



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0155000
(43) 공개일자 2022년11월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/00 (2006.01) C07D 487/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 7/00 (2013.01)
C07D 487/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2021-0062678
(22) 출원일자 2021년05월14일
심사청구일자 2021년05월14일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
최원영
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
김성훈
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(74) 대리인
특허법인 무한

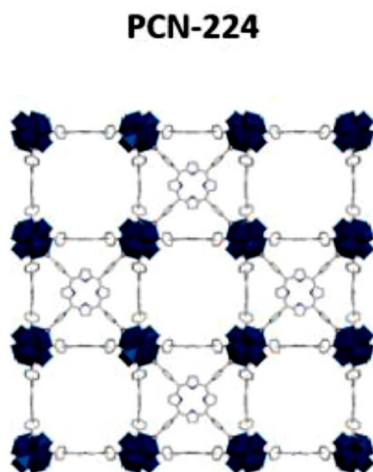
전체 청구항 수 : 총 16 항

(54) 발명의 명칭 대용량 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법

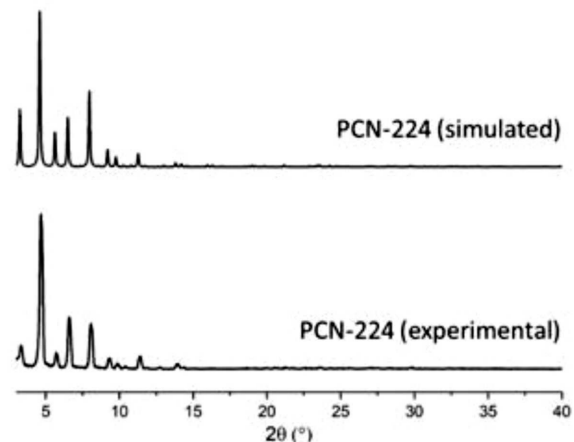
(57) 요약

본 발명은, 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 카르복실기를 갖는 포르피린 리간드 전구체를 건조시키는 단계; 금속클러스터 전구체, 건조된 포르피린 리간드 전구체, 용매 및 산 조절제를 포함하는 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 반응 혼합물에서 합성반응을 진행하는 단계; 를 포함하는, PCN-224의 대량 생산을 위한, 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(a)



(b)

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 ~ 2021.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

카르복실기를 갖는 포르피린 리간드 전구체를 건조시키는 단계;

금속클러스터 전구체, 건조된 포르피린 리간드 전구체, 용매 및 산 조절제를 포함하는 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및

상기 반응 혼합물에서 합성 반응을 진행하는 단계;

를 포함하는,

상기 합성 반응을 진행하는 단계는, 반응온도; 상기 용매 대 상기 산 조절제의 부피비; 및 상기 금속 클러스터 전구체 대 상기 포르피린 리간드 전구체의 몰비; 중 적어도 하나를 조절하여 수율 90 % 이상의 PCN-224를 제공하는 것인,

PCN-224의 대량 생산을 위한, 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 반응 혼합물을 제조하는 단계는,

금속클러스터 전구체, 산 조절제 및 용매를 혼합하고 건조된 포르피린 리간드 전구체를 첨가하여 반응 혼합물을 제조하거나

금속클러스터 전구체, 건조된 포르피린 리간드 전구체 및 용매를 혼합하고 산 조절제를 첨가하여 반응 혼합물을 제조하는 것인,

지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 반응 혼합물을 제조하는 단계는,

초음파 처리하여 용액을 형성하는 것인,

지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 금속클러스터 전구체는 지르코늄 금속염이며,

상기 지르코늄 금속염은, 할로젠염, 옥시할로젠염, 모늄염, 탄산염, 황산염, 질산염, 인산염, 카르복실산염, 아세트산염, 히드록시드염 및 탄산수소염으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,

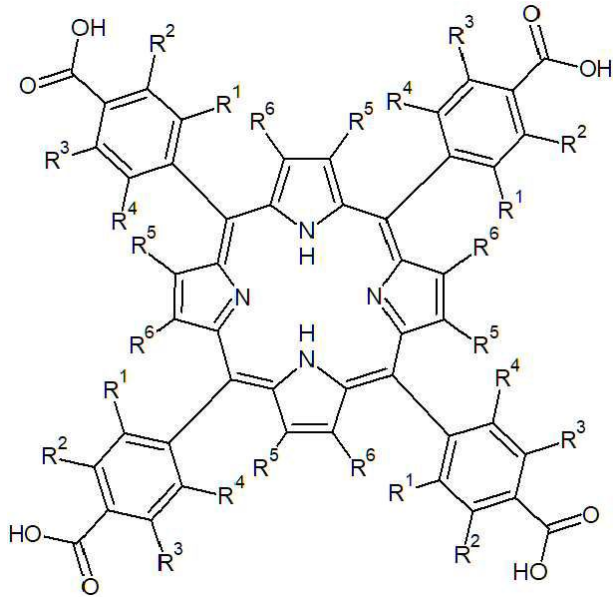
지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 포르피린 리간드 전구체는, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상을 포함하는 것인, 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법:

[화학식 1]



(여기서, R^1 내지 R^4 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시에서 선택되고,

R^5 내지 R^6 은, 각각, 수소, 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기 및 $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기에서 선택되며,

상기 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기는, -O-R'로 표시되고, R'은 $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기 및 $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기에서 선택된다.)

