



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0128172
(43) 공개일자 2022년09월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/00 (2006.01) B01D 53/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 7/00 (2013.01)
B01D 53/04 (2021.01)
(21) 출원번호 10-2021-0032888
(22) 출원일자 2021년03월12일
심사청구일자 2021년03월12일

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

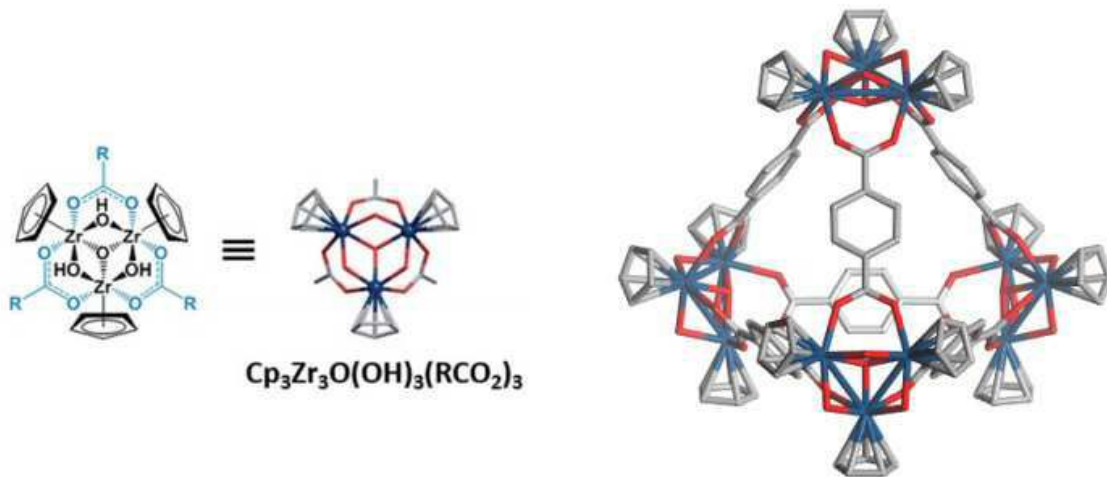
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 금속-유기 다면체의 대량 제조방법 및 이를 사용하여 제조된 금속-유기 다면체

(57) 요약

본 발명은 금속-유기 다면체의 대량 제조방법 및 이를 사용하여 제조된 금속-유기 다면체에 관한 것으로, 본 발명의 일 측면은, 3핵성 금속클러스터 전구체; 유기연결 리간드 전구체; 및 용매;를 포함하는, 반응 혼합물을 준비하는 단계; 상기 반응 혼합물을 밀폐된 상태로 상온 교반하는 단계; 상기 상온 교반된 반응 혼합물을 30 ℃ 내지 100 ℃의 온도에서 10 시간 내지 20 시간 동안 가열한 후, 상온에서 냉각시켜 반응 생성물을 수득하는 단계; 상기 반응 생성물을 유기용매로 세척하는 단계; 및 상기 세척된 반응 생성물을 양이온 용액에 첨가하여 양이온 교환 반응을 수행하는 단계;를 포함하는, 금속-유기 다면체의 대량 제조방법을 제공한다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711118361
과제번호	2020R1A2C3008226
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	개인기초연구(과기정통부)(R&D)
연구과제명	혁신형 다공성 물질을 위한 극한 자가조립 연구
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

3핵성 금속클러스터 전구체; 유기연결 리간드 전구체; 및 용매;를 포함하는, 반응 혼합물을 준비하는 단계;
상기 반응 혼합물을 밀폐된 상태로 상온 교반하는 단계;
상기 상온 교반된 반응 혼합물을 30 ℃ 내지 100 ℃의 온도에서 10 시간 내지 20 시간 동안 가열한 후, 상온에서 냉각시켜 반응 생성물을 수득하는 단계;
상기 반응 생성물을 유기용매로 세척하는 단계; 및
상기 세척된 반응 생성물을 양이온 용액에 첨가하여 양이온 교환 반응을 수행하는 단계;를 포함하는, 금속-유기 다면체의 대량 제조방법.

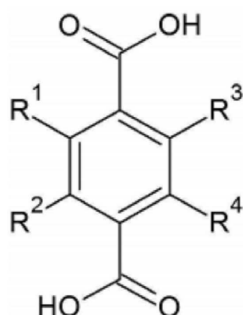
청구항 2

제1항에 있어서,
상기 3핵성 금속클러스터 전구체는,
 Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrH_2 , Cp_2ZrClH 및 Cp_2ZrBr_2 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,
금속-유기 다면체의 대량 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,
상기 유기연결 리간드 전구체는,
하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것인,
금속-유기 다면체의 대량 제조방법:

[화학식 1]



여기서, R¹ 내지 R⁴는, 각각, 수소, 할로젠, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH₂OR, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 30의 알케닐기), 아민기(-NRR', R 및 R'은, 각각, 수소 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬기), 니트로기(-NO₂), 술폰산기(-SO₃H), 아지드기(-N₃), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알

킬기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기 또는 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기이다.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 용매는,

유기용매; 또는 유기용매 및 증류수를 포함하는 혼합용매;를 포함하고,

상기 유기용매는, N,N-디메틸아세트아미드(DMA), N,N'-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디에틸포름아미드(DEF), 탄소수 1 내지 10의 알코올, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 시클로헥산올, 탄소수 2 내지 10의 케톤, 아세토니트릴, 디옥산, 클로로벤젠, 피리딘, N-메틸피롤리돈(NMP), 설펜, 테트라하이드로퓨란(THF), 감마-부티로락톤, 탄소수 1 내지 12의 알킬아민, 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 아세톤, 메틸에틸케톤, 클로로포름 및 디클로로메탄으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

금속-유기 다면체의 대량 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 3핵성 금속클러스터 전구체 및 상기 유기연결 리간드 전구체의 몰비는,

1 : 0.1 내지 1 : 1인 것인,

금속-유기 다면체의 대량 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 반응 생성물을 유기용매로 세척하는 단계;는,

