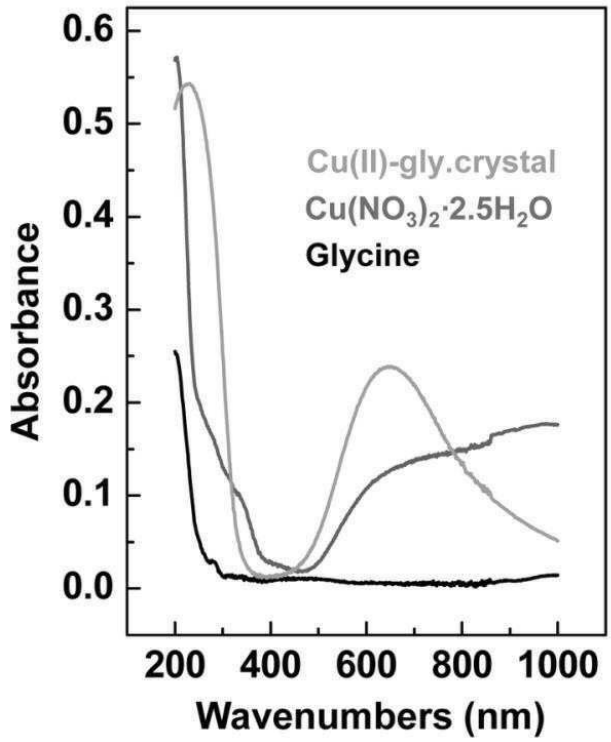
도면15



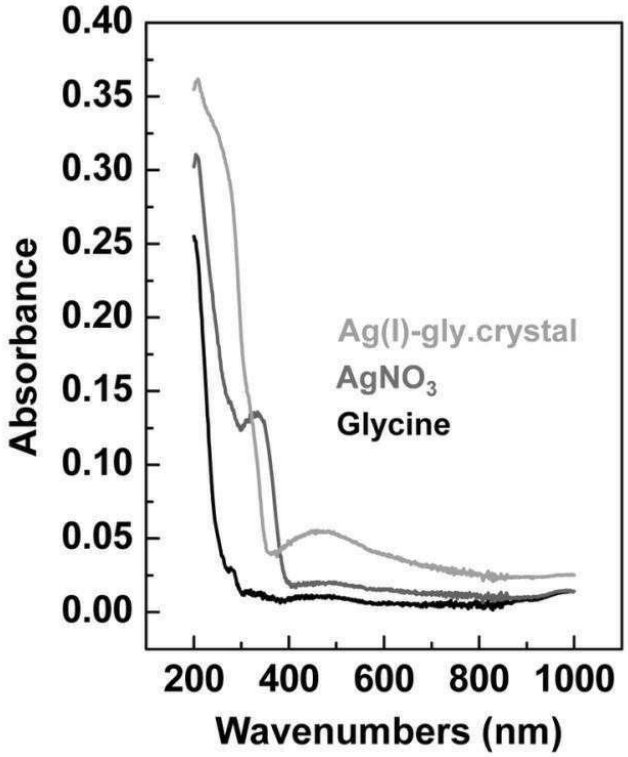
도면16


Absorption (a.u.)
Wavenumbers (cm-1)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
-NH2 stretch
-OH
-NH2 stretch
-NH2 bend
-COO- (asymmetric stretch)
NH2
-COO- (symmetric stretch)
Ag(I)-Gly. crystal
Cu(II)-Gly. crystal
Glycine
-C-C (stretch)

도면17


Absorbance
Wavenumbers (nm)
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
200
400
600
800
1000
Cu(II)-gly.crystal
Cu(NO3)2·2.5H2O
Glycine

도면18


0.40
0.35
0.30
0.25
0.20
0.15
0.10
0.05
0.00
Absorbance
200
400
600
800
1000
Wavenumbers (nm)
Ag(I)-gly.crystal
AgNO3
Glycine