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 포르피린 리간드 전구체는,

금속-프리(free)인 것인,

지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법:

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 용매 대 상기 산 조절제의 부피비는,

5 : 1 내지 5 : 5인 것인,

지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 반응 혼합물은, 물-프리인 것인,
지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 금속 클러스터 전구체 대 상기 포르피린 리간드 전구체의 몰비는,
10 : 1 내지 8 : 1인 것인,
지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 합성 반응을 진행하는 단계는, 100 °C 이하의 반응 온도에서 10 시간 이상 동안 반응을 진행하는 것인,
지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 용매는,
알코계 용매, 알콜 에테르계 용매, 아미드계 용매, 술폰계 용매, 니트릴계 용매, 아민계 용매, 에스테르계 용매
및 방향족 탄화수소계 용매로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,
지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,
상기 산 조절제는, 카르복실기 함유 유기산이며,
상기 유기산은, 포름산(Formic acid), 아세트산(Acetic acid), 피로갈산 (Propionic acid), 피루브산(Pyruvic acid), 부티르산(butyric acid), 옥살산(Oxalic acid), 말론산(Malonic acid), 숙신산(Succinic acid), 글루타르산(Glutaric acid), 아디프산(Adipic acid), 프로피온산(propionic acid) 및 벤조산(Benzoic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것인,
지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,
상기 포르피린 리간드 전구체를 건조시키는 단계는,
포르피린 리간드 전구체 용액에서 건조제를 투입하고, 10 °C 내지 실온의 온도 및 진공 하에서 건조하여 수분을

제거하는 것인,
지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,
상기 합성 반응을 진행하는 단계의 완료 후 상기 PCN-224는,
지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체 생성물 중 95 % 이상인 것인,
지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,
상기 제조방법은,
나노결정, 마이크로결정 또는 이들을 포함하는 PCN-224를 제공하는 것인,
지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,
상기 반응하는 단계 이후에,
생성물을 분리하고 건조하는 단계;
를 더 포함하는 것인,
지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 대용량 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법에 관한 것으로, 예를 들어, PCN-224의 대량 생산을 위한, 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 지르코늄 포르피린-기반 금속-유기 골격체는 높은 안정성과 생체적합성으로 주목 받고 있는 물질이고, 안정성이 높기 때문에 산업적 활용성이 높아서 다양한 분야에서 응용 연구가 진행되고 있다. 또한, 환경 및 생물에 안전한 지르코늄과 포르피린으로 이루어져 있기 때문에 환경 분야 및 의학 분야에도 활용 가능성이 높다.

[0003] 지르코늄 포르피린-기반 금속-유기 골격체는 H6TCPP(tetracarboxyphenyl porphyrin linker)에 의해 MOF-525, MOF-545, PCN-225, PCN-224, PCN-221 및 PCN-223 등의 10개 이상의 서로 다른 구조의 지르코늄 포르피린-기반 금속-유기 골격체가 보고되었고, 이러한 고체는 square prismatic Zr_8 clusters를 특징으로 하는 금속-유기 골격체를 제외하고 octahedral Zr_6 clusters에 의해 정의되는 구조를 나타낸다. H6TCPP 링커로 특징화된 지르코늄 포르피린-기반 금속-유기 골격체의 다양한 토폴로지는 Zr^{4+} 이온에서 수분, 하이드록소, 포르피린 기반 카르복시 리간드의 상이한 배위가 발생된다. 이러한 차이는 TCPP 기반 지르코늄 금속-유기 골격체에 대해보고된 ftw, csq, sqc, she 및 shp-a의 5 가지 고유한 네트워크 토폴로지와 함께 광범위한 구조적 다양성으로 이어진다.