3회 내지 8회 수행되는 것인,

금속-유기 다면체의 대량 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 양이온 용액은,

디메틸암모늄 클로라이드, 디에틸암모늄 클로라이드, 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)디메틸암모늄 클로라이드, 비스(2,3-에폭시프로필)디메틸암모늄 클로라이드, 비스(2,3-디하이드록시프로필)디메틸암모늄 클로라이드, 아크릴옥시에틸 트리메틸암모늄 클로라이드, 아크릴아미도프로필트리메틸암모늄 클로라이드, 디알릴디에틸암모늄 클로라이드 및 디알릴디메틸암모늄 클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것인,

금속-유기 다면체의 대량 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 양이온 용액의 농도는,
0.01 M 내지 1 M인 것인,
금속-유기 다면체의 대량 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,
상기 양이온 교환을 수행하는 단계;는,
1회 내지 5회 수행되는 것인,
금속-유기 다면체의 대량 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,
상기 양이온 교환 반응을 수행하는 단계; 이후에,
상기 양이온 교환 반응이 수행된 반응 생성물을 세척 및 건조하는 단계;를 더 포함하고,
상기 세척은, 클로로포름, 디클로로메탄 및 아세톤으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유기용매를 사용
하여, 3회 내지 8회 수행되는 것인,
금속-유기 다면체의 대량 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,
상기 금속-유기 다면체의 수득률은, 50 % 이상인 것인,
금속-유기 다면체의 대량 제조방법.

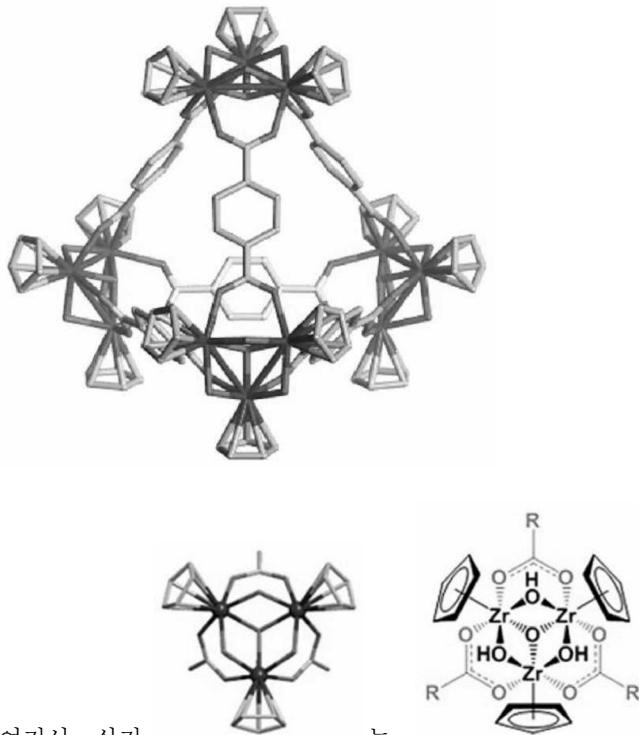
청구항 12

제1항에 있어서,
상기 금속-유기 다면체의 최종 생성량은, 90 mg 내지 3,000 mg인 것인,
금속-유기 다면체의 대량 제조방법.

청구항 13

제1항의 제조방법으로 제조되고,
하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 것인,
금속-유기 다면체:

[화학식 2]



여기서, 상기 는, 이고,
상기 R은 유기연결 리간드이다.

청구항 14

제13항의 금속-유기 다면체를 포함하는, 기체 흡착 물질.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속-유기 다면체의 대량 제조방법 및 이를 사용하여 제조된 금속-유기 다면체에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] MOF(metal-organic framework)는, 중심 금속이 유기연결 리간드와 결합하여 형성된 다공성 유무기 고분자 화합물로, 골격 구조 내에 유기물과 무기물을 모두 포함하고 분자크기 또는 나노 크기의 세공 구조를 갖는 결정성 화합물을 의미한다. MOF는 금속 노드 및 유기 연결기 등을 이용한 자체 조립과 같은 간단한 방법으로 광범위한 기능을 갖는 형태의 제조에 활용되고 있다.

[0004] 최근에는 자가 조립(self-assembly)에 의한 금속-유기 다면체(MOP, metal-organic polyhydra)와 같은 나노크기 빌딩블록(building blocks)을 이용하여 고차원의 금속-유기물질의 합성이 이루어지고 있으며, MOP 및 MOF를 다공성 재료를 위한 빌딩 블록으로 활용하여 케이지 기반 구조를 합성하는 연구들이 진행되고 있다.

[0005] 이와 같이 금속-유기 다면체는, 다공성 특성 및 뛰어난 안정성을 바탕으로 활발히 연구되고 있으나, 대부분의 연구들은 작은 스케일에서 진행되고 있으며 대량 합성 방법에 대해서는 아직 보고되지 않고 있다. 특히, 대량 스케일에서의 합성은 불순물이 생성됨에 따라 순도가 낮아진다는 한계가 존재한다.

[0006] 따라서, 대량 스케일에서 높은 순도 및 수율을 확보할 수 있는 금속-유기 다면체의 합성 공정이 개발될 필요가 있다.

[0007] 전술한 배경기술은 발명자가 본원의 개시 내용을 도출하는 과정에서 보유하거나 습득한 것으로서, 반드시 본 출

원 전에 일반 공중에 공개된 공지기술이라고 할 수는 없다.

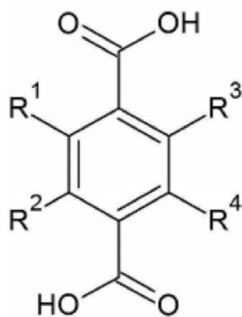
발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로, 본 발명의 목적은, 대량 합성 시 높은 수율 및 순도를 확보할 수 있는, 금속-유기 다면체의 대량 제조 방법을 제공하는 것이다.
- [0010] 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.

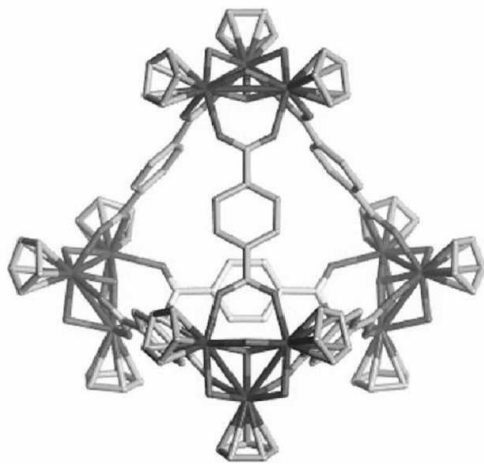
과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명의 일 측면은, 3핵성 금속클러스터 전구체; 유기연결 리간드 전구체; 및 용매;를 포함하는, 반응 혼합물을 준비하는 단계; 상기 반응 혼합물을 밀폐된 상태로 상온 교반하는 단계; 상기 상온 교반된 반응 혼합물을 30 °C 내지 100 °C의 온도에서 10 시간 내지 20 시간 동안 가열한 후, 상온에서 냉각시켜 반응 생성물을 수득하는 단계; 상기 반응 생성물을 유기용매로 세척하는 단계; 및 상기 세척된 반응 생성물을 양이온 용액에 첨가하여 양이온 교환 반응을 수행하는 단계;를 포함하는, 금속-유기 다면체의 대량 제조방법을 제공한다.
- [0013] 일 실시형태에 따르면, 상기 3핵성 금속클러스터 전구체는, Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrH_2 , Cp_2ZrClH 및 Cp_2ZrBr_2 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0014] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기연결 리간드 전구체는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.
- [0015] [화학식 1]

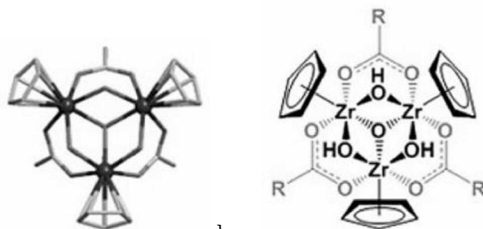


- [0016]
- [0017] 여기서, R^1 내지 R^4 는, 각각, 수소, 할로젠, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH₂OR, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 30의 알케닐기), 아민기(-NRR', R 및 R'은, 각각, 수소 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬기), 니트로기(-NO₂), 술폰산기(-SO₃H), 아지드기(-N₃), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기 또는 탄소수 5 내지 30의 헤테로아릴기이다.
- [0018] 일 실시형태에 따르면, 상기 용매는, 유기용매; 또는 유기용매 및 증류수를 포함하는 혼합용매;를 포함하고, 상기 유기용매는, N,N-디메틸아세트아미드(DMA), N,N'-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디에틸포름아미드(DEF), 탄소수 1 내지 10의 알코올, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 시클로헥산올, 탄소수 2 내지 10의 케톤, 아세토니트릴, 디옥산, 클로로벤젠, 피리딘, N-메틸피롤리돈(NMP), 설포란, 테트라하이드로퓨란(THF), 감마-부티로락톤, 탄소수 1 내지 12의 알킬아민, 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 아세톤, 메틸에틸케톤, 클로로포름 및 디클로로메탄으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

- [0019] 일 실시형태에 따르면, 상기 3핵성 금속클러스터 전구체 및 상기 유기연결 리간드 전구체의 몰비는, 1 : 0.1 내지 1 : 1인 것일 수 있다.
- [0020] 일 실시형태에 따르면, 상기 반응 생성물을 유기용매로 세척하는 단계;는, 3회 내지 8회 수행되는 것일 수 있다.
- [0021] 일 실시형태에 따르면, 상기 양이온 용액은, 디메틸암모늄 클로라이드, 디에틸암모늄 클로라이드, 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)디메틸암모늄 클로라이드, 비스(2,3-에폭시프로필)디메틸암모늄 클로라이드, 비스(2,3-디하이드록시프로필)디메틸암모늄 클로라이드, 아크릴옥시에틸 트리메틸암모늄 클로라이드, 아크릴아미도프로필 트리메틸암모늄 클로라이드, 디알릴디에틸암모늄 클로라이드 및 디알릴디메틸암모늄 클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0022] 일 실시형태에 따르면, 상기 양이온 용액의 농도는, 0.01 M 내지 1 M인 것일 수 있다.
- [0023] 일 실시형태에 따르면, 상기 양이온 교환을 수행하는 단계;는, 1회 내지 5회 수행되는 것일 수 있다.
- [0024] 일 실시형태에 따르면, 상기 양이온 교환 반응을 수행하는 단계; 이후에, 상기 양이온 교환 반응이 수행된 반응 생성물을 세척 및 건조하는 단계;를 더 포함하고, 상기 세척은, 클로로포름, 디클로로메탄 및 아세톤으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유기용매를 사용하여, 3회 내지 8회 수행되는 것일 수 있다.
- [0025] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속-유기 다면체의 수득률은, 50 % 이상인 것일 수 있다.
- [0026] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속-유기 다면체의 최종 생성량은, 90 mg 내지 3,000 mg인 것일 수 있다.
- [0027] 본 발명의 다른 측면은, 상기의 제조방법으로 제조되고, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 것인, 금속-유기 다면체를 제공한다.
- [0028] [화학식 2]



[0029]



[0030] 여기서, 상기 는, 이고,

[0031] 상기 R은 유기연결 리간드이다.

[0032] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 금속-유기 다면체를 포함하는, 기체 흡착 물질을 제공한다.

발명의 효과

[0034] 본 발명에 따른 금속-유기 다면체의 대량 제조방법은, 용매열 반응 시 용매 및 온도를 제어함으로써, 금속-유기

다면체를 높은 수율로 대량 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0035] 본 발명에 따라 대량 제조된 금속-유기 다면체는, 구조적 및 화학적으로 안정하고, 높은 다공성을 가지며, 우수한 기체 포집 성능을 나타내어, 센서, 촉매, 약물전달, 흡착, 분리막 등에 응용 가능한 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0037] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 금속-유기 다면체(UMOP-1-H)의 구조를 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 금속-유기 다면체의 X-ray diffraction pattern이다.