[0004] PCN-224는 내구성, 안전성, 높은 표면적 등 뛰어난 성능으로 인해서 다양한 분야에서 응용 가능성이 높고, 예를 들어, 약물 전달, 광촉매, 항균제, 잔류 농약 분해, 염료 흡착 등의 다양한 분야에서 연구가 진행되고 있다. 특히 낮은 세포 독성으로 인해서 약물 전달, 광역동치료법과 같은 의료 분야 연구가 집중적으로 진행되고, 그 안전성과 높은 표면적을 이용하고자 수자원 시스템에 잔류하는 약물과 염료와 같은 오염물질을 제거하기 위한 흡착제로서도 매우 우수한 성능이 보고되었다. 이에 PCN-224는 다른 금속-유기 골격체와 비교했을 때 안정성이 매우 뛰어나서 산업적으로도 활용 가능성이 높기 때문에 이 물질의 상용화를 위한 산업적 규모의 대량 생산이 중요하다. 하지만, PCN-224 구조의 지르코늄 포르피린-기반 금속-유기 골격체의 합성 시 전구물질의 반응으로 6가지 다른 물질이 생성될 수 있기 때문에 다른 금속-유기 골격체 보다 단일 물질로 합성하는데 어려움이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명은, 상기 언급한 문제점을 해결하기 위해서, 단일 물질의 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 합성이 가능하고, 생산 규모의 스케일업이 가능한 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0006] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 일 실시예에 따라, 카르복실기를 갖는 포르피린 리간드 전구체를 건조시키는 단계; 금속클러스터 전구체, 건조된 포르피린 리간드 전구체, 용매 및 산 조절제를 포함하는 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및 상기 반응 혼합물에서 합성 반응을 진행하는 단계; 를 포함하고, 상기 합성 반응을 진행하는 단계는, 반응온도; 상기 용매 대 상기 산 조절제의 부피비; 및 상기 금속 클러스터 전구체 대 상기 포르피린 리간드 전구체의 몰비; 중 적어도 하나를 조절하여 수율 90 % 이상의 PCN-224를 제공하는 것인, PCN-224의 대량 생산을 위한, 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법에 관한 것이다.

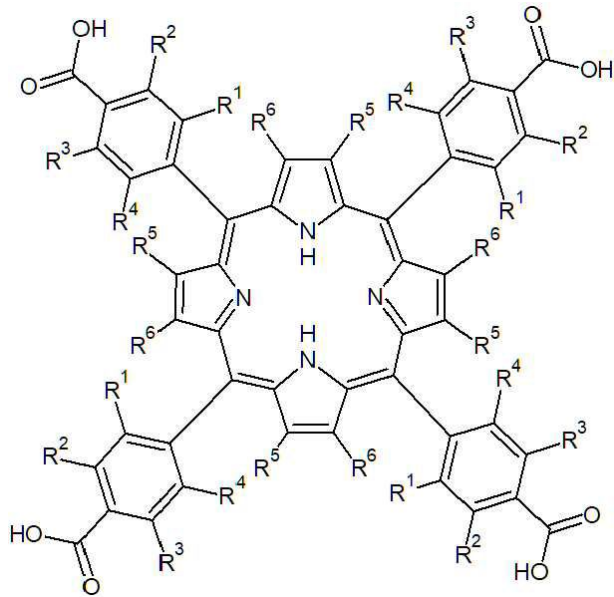
[0008] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반응 혼합물을 제조하는 단계는, 금속클러스터 전구체, 산 조절제 및 용매를 혼합하고 건조된 포르피린 리간드 전구체를 첨가하여 반응 혼합물을 제조하거나 금속클러스터 전구체, 건조된 포르피린 리간드 전구체 및 용매를 혼합하고 산 조절제를 첨가하여 반응 혼합물을 제조하는 것일 수 있다.

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반응 혼합물을 제조하는 단계는, 초음파 처리하여 용액을 형성하는 것일 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속클러스터 전구체는 지르코늄 금속염이며, 상기 지르코늄 금속염은, 할로젠염, 옥시할로젠염, 모늄염, 탄산염, 황산염, 질산염, 인산염, 카르복실산염, 아세트산염, 히드록시드염 및 탄산수소염으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 포르피린 리간드 전구체는, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0012] [화학식 1]



[0013]

[0014] (여기서, R^1 내지 R^4 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시에서 선택되고,

[0015] R^5 내지 R^6 은, 각각, 수소, 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기 및 $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기에서 선택되며,

[0016] 상기 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기는, $-O-R'$ 로 표시되고, R' 은 $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기 및 $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기에서 선택된다.)

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 포르피린 리간드 전구체는, 금속-프리(free)인 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매 대 상기 산 조절제의 부피비는, 5 : 1 내지 5 : 5인 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반응 혼합물은, 물-프리인 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 클러스터 전구체 대 상기 포르피린 리간드 전구체의 몰비는, 10 : 1 내지 8 : 1인 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 합성 반응을 진행하는 단계는, 100 °C 이하의 반응 온도에서 10 시간 이상 동안 반응을 진행하는 것일 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는, 알코계 용매, 알콜 에테르계 용매, 아미드계 용매, 술폰계 용매, 니트릴계 용매, 아민계 용매, 에스테르계 용매 및 방향족 탄화수소계 용매로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 산 조절제는, 카르복실기 함유 유기산이며, 상기 유기산은, 포름산(Formic acid), 아세트산(Acetic acid), 피로갈산 (Propionic acid), 피루브산(Pyruvic acid), 부티르산(butyric acid), 옥살산(Oxalic acid), 말론산(Malonic acid), 숙신산(Succinic acid), 글루타르산(Glutaric acid), 아디프산(Adipic acid), 프로피온산(propionic acid) 및 벤조산(Benzoic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 포르피린 리간드 전구체를 건조시키는 단계는, 포르피린 리간드 전구체 용액에서 건조제를 투입하고, 10 °C 내지 실온의 온도 및 진공 하에서 건조하여 수분을 제거하는 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 단결정 PCN-224의 수율이 95 % 이상인 것일 수 있다.