도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 금속-유기 다면체의 동공 크기의 분포 (pore size distribution) 그래프이다.

도 4는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 금속-유기 다면체(UMOP-1-H)의 질소 흡착 그래프(77K)이다.

도 5는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 금속-유기 다면체(UMOP-1-H)의 이산화탄소 흡착 그래프(273K, 298K)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0038] 이하에서, 첨부된 도면을 참조하여 실시예들을 상세하게 설명한다. 그러나, 실시예들에는 다양한 변경이 가해질 수 있어서 특허출원의 권리 범위가 이러한 실시예들에 의해 제한되거나 한정되는 것은 아니다. 실시예들에 대한 모든 변경, 균등물 내지 대체물이 권리 범위에 포함되는 것으로 이해되어야 한다.

[0039] 실시예에서 사용한 용어는 단지 설명을 목적으로 사용된 것으로, 한정하려는 의도로 해석되어서는 안된다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 숫자, 단계, 동작, 구성요소, 부품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0040] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 실시예가 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.

[0041] 또한, 첨부 도면을 참조하여 설명함에 있어, 도면 부호에 관계없이 동일한 구성 요소는 동일한 참조부호를 부여하고 이에 대한 중복되는 설명은 생략하기로 한다. 실시예를 설명함에 있어서 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 실시예의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명을 생략한다.

[0042] 또한, 실시 예의 구성 요소를 설명하는 데 있어서, 제 1, 제 2, A, B, (a), (b) 등의 용어를 사용할 수 있다. 이러한 용어는 그 구성 요소를 다른 구성 요소와 구별하기 위한 것일 뿐, 그 용어에 의해 해당 구성 요소의 본질이나 차례 또는 순서 등이 한정되지 않는다. 어떤 구성 요소가 다른 구성요소에 "연결", "결합" 또는 "접속"된다고 기재된 경우, 그 구성 요소는 그 다른 구성요소에 직접적으로 연결되거나 접속될 수 있지만, 각 구성 요소 사이에 또 다른 구성 요소가 "연결", "결합" 또는 "접속"될 수도 있다고 이해되어야 할 것이다.

[0043] 어느 하나의 실시 예에 포함된 구성요소와, 공통적인 기능을 포함하는 구성요소는, 다른 실시 예에서 동일한 명칭을 사용하여 설명하기로 한다. 반대되는 기재가 없는 이상, 어느 하나의 실시 예에 기재한 설명은 다른 실시 예에도 적용될 수 있으며, 중복되는 범위에서 구체적인 설명은 생략하기로 한다.

[0045] 본 발명의 일 측면은, 3핵성 금속클러스터 전구체; 유기연결 리간드 전구체; 및 용매;를 포함하는, 반응 혼합물을 준비하는 단계; 상기 반응 혼합물을 밀폐된 상태로 상온 교반하는 단계; 상기 상온 교반된 반응 혼합물을 30 ℃ 내지 100 ℃의 온도에서 10 시간 내지 20 시간 동안 가열한 후, 상온에서 냉각시켜 반응 생성물을 수득하는 단계; 상기 반응 생성물을 유기용매로 세척하는 단계; 및 상기 세척된 반응 생성물을 양이온 용액에 첨가하여 양이온 교환 반응을 수행하는 단계;를 포함하는, 금속-유기 다면체의 대량 제조방법을 제공한다.

[0046] 본 발명에 따른 금속-유기 다면체의 대량 제조방법은, 용매열 반응을 사용하여 대량 스케일에서 높은 수율로 금속-유기 다면체를 제조할 수 있는 효과가 있다.

[0047] 이하, 본 발명에 따른 금속-유기 다면체의 대량 제조방법을 단계별로 상세히 설명한다.

[0049] 반응 혼합물 준비 단계

[0050] 본 발명에 따른 금속-유기 다면체의 대량 제조방법에 있어서, 첫번째 단계는, 반응 혼합물을 제조하는 단계이다.

[0051] 본 발명에 따라 제조되는 금속-유기 다면체는, 3핵성 금속클러스터 및 이를 연결하는 유기연결 리간드를 포함한다.

[0052] 상기 금속-유기 다면체를 제조하기 위해, 먼저 반응물로서 3핵성 금속클러스터 전구체; 유기연결 리간드 전구체; 및 용매;를 포함하는, 반응 혼합물을 준비한다.

[0053] 상기 3핵성 금속클러스터 전구체 및 상기 유기연결 리간드 전구체는, 정해진 용량으로 상기 용매에 첨가하여 용해된다. 상기 용해 시 사용되는 용기로는, 둥근 바닥 플라스크를 사용할 수 있다.

[0055] 일 실시형태에 따르면, 상기 3핵성 금속클러스터 전구체는, 금속 메탈로센의 황산염, 질산염, 염산염, 탄산염, 할로겐염, 인산염, 수소화물 및 수산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0056] 일 실시형태에 따르면, 상기 3핵성 금속클러스터 전구체는, 3핵성 지르코늄 클러스터 전구체를 포함할 수 있다.

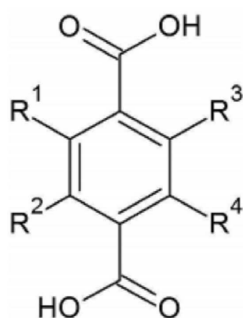
[0057] 일 실시형태에 따르면, 상기 3핵성 금속클러스터 전구체는, Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrH_2 , Cp_2ZrClH 및 Cp_2ZrBr_2 으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0058] 상기 3핵성 금속클러스터 전구체는, 금속-유기 다면체에 포함되는 3핵성 금속클러스터를 형성하는 것으로, 유기연결 리간드에 의해 연결되어 다면체 네트워크를 형성한다.

[0059] 일 실시형태에 따르면, 상기 3핵성 금속클러스터는, $Cp_3Zr_3O(OH)_3(RCO_2)_3$ 를 포함할 수 있다.

[0061] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기연결 리간드 전구체는, 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 포함하는 것일 수 있다.