[0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반응을 진행하는 단계의 완료 후 상기 PCN-224는, 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체 생성물 중 95 % 이상인 것일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 나노결정, 마이크로결정 또는 이들을 포함하는 PCN-224를 제공

하는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반응하는 단계 이후에, 생성물을 분리하고 건조하는 단계;를 더 포함하는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0028] 본 발명은, 지르코늄 포르피린 기반 금속 유기 골격체의 단일 물질 형성이 용이하고, 합성 규모의 스케일업이 가능하여 포르피린 기반 금속 유기 골격체의 대량 생산 및 신소재로 상용화시킬 수 있는, 지르코늄 포르피린 기반 금속 유기 골격체의 제조방법을 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 제조방법은, 부산물, 다른 구조의 금속 유기 골격체 형성의 억제 및 방지하여 고순도 및 단일 결정의 지르코늄 포르피린 기반 금속 유기 골격체를 대용량으로 생산할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 금속-유기 골격체 (a) PCN-224의 화학 구조(TCPP 리간드 및 Zr^{6+} 클러스터) 및 (b) PCN-224의 PXRD 패턴(powder X-ray diffraction pattern)을 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 금속-유기 골격체 PCN-224의 SEM 이미지(Scanning electron microscope image)를 나타낸 것이다((a), (b) 및 (c)는 상이한 배율의 이미지이다.).

도 3은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 실시예 1에서 제조된 금속-유기 골격체 PCN-224의 질소 흡착 그래프 (77K)를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.

[0031] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.

[0032] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.

[0033] 이하, 본 발명의 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법은, 포르피린 리간드 전구체 및 금속클러스터 전구체를 준비하는 단계; 반응 혼합물을 제조하는 단계; 및 반응 혼합물에서 합성 반응을 진행하는 단계;를 포함할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 원하는 구조의 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체를 순수 물질로 합성하는 것으로, 예를 들어, 기존에 반응 조건이 예민하여 반응 공정에서 5개의 다른 구조가 합성되어 순수 상태로의 합성이 어렵고 단순히 생산 스케일업으로 대량 생산이 어려운 PCN-224의 순수 물질 합성과 대량 생산 및 생산 효율 향상을 실현시킬 수 있다.

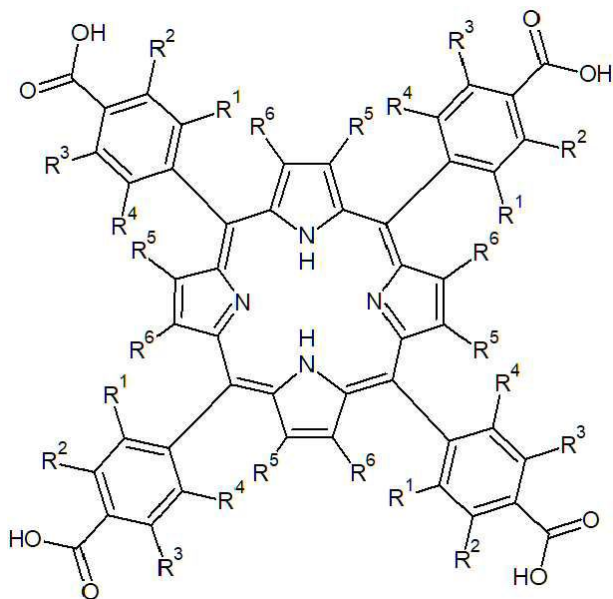
[0035] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 포르피린 리간드 전구체 및 금속클러스터 전구체를 준비하는 단계는, 합성 공정 이전에 전구체를 정제, 건조 등을 거쳐 불순물, 수분(물) 등을 제거할 수 있다. 예를 들어, 포르피린 리간드 전구체를 건조시키는 단계를 포함할 수 있고, 이는 포르피린 리간드 전구체 용액 내에 건조제를 투입하고, 진공 또는 건조 공기, 비활성 가스를 포함하는 분위기 등에서 건조하여 수분을 제거할 수 있다. 예를 들어, 10 °C 내지 실온 (RT)에서 30분 이상; 1 시간 이상; 3 시간 이상; 6 시간 이상 동안 건조할 수 있다.