[0062] [화학식 1]



[0063]

[0064] 여기서, R^1 내지 R^4 는, 각각, 수소, 할로젠, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕시기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH₂OR, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 30의 알케닐기), 아민기(-NRR', R 및 R'은, 각각, 수소 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬기), 니트로기(-NO₂), 술폰산기(-SO₃H), 아지드기(-N₃), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 30의 아릴기 또는 탄소수 5 내지 30의 헤테로아

릴기이다.

[0065] 바람직하게는, 상기 R^1 내지 R^4 는, 각각, 수소, 할로젠, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕시기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH₂OR, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 10의 알케닐기), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기), 니트로기(-NO₂), 술폰산기(-SO₃H), 아지드기(-N₃) 또는 탄소수 1 내지 10의 알코올기이다.

[0066] 상기 유기연결 리간드 전구체는, 금속-유기 다면체에 포함되는 유기연결 리간드를 형성하는 것으로, 금속-유기 다면체의 3핵성 금속 클러스터를 연결하여 다면체 네트워크를 형성한다.

[0067] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기연결 리간드 전구체는, 테레프탈산을 포함하는 것일 수 있다.

[0069] 일 실시형태에 따르면, 상기 용매는, 유기용매; 또는 유기용매 및 증류수를 포함하는 혼합용매;를 포함하고, 상기 유기용매는, N,N-디메틸아세트아미드(DMA), N,N'-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디에틸포름아미드(DEF), 탄소수 1 내지 10의 알코올, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 시클로헥산을, 탄소수 2 내지 10의 케톤, 아세토니트릴, 디옥산, 클로로벤젠, 피리딘, N-메틸피롤리돈(NMP), 설포란, 테트라하이드로퓨란(THF), 감마-부티로락톤, 탄소수 1 내지 12의 알킬아민, 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 아세톤, 메틸에틸케톤, 클로로포름 및 디클로로메탄으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0070] 상기 유기용매는, 금속-유기 다면체의 자가 조립을 유도하는 작용을 할 수 있다.

[0071] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기용매 및 상기 증류수의 부피비는, 1 : 0.1 내지 1 : 1인 것일 수 있다.

[0072] 바람직하게는, 상기 유기용매 및 상기 증류수의 부피비는, 1 : 0.1 내지 1 : 0.1인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1 : 0.1 내지 1 : 0.3인 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 1 : 0.1 내지 1 : 0.2인 것일 수 있다.

[0073] 일 실시형태에 따르면, 상기 3핵성 금속클러스터 전구체 및 상기 유기연결 리간드 전구체의 몰비는, 1 : 0.1 내지 1 : 1인 것일 수 있다.

[0074] 바람직하게는, 상기 3핵성 금속클러스터 전구체 및 상기 유기연결 리간드 전구체의 몰비는, 1 : 0.3 내지 1 : 0.8인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 1 : 0.4 내지 1 : 0.6인 것일 수 있다.

[0076] 반응 혼합물을 상온 교반하는 단계

[0077] 본 발명에 따른 금속-유기 다면체의 대량 제조방법에 있어서, 이어지는 단계는, 상기 준비된 반응 혼합물을 밀폐된 상태로 상온 교반하는 단계이다.

[0078] 이 때, 상기 교반은, 반응 혼합물의 색이 투명해질 때까지 이루어질 수 있고, 이는 상기 3핵성 금속클러스터 전구체 및 상기 유기연결 리간드 전구체를 용매에 충분히 용해시키기 위함일 수 있다.

[0080] 반응 생성물을 수득하는 단계

[0081] 본 단계는, 상기 상온 교반된 반응 혼합물을 용매열 반응을 통해 반응시킴으로써 반응 생성물을 수득하는 단계이다.

[0082] 상기 상온 교반된 반응 혼합물은, 30 °C 내지 100 °C의 온도에서 10 시간 내지 20 시간 동안 가열할 수 있다.

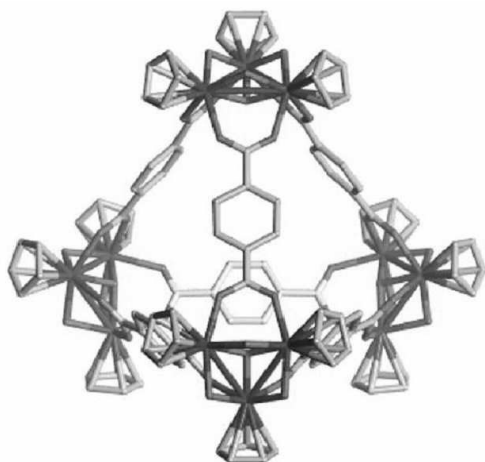
[0083] 바람직하게는, 50 °C 내지 100 °C의 온도에서 10 시간 내지 15 시간 동안 가열할 수 있고, 더욱 바람직하게는, 50 °C 내지 80 °C의 온도에서 12 시간 내지 15 시간 동안 가열할 수 있다.

[0084] 만일, 상기 온도 범위 미만의 온도에서 가열하거나, 상기 시간 범위 미만의 시간 동안 가열할 경우, 반응이 충분히 진행되지 않아 생성물의 수득률이 낮아질 수 있다.

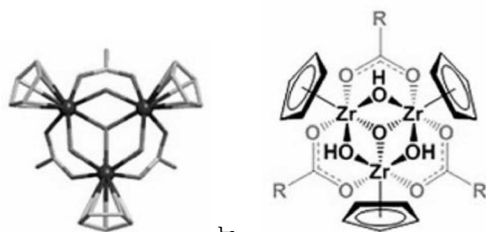
[0085] 반면, 상기 온도 범위를 초과한 온도에서 가열하거나, 상기 시간 범위를 초과한 시간 동안 가열할 경우, 공정 효율성이 저하될 수 있고, 다른 결정 구조가 형성되거나 결정성이 없는 불순물이 형성될 수 있다.