[0036] 이는 반응 공정에 적용되는 시약에 함유된 물의 양을 조절하여 부산물의 생성을 방지하고 원하는 구조의 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체를 합성할 수 있는 유리한 조건을 확보하기 위한 것이다. 상기 건조제는

무기 건조제이며, 무수황산마그네슘(magnesium sulfate anhydrous) 등을 이용할 수 있으나, 이에 제한되지 않는다. 또한, 상기 용액은 전구체가 용해 가능한 유기용매일 수 있다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 포르피린 리간드 전구체는, 하기의 화학식 1로 표시되는 화합물 중 적어도 하나 이상을 포함하고, 포르피린 리간드 전구체는, 다른 구조를 갖는 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체 물질의 합성을 방지 또는 제한하여 단일 구조(즉, 단일 화합물)의 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체 물질, 예를 들어, PCN-224 합성에 유리하도록 금속-프리(free)일 수 있다. 예를 들어, 포르피린 센터에 금속이 삽입된 포르피린 리간드 전구체, 예를 들어, TCPP(M) 시약을 전구체를 적용할 경우에, PCN-222 불순물이 발생할 확률이 높고, TCPP(M)의 경우 온도에 민감하고 다른 구조를 갖는 불순물이 발생하는 것을 막기 위해서 산 조절제의 투입량을 증가시켜야 한다.

[0038] [화학식 1]



[0039]

[0040] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^4 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시에서 선택되고, 바람직하게는 R^1 내지 R^4 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{10}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{10}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{10}$ 알콕시기이며, 더 바람직하게는 R^1 내지 R^4 은, 각각, 수소, 할로젠 및 $C_1\sim C_5$ 의 알킬기일 수 있다. 상기 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기는, -O-R'로 표시되는 알킬옥시기이며, R'은 $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기 및 $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기에서 선택될 수 있다.

[0041] 본 발명의 일 예로, 상기 화학식 1에서 R^5 내지 R^6 은, 각각, 수소, 할로젠, $C_2\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기 및 $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기에서 선택되고, 바람직하게는 R^5 내지 R^6 은 각각, 수소, 할로젠, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{10}$ 알케닐기 및 $C_2\sim C_{10}$ 알키닐기에서 선택되고, 더 바람직하게는 R^5 내지 R^6 은 각각, 수소 및 할로젠에서 선택될 수 있다.

[0042] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반응 혼합물을 제조하는 단계는, 금속클러스터 전구체, 산 조절제 및 용매를 혼합하고 건조된 포르피린 리간드 전구체를 첨가하여 반응 혼합물을 제조하거나 금속클러스터 전구체, 건조된 포르피린 리간드 전구체 및 용매를 혼합하고 산 조절제를 첨가하여 반응 혼합물을 제조할 수 있다. 상기 반응 혼합물을 제조하는 단계는, 초음파 처리하여 시약을 용해시켜 용액을 형성할 수 있으며, 용매 내에 각 시약의 투입 이후 또는 모두 시약이 투입한 이후에 초음파 처리할 수 있다.

[0043] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속클러스터 전구체는 지르코늄 이온을 제공하는 지르코늄 금속염이며, 상기 지르코늄 금속염은, 할로젠염, 옥시할로젠염, 모늄염, 탄산염, 황산염, 질산염, 인산염, 카르복실산염, 아세트산염, 히드록시드염 및 탄산수소염으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 지르코늄 금속염은 지르코늄염화물($ZrCl_2$) 및 지르코늄옥시염화물($ZrOCl_2$)이고, 이는 수화물 형태일

수 있다.

[0044] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는, 알코 용매, 알콜 에테르계 용매, 아미드계 용매, 술폰계 용매, 니트릴계 용매, 아민계 용매, 에스테르계 용매 및 방향족 탄화수소계 용매로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상의 유기용매를 포함할 수 있다. 예를 들어, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올을 포함하는 알콜용매; 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란을 포함하는 에테르 용매; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르를 포함하는 알콜 에테르 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논을 포함하는 케톤 용매; N-메틸-2-피릴리딘, 2-피릴리딘, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드를 포함하는 아미드 용매; 디메틸술폰, 디에틸술폰을 포함하는 술폰 용매; 아세토니트릴, 벤조니트릴을 포함하는 니트릴 용매; 알킬아민, 시클릭 아민, 아로마틱 아민을 포함하는 아민 용매; 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레이트, 프로필프로피오네이트를 포함하는 에스테르 용매; 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트를 포함하는 카르복실산 에스테르 용매; 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌을 포함하는 방향족 탄화수소 용매; 헥산, 헵탄, 시클로헥산을 포함하는 지방족 탄화수소 용매; 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카보네트트라클로라이드, 디클로로메탄, 디클로로에탄을 포함하는 할로겐화된 탄화수소 용매; 프로필렌 카보네이트; 에틸렌 카보네이트; 디메틸카보네이트; 디부틸카보네이트; 에틸 메틸카보네이트; 디부틸카보네이트; 니트로메탄; 및 니트로벤젠 등일 수 있다.

[0045] 예를 들어, 상기 반응 혼합물은, 물-프리이며, 이는 전구체 소스 등이 수화물, 공기 중의 수분의 존재를 제외하고, 물 용매를 포함하지 않는 것을 의미할 수 있다.

[0046] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 산 조절제는, 카르복실기 함유 유기산이며, 상기 유기산은, 디, 트리, 테트라, 헥사 또는 옥타 카르복실산이며, 지방족, 방향족 카르복실산일 수 있다. 예를 들어, 포름산(Formic acid), 아세트산(Acetic acid), 디클로로아세트산(Dichloroacetic acid), 트리플루오로아세트산(Trifluoroacetic acid), 페닐렌디아세트산(Phenylene diacetic acid), 아세토아세트산(Acetoacetic acid), 벤조산(Benzoic acid), 디메틸벤조산(Dimethylbenzoic acid), 디클로로아세트산(Dichlorophenylacetic acid), 피루브산(Pyruvic acid), 부티르산(Butyric acid), 옥살산(Oxalic acid), 말론산(Malonic acid), 숙신산(Succinic acid), 글루타르산(Glutaric acid), 아디프산(Adipic acid), 및 프로피온산(Propionic acid)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매 대 상기 산 조절제의 부피비는, 5 : 1 내지 5 : 5; 또는, 대량 생산에 긍정적인 공정 조건을 확보하는데 유리하도록 5 : 1 내지 5 : 2일 수 있다. 상기 물비 범위 내에서 단일 구조 또는 단일 물질의 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체 물질 형성을 유도하고, PCN-223 또는 PCN-222 등의 다른 구조 등을 갖는 불순물의 형성을 방지하고, 원하는 순수 상(Pure phase) 생성물의 결정성을 향상시킬 수 있다. 또한, 산 조절제의 함량을 낮추어 생산 공정의 가격 경쟁력을 확보하는데 유리할 수 있다. 또한, 원하는 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체 생성물의 결정을 높이고, 산 조절제의 비율 증가할 경우 따른 합성 시간의 증가 및 생성물의 결정성이 낮아질 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속클러스터 전구체 대 상기 포르피린 리간드 전구체의 물비는, 10 : 1 내지 8 : 1; 바람직하게는 대량 생산을 위해서 10 : 1 내지 9 : 1; 9.8 : 1 내지 9.5 : 1; 또는 9.95 : 1 내지 9.5 : 1일 수 있다. 상기 물비 범위 내에 포함될 경우에 고순도 결정(pure phase)의 원하는 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체 생성물을 획득하는데 유리할 수 있다.

[0049] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 합성 반응을 진행하는 단계는, 반응온도; 상기 반응혼합물의 구성비, 농도 등을 제어하여 고순도 결정(pure phase)의 원하는 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체 생성물의 수율 향상과 대량 생산을 구현시키는데 유리한 조건을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 용매 대 상기 산 조절제의 부피비; 및 상기 금속 클러스터 전구체 대 상기 포르피린 리간드 전구체의 물비; 중 적어도 하나를 조절하여 수율 90 % 이상의 PCN-224를 제공할 수 있다.

[0050] 본 발명의 일 예로, 상기 합성 반응을 진행하는 단계는, 100 °C 이하; 100 °C 미만; 50 °C 내지 100 °C; 60 °C 내지 90 °C; 60 °C 내지 80 °C; 또는 60 °C 내지 70 °C 온도에서 진행되고, 상기 온도 범위를 적용하여 온도 상승에 따른 PCN-223 또는 PCN-222와 같은 다른 구조의 불순물이 생성되는 확률을 낮출 수 있다. 또한, 온도의 증가할 경우, 예를 들어, 120 °C 이상에서 PCN-224의 순수 상(Pure phase) 생성물을 획득하기 위해서 상기 용매보다 산 조절제의 양을 증가시키거나 상기 용매보다 많은 양의 산 조절제가 투입되어야하므로, 생산 비용을 증가시킬 수 있다.