- [0086] 상기 가열은, 핫플레이트, 오일베스, 오븐 또는 워터베스를 사용하여 수행되는 것일 수 있으나, 이에 제한되는 것은 아니다.
- [0087] 일례로, 핫플레이트 및 오일베스를 사용한 가열은, 균일한 온도에서 합성 반응이 충분히 진행되도록 함으로써, 대량 스케일에서 생성물의 수율을 향상시킬 수 있다.
- [0088] 상기 반응 혼합물의 가열을 통해 형성된 생성물을 상온에서 냉각시킴으로써 최종적으로 반응 생성물을 수득한다.
- [0089] 일 실시형태에 따르면, 상기 냉각은, 1 시간 내지 5시간 동안 수행될 수 있다.
- [0091] 반응 생성물 세척단계
- [0092] 상기 수득한 반응 생성물은, 유기용매로 세척된다.
- [0093] 상기 세척은 양이온 교환 단계 이전에 불순물을 제거하기 위해 수행되는 것일 수 있다.
- [0094] 일 실시형태에 따르면, 상기 반응 생성물을 유기용매로 세척하는 단계는, 3회 내지 8회 수행되는 것일 수 있다.
- [0095] 바람직하게는, 상기 세척하는 단계는, 4회 내지 7회 수행될 수 있다.
- [0096] 만일, 상기 세척 단계의 수행 횟수가 상기 범위 미만일 경우, 불순물이 충분히 제거되지 않아 순도가 낮아지는 문제점이 발생할 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우 공정 효율성이 저하될 수 있다.
- [0097] 일 실시형태에 따르면, 상기 세척 시 사용되는 유기용매는, N,N-디메틸아세트아미드(DMA), N,N'-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디에틸포름아미드(DEF), 탄소수 1 내지 10의 알코올, 에틸렌 글리콜, 글리세롤, 시클로헥산올, 탄소수 2 내지 10의 케톤, 아세토니트릴, 디옥산, 클로로벤젠, 피리딘, N-메틸피롤리돈(NMP), 설펜, 테트라하이드로퓨란(THF), 감마-부티로락톤, 탄소수 1 내지 12의 알킬아민, 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 아세톤, 메틸에틸 케톤, 클로로포름 및 디클로로메탄으로부터 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0099] 양이온 교환 반응 수행 단계
- [0100] 상기 세척된 반응 생성물은, 양이온 용액에 첨가되어 양이온 교환 반응을 진행시킬 수 있다.
- [0101] 상기 양이온 교환 반응은, 금속-유기 다면체의 다공성을 높이기 위한 목적으로 수행되는 것일 수 있다.
- [0102] 본 발명에 따른 금속-유기 다면체의 대량 제조방법은, 특정 양이온 용액을 사용한 양이온 교환 반응을 통해, 최종적으로 수득하는 금속-유기 다면체의 다공성을 높일 수 있는 특징이 있다.
- [0103] 일 실시형태에 따르면, 상기 양이온 용액은, 디메틸암모늄 클로라이드, 디에틸암모늄 클로라이드, 비스(3-클로로-2-하이드록시프로필)디메틸암모늄 클로라이드, 비스(2,3-에폭시프로필)디메틸암모늄 클로라이드, 비스(2,3-디하이드록시프로필)디메틸암모늄 클로라이드, 아크릴옥시에틸 트리메틸암모늄 클로라이드, 아크릴아미도프로필 트리메틸암모늄 클로라이드, 디알릴디에틸암모늄 클로라이드 및 디알릴디메틸암모늄 클로라이드로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것일 수 있다.
- [0104] 상기 양이온 용액은, 상기 금속-유기 다면체의 다공성을 높일 수 있는 양이온 용액일 수 있다.
- [0105] 상기 양이온 교환 반응을 통해 수득된 금속-유기 다면체는, 다공성이 증가함에 따라 기체 포집 성능이 향상되는 특징을 갖는다.
- [0106] 즉, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 금속-유기 다면체는, 구조적 및 화학적 안정성이 우수할 뿐만 아니라, 높은 다공성을 가짐으로써, 우수한 기체 포집 성능을 나타내어 센서, 촉매, 약물전달, 흡착, 분리막 등에 응용 가능한 장점을 가질 수 있다.
- [0107] 일 실시형태에 따르면, 상기 양이온 용액의 농도는, 0.01 M 내지 1 M인 것일 수 있다.
- [0108] 바람직하게는, 상기 양이온 용액의 농도는, 0.05 M 내지 1 M인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 0.05 M 내지 0.5 M인 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 0.08 M 내지 0.2 M인 것일 수 있다.

- [0109] 만일, 상기 양이온 용액의 농도가 상기 범위 미만일 경우, 양이온 교환 반응이 충분히 수행되지 않아 금속-유기 다면체의 다공성이 낮아질 수 있고, 상기 범위를 초과할 경우, 구조적 안정성이 저하될 수 있다.
- [0110] 일 실시형태에 따르면, 상기 양이온 교환을 수행하는 단계;는, 1회 내지 5회 수행되는 것일 수 있다.
- [0111] 바람직하게는, 상기 양이온 교환을 수행하는 단계;는, 3회 내지 5회 수행되는 것일 수 있다. 이는, 양이온이 충분히 교환되어 높은 다공성을 확보하기 위함일 수 있다.
- [0113] 일 실시형태에 따르면, 상기 양이온 교환 반응을 수행하는 단계; 이후에, 상기 양이온 교환 반응이 수행된 반응 생성물을 세척 및 건조하는 단계;를 더 포함하고, 상기 세척은, 클로로포름, 디클로로메탄 및 아세톤으로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 유기용매를 사용하여, 3회 내지 8회 수행되는 것일 수 있다.
- [0114] 상기 세척 및 건조 단계는, 반응 생성물 내 존재하는 불순물을 제거하기 위해 수행되는 것일 수 있다.
- [0116] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속-유기 다면체의 수득률은, 50 % 이상인 것일 수 있다.
- [0117] 바람직하게는, 상기 금속-유기 다면체의 수득률은, 55 % 이상인 것일 수 있고, 더욱 바람직하게는, 60 % 이상인 것일 수 있으며, 더욱 더 바람직하게는, 65 % 이상인 것일 수 있다
- [0118] 본 발명에 따른 금속-유기 다면체의 제조방법은, 대량 제조시에도 높은 수득률을 확보할 수 있는 효과가 있다.
- [0120] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속-유기 다면체의 최종 생성량은, 90 mg 내지 3,000 mg인 것일 수 있다.
- [0121] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속-유기 다면체의 최종 생성량은, 500 mg 내지 3,000 mg인 것일 수 있다.
- [0123] 일 실시형태에 따르면, 상기 금속-유기 다면체는, 15 Å 내지 20 Å 크기 범위의 내부 동공을 포함하는 것일 수 있다.
- [0124] 상기 금속-유기 다면체의 내부 동공은, 질소 및 이산화탄소와 같은 기체를 흡착하는데 최적화된 범위일 수 있다.
- [0126] 본 발명의 다른 측면은, 상기의 제조방법으로 제조되고, 하기 화학식 2로 표시되는 화합물을 포함하는 것인, 금속-유기 다면체를 제공한다.
- [0127] [화학식 2]