- [0051] 본 발명의 일 예로, 상기 합성 반응을 진행하는 단계는, 10 시간 이상 동안 반응; 20 시간 이상; 50 시간 이상; 60 시간 내지 80 시간; 또는 60 시간 내지 72 시간 동안 진행할 수 있다.
- [0052] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 나노결정, 마이크로결정 또는 이들을 포함하는 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체 생성물, 예를 들어, 나노결정 또는 마이크로결정의 PCN-224를 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 나노결정은, 1000 nm 미만; 500 nm 이하; 100 nm 이하; 50 nm 이하; 또는 1 nm 내지 30 nm의 크기를 가지며, 상기 마이크로 결정은, 1 μ m 이상; 1 μ m 내지 100 μ m; 또는 10 μ m 내지 50 μ m일 수 있다. 예를 들어, 반응물의 농도 및/또는 벤조산의 양에 따라서 크기 조절이 가능하며, 나노결정을 획득하기 위해서는 과량의 산 조절제 사용, 예를 들어, 지르코늄 150 mg에 벤조산 1.5 g를 사용하여 입자의 성장 속도를 낮추어 크게 자라는 것을 방지하고, 반응 온도는 90 $^{\circ}$ C 내지 120 $^{\circ}$ C로 설정하여 반응을 진행할 수 있다. 즉, 온도가 높을수록 핵(nucleation)이 빨리 발생하고 반응시간이 짧아지지만 불순물 발생 가능성을 고려하여 100 $^{\circ}$ C 전후에서 반응을 진행할 수 있다.
- [0053] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반응을 진행하는 단계의 완료 후 원하는 단일 구조의 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체는, 상기 반응 공정에서 형성된 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체 생성물 중 95 %; 98 % 이상; 99 % 이상을 포함하고, 이는 다른 구조를 갖는 불순물의 형성을 줄이고 순수한 상태의 단일 구조의 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체를 합성할 수 있다. 예를 들어, 상기 원하는 단일 구조의 지르코늄 기반 포르피린 금속-유기 골격체는, PCN-224이며, 이는 반응 공정 중에 PCN-222 등과 같은 다른 구조의 분산물 생성을 낮추어 생산 규모의 스케일업으로 PCN-224의 대량 생산 및 생산 효율을 향상시킬 수 있다.
- [0054] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 단결정 PCN-224의 수율이 90 % 이상; 또는 95 % 이상이며, 순수상(pure phase)의 PCN-224를 획득할 수 있다.
- [0055] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 반응하는 단계 이후에, 생성물을 분리하고 건조하는 단계; 를 더 포함할 수 있고, 이는 본 발명의 기술 분야에서 통상적으로 적용되는 합성물의 후처리 공정을 적용할 수 있다. 예를 들어, 상기 건조하는 단계는, 10 $^{\circ}$ C 이상; 실온 내지 120 $^{\circ}$ C; 또는 실온 내지 100 $^{\circ}$ C 온도 및 진공 또는 건조 공기, 비활성 가스를 포함하는 분위기 등에서 건조할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 하기의 특허 청구의 범위, 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.
- [0057] **실시예 1: PCN-224의 합성**
- [0058] $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (12.5 mg, 0.039 mmol)을 10 mL 바이알 내의 DMF (5 mL)에 용해시켰다. 다음으로, H_2TCPP (3.2 mg, 0.0041 mmol)를 상기 용액 내에서 첨가하고 초음파 처리하여 전체적으로 용해시켰다. 초음파 처리 이후에, 1.5mL의 아세트산 (Acetic acid)을 상기 용액에 첨가하고 혼합물은 72 시간 동안 65 $^{\circ}$ C에서 가열한 이후에, 실온으로 자연 냉각시켰다. 반응 이후에 바이알 내에 보라색 분말 결정을 획득하였다. 이는 ~5 mg으로 획득하였다. 샘플은 4 days(x3/day) 동안 fresh DMF(x3) 및 아세톤(x9)로 세정하고 100 $^{\circ}$ C 온도 및 24 시간 동안 100 $^{\circ}$ C에서 건조하였다(PCN-224 수율: 96 %).
- [0059] * H_2TCPP 는 $MgSO_4$ 를 이용해서 용액의 물을 제거하고 진공 및 실온에서 6시간 동안 건조시켜 사용하였다.
- [0060] **실시예 2: PCN-224_벤조산의 합성**
- [0061] $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (12.5 mg, 0.039 mmol)를 50 mL 바이알 내의 DMF (20 mL)에 용해시켰다. 다음으로, H_2TCPP (3.2 mg, 0.0041 mmol)를 상기 용액에 첨가하고 초음파 처리하여 전체적으로 용해시켰다. 초음파 처리 이후에, 500 mg 내지 1.0g의 벤조산(Benzoic acid)을 상기 용액 내에 첨가하였다. 혼합물은 72 시간 동안 65 $^{\circ}$ C로 가열한 이후에 72시간 동안 실온까지 냉각시켰다. 반응 이후에 바이알 내에 보라색 분말 결정을 획득하였다(PCN-224 수율: 80 % ~ 96 %).
- [0062] **실시예 3: PCN-224_아세트산(basic recipe)의 합성**
- [0063] $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (125 mg, 0.39 mmol)를 100 mL 바이알 내의 DMF (50 mL)에 용해시켰다. 다음으로, H_2TCPP (38 mg, 0.049 mmol)을 용액에 첨가하고 초음파 처리하여 전체적으로 용해시켰다. 초음파 처리 이후에, 15mL의 아세트산을 상기 용액 내에 첨가하였다. 혼합물을 72 시간 동안 65 $^{\circ}$ C에서 가열한 이후에, 실온으로 3시간 동안 냉각시켰다. 반응 이후에 바이알 내에 보라색 분말 결정~50 mg을 획득하였다. 샘플은 4 days(x3/day) 동안

fresh DMF(x3) 및 아세톤(x9)으로 세정하고, 100 ℃에서 24 시간 동안 100 ℃에서 건조시켰다(PCN-224 수율: 95 % ~ 96 %).

[0064] **실시예 4: 벌크 PCN-224_아세트산_(10~15 um size)의 합성**

[0065] $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (50 mg, 0.16 mmol)를 10 mL 바이알 내의 DMF (3 mL) 및 아세트산 (2.5mL)의 혼합물에 용해시켰다. 다음으로, H_2TCPP (12 mg, 0.018 mmol)를 상기 용액에 첨가하고 초음파 처리하여 전체적으로 용해시켰다. 혼합물은 48 시간 동안 100 ℃까지 가열한 이후 실온으로 4 시간 동안 냉각시켰다. 반응 이후에 바이알 내에 보라색 마이크로 결정을 획득하였다(PCN-224 수율: 95 %).

[0066] **비교예 1: PCN-224_아세트산(high temp.)의 합성**

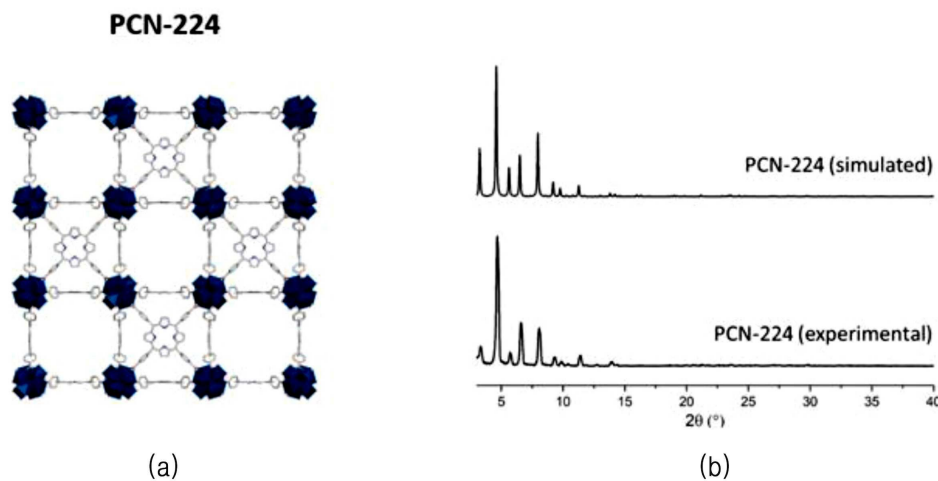
[0067] $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (250 mg, 0.78 mmol)를 100 mL 바이알 내의 DMF (50 mL)에 용해시켰다. 다음으로, H_2TCPP (72 mg, 0.098 mmol)를 상기 용액 내에 첨가하고 초음파 처리를 통해 전체적으로 용해시켰다. 초음파 처리 이후에 50mL의 아세트산을 상기 용액에 첨가하였다. 혼합물은 24 시간 동안 120 ℃로 가열한 이후에, 실온으로 3시간 동안 냉각시켰다. 반응 이후에 바이알 내에 보라색 분말 결정을 획득하였다(~50 mg). 샘플은 4 days(x3/day) 동안 fresh DMF(x3) 및 아세톤(x9)으로 세정하고 100 ℃에서 24 시간 동안 100 ℃ 하에서 건조시켰다(PCN-224 수율: 92 %).

[0068] 본 발명은, 순수 상의 PCN-224 합성 비율을 증가시켜 PCN-224의 대량 생산을 실현시킬 수 있는 포르피린 금속-유기 골격체의 제조방법을 제공하는 것으로, 다양한 산 조절제, 전구체 시약의 비율 및 농도, 반응 온도, 반응 시간 등을 조절하여 PCN-224 합성의 공정 효율을 향상시킬 수 있다. 즉, 도 1 및 도 2는, 본 발명의 실시예 1에서 합성된 PCN-224의 결정 구조, PXRD 및 SEM 이미지를 나타낸 것으로, 산 조절제로 아세트산을 적용하여 높은 결정성의 PCN-224를 합성한 것을 확인할 수 있고, 순수 물질의 마이크로크기의 PCN-224를 높은 수율로 획득하였다. 또한, 아세트산은 가격이 저렴하고 식품산업에 주로 사용하는 안전 화합물에 해당되며, PCN-224의 대량 생산과 공정 안정성 및 효율 개선에 도움을 줄 수 있다. 또한, 도 3에서 실시예 1에서 합성된 PCN-224에 의한 질소 흡착 성능이 우수한 것을 확인할 수 있다.

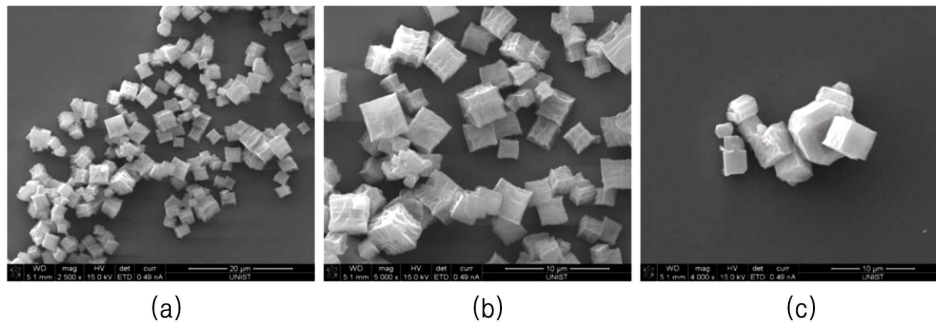
[0069] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

도면1



도면2



도면3