[0128]

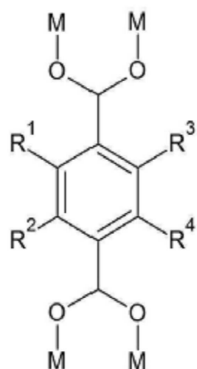


[0129] 여기서, 상기 는, 이고,

[0130] 상기 R은 유기연결 리간드이다.

[0132] 일 실시형태에 따르면, 상기 유기연결 리간드는, 하기 화학식 3으로 표시되는 화합물을 포함할 수 있다.

[0133] [화학식 3]



[0134]

[0135] 여기서, M은, 3핵성 금속 클러스터의 금속과 연결 부위이고, R^1 내지 R^4 는, 각각, 수소, 할로젠, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 50의 알킬기, 탄소수 2 내지 50의 알케닐기, 탄소수 1 내지 50의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH₂OR, R은 탄소수 1 내지 50의 알킬기 또는 탄소수 2 내지 30의 알케닐기), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 또는 탄소수 1 내지 50의 알킬기), 니트로기(-NO₂), 술폰산기(-SO₃H), 아지드기(-N₃), 탄소수 1 내지 30의 알코올기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 시클로알킬기, 탄소수 3 내지 탄소수 30의 헤테로시클로알킬기, 탄소수 5 내지 탄소수 30의 아릴기 또는 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기이다.

[0137] 본 발명의 또 다른 측면은, 상기 금속-유기 다면체를 포함하는, 기체 흡착 물질을 제공한다.

[0138] 상기 기체 흡착물질은, 탄화수소, 수분, 휘발성 유기 화합물, 질소 및 이산화탄소로 이루어진 군에서 선택되는 하나의 기체를 흡착하는 것일 수 있다.

[0140] 이하, 실시예 및 비교예에 의하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다.

[0141] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0143] <실시예> 금속-유기 다면체(UMOP-1-H)의 합성

[0144] 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 지르코노센 디염화물(Cp₂ZrCl₂)과 테레프탈산(H₂BDC)을 칭량하여 넣고, 디메틸아세트아미드(DMA)과 증류수를 이용하여 용해하였다.

[0145] 상기 둥근 바닥 플라스크를 고무 셉텀을 사용하여 밀폐한 후, 상기 용해물의 색이 투명해질 때까지 상온에서 교반하였다.

[0146] 교반 후, 핫 플레이트와 오일 배스를 사용하여 60 °C 조건에서 12시간 동안 반응시킨 다음 상온에서 쿨링 시켰

다.

[0147] 그런 다음 디메틸아세트아미드로 6번 세척하고, 다이메틸아민 수화염화물과 클로로포름으로 제조한 0.1 M 다이메틸암모늄 양이온 용액으로 4번 양이온 교환을 한 후 클로로포름으로 4번 세척하고 건조하였다.

[0148] 합성 시 사용된 반응물의 함량 및 수득물을 표 1에 나타내었다.

표 1

	실시예 1 (10x)	실시예 2 (50x)	실시예 3 (100x)	실시예 4 (200x)	실시예 5 (500x)
Cp ₂ ZrCl ₂	175 mg (0.6 mmol)	857 mg (3 mmol)	1753.9 mg (6 mmol)	3507.7 mg (12 mmol)	8.7693 g (30 mmol)
H ₂ BDC	50 mg (0.3 mmol)	250 mg (1.5 mmol)	90 mg (3 mmol)	1297.2 mg (6 mmol)	2.4920 g (15 mmol)
DMA	10 mL	50 mL	100 mL	50 mL	125 mL
H ₂ O	1.5 mL	7.5 mL	15 mL	7.5 mL	18.75 mL
수득물 (Yield)	90.6 mg (52.8 %)	503.3 mg (58.6 %)	1161.7 mg (68 %)	2268.6 mg (66 %)	3.3559 g (39 %)

[0150] 표 1을 참조하면, 본 발명에 따른 금속-유기 다면체의 제조방법을 사용할 경우, 종래 합성 수준에서 사용되던 반응물의 양을 10 배 내지 500 배로 증가시켰을 때, 금속-유기 다면체(UMOP-1-H)가 성공적으로 합성됨을 확인할 수 있다.

[0151] 특히, 스케일이 100배로 증가된 경우에 68 %까지 수율이 확보되었음을 알 수 있다.

[0153] <실험예 1> 금속-유기 다면체의 구조적 특성 확인

[0154] 합성된 금속-유기 다면체의 구조를 확인하기 위해, 대표적으로 실시예 5에서 최종 합성된 파우더를 X선 회절법을 사용하여 분석하였다. 또한, 합성된 금속-유기 다면체의 동공 크기 분포를 측정하였다.

[0156] 도 1은, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 금속-유기 다면체(UMOP-1-H)의 구조를 나타낸 것이다.

[0158] 도 2는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 금속-유기 다면체의 X-ray diffraction pattern이다.

[0159] 도 2를 참조하면, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 UMOP-1-H가 성공적으로 합성되었음을 확인할 수 있다.

[0161] 도 3은, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 금속-유기 다면체의 동공 크기의 분포 (pore size distribution) 그래프이다.

[0162] 도 3을 참조하면, 본 발명에 따른 제조방법에 의해 제조된 UMOP-1-H는 15 Å 내지 20 Å 크기의 동공이 가장 많이 존재함을 확인할 수 있다.

[0164] <실험예 2> 금속-유기 다면체의 기체 흡착 특성 확인

[0165] 제조된 금속-유기 다면체의 기체 포집 성능을 확인하기 위해, 실시예 5에서 최종적으로 수득한 금속-유기 다면체(UMOP-1-H)의 질소 및 이산화탄소의 흡착량을 측정하였다.

[0167] 도 4는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 금속-유기 다면체(UMOP-1-H)의 질소 흡착 그래프(77K)이다.

[0168] 도 5는, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 금속-유기 다면체(UMOP-1-H)의 이산화탄소 흡착 그래프(273K),

298K)이다.

[0169] 도 4 및 도 5를 참조하면, 본 발명의 일 실시형태에 따라 제조된 금속-유기 다면체(UMOP-1-H)는, 질소 및 이산화탄소 흡착 특성이 우수함을 확인할 수 있다.

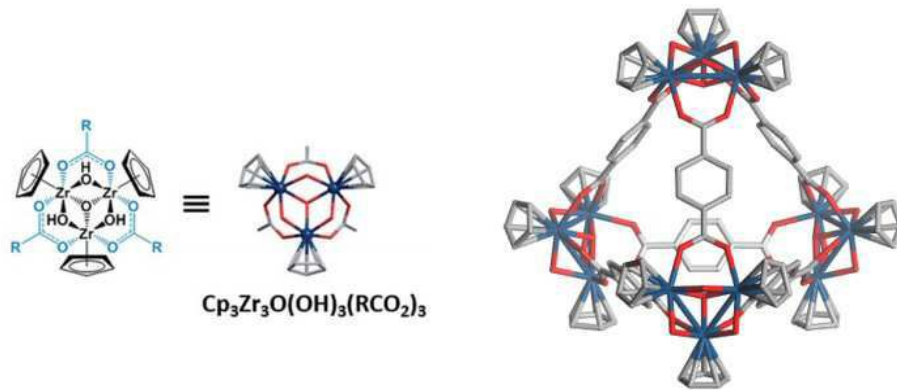
[0170]

[0171] 이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기를 기초로 다양한 기술적 수정 및 변형을 적용할 수 있다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 시스템, 구조, 장치, 회로 등의 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.

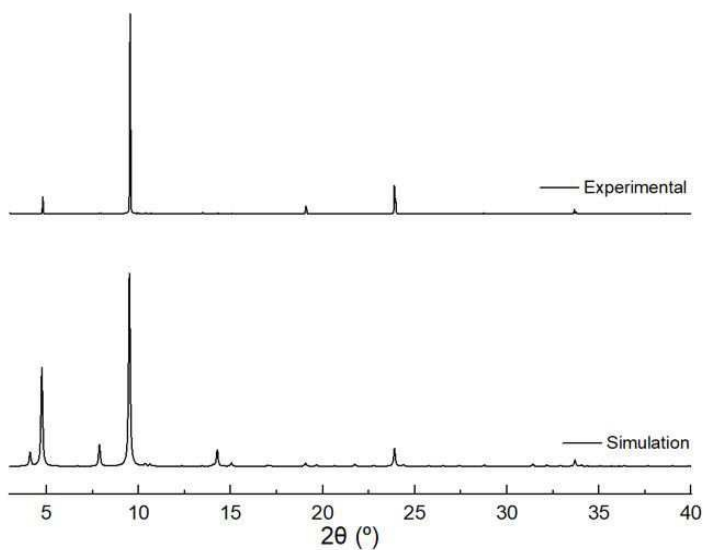
[0172] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.

도면

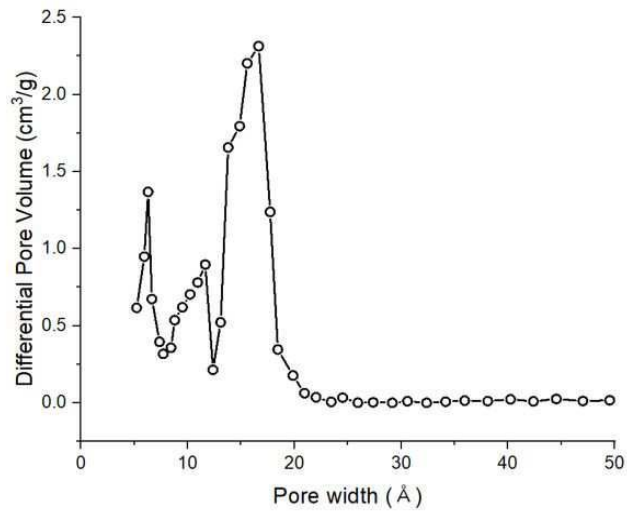
도면1



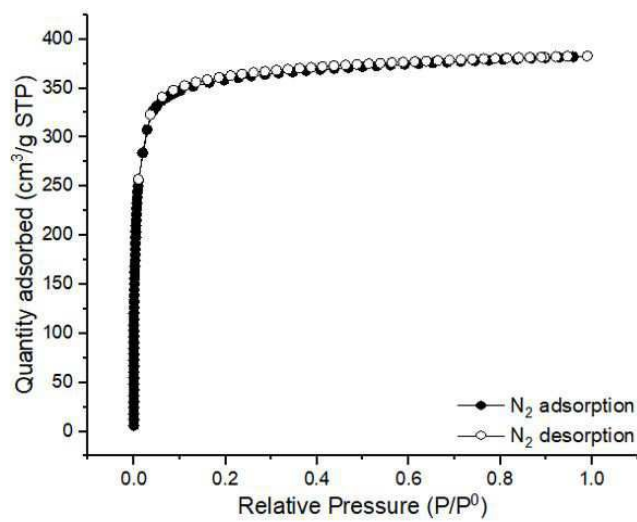
도면2



도면3



도면4



도면5

