



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0023274
(43) 공개일자 2017년03월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 37/08 (2006.01) B01J 31/16 (2006.01)

C07C 39/02 (2006.01) C07C 39/11 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B01J 37/086 (2013.01)

B01J 31/1691 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0116865

(22) 출원일자 2015년08월19일

심사청구일자 2015년08월19일

(71) 출원인

인천대학교 산학협력단

인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)

(72) 발명자

이창연

대전광역시 유성구 배울2로 78 602동 901호 (관평동, 운암네오미아)

김진호

인천광역시 연수구 먼우금로 19, 101동 804호(동춘동, 동남아파트)

김보람

인천광역시 계양구 계산새로 107, 325동 1703호(용중동, 초정마을동아아파트)

(74) 대리인

차준용

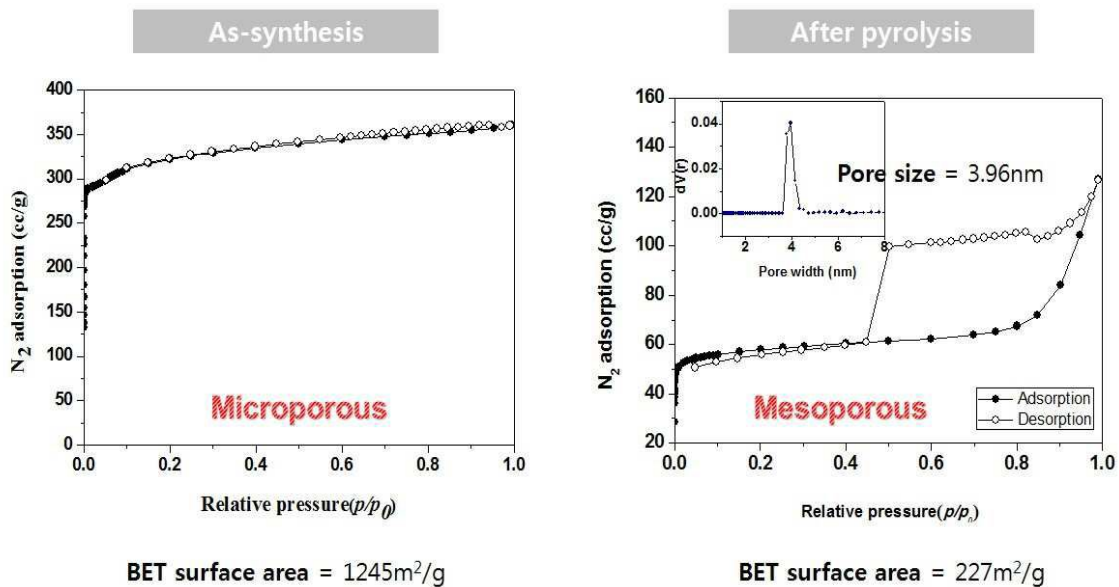
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) 발명의 명칭 금속-유기 골격체 기반 알코올 산화반응용 촉매의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 금속-유기 골격체(MOF) 기반 알코올 산화반응용 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 HKUST-1을 고온 열분해한 뒤 이를 1차 알코올 산화반응의 촉매로 사용하되, 염기로서 유기 염기(Organic base)를 사용함과 더불어 최적의 반응조건을 함께 수립함으로써, 다양한 기질에 대해 높은 수율을 구현하고 종래 통상적인 HKUST-1 대비 촉매의 안정성 및 재현성을 크게 향상시킬 수 있는 1차 알코올 산화반응용 촉매의 제조방법, 및 이를 이용한 1차 알코올 산화방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C07C 39/02 (2013.01)

C07C 39/11 (2013.01)

B01J 2231/70 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

구리(Cu)가 결합된 금속-유기 골격체(Metal-Organic Framework; MOF)로서 HKUST-1(카피 벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트; $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$)을 준비하고,

상기 HKUST-1을 800~1000℃의 고온으로 6~10시간 동안 열분해하여,

탄소(C) 지지체에 구리(Cu)가 담지된 형태의 메조포러스(Mesoporous) 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는,

1차 알코올 산화반응용 촉매의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열분해는 800℃의 온도에서 6시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화반응용 촉매의 제조방법.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 열분해는 HKUST-1가 담긴 알루미나 보트를 튜브 퍼니스 내부로 옮기고, 튜브 퍼니스 내부를 진공 상태로 만들어 준 다음,

상기 튜브 퍼니스 내부에 아르곤(Ar) 가스를 주입하여 흘려주고, 5℃/min의 속도로 800℃까지 승온시킨 다음,

800℃에서 6시간 동안 유지시킨 뒤 상온까지 자연냉각시키는 과정을 통해 수행되는 것을 특징으로 하는, 1차 알코올 산화반응용 촉매의 제조방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 따라 제조된 1차 알코올 산화반응용 촉매, 및 유기 염기(Organic base)를 사용하는 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

출발물질인 1차 알코올은 방향족 1차 알코올인 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 방향족 1차 알코올은 벤질 알코올(Benzyl alcohol)인 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화방법.

청구항 7

제5항에 있어서,

출발물질인 1차 알코올은 방향족 1차 알코올인 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화방법.

청구항 8

제4항에 있어서,

상기 유기 염기는 1-메틸이미다졸(NMI), 4-다이메틸아미노피리딘(DMAP) 또는 피리딘인 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화방법.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 유기 염기는 1-메틸이미다졸(NMI)인 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 1-메틸이미다졸(NMI)은 0.2 당량(eq) 사용되는 것을 특징으로 1차 알코올 산화방법.

청구항 11

제4항에 있어서,

보조제로서 TEMPO(2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl)를 투입하여 반응시키는 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화방법.

청구항 12

제4항에 있어서,

알코올 산화반응은 산소(O₂) 환경 하에서 수행되는 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화방법.

청구항 13

제4항에 있어서,

알코올 산화반응은 70℃에서 9시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화방법.

청구항 14

제4항에 있어서,

반응용매로서 아세토나이트릴(CH₃CN)을 사용하는 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화방법.

청구항 15

제4항에 있어서,

촉매로서 800℃에서 6시간 동안 열분해된 HKUST-1 5mol%(출발물질 기준)를, 출발물질로서 벤질 알코올을, 유기 염기로서 1-메틸이미다졸(NMI) 0.2 당량(eq)을, 보조제로서 TEMPO(2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxy)를, 반응용매로서 아세토나이트릴(CH_3CN)을 사용하여,

산소(O_2) 환경 하에서, 70℃로 9시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는,

1차 알코올 산화방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

반응수율(Yield)이 94% 이상인 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화방법.

청구항 17

제15항에 있어서,

동일 촉매를 재사용한 후의 반응수율(Yield)이 80% 이상인 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 금속-유기 골격체(MOF) 기반 알코올 산화반응용 촉매의 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 HKUST-1을 고온 열분해한 뒤 이를 1차 알코올 산화반응의 촉매로 사용하되, 염기로서 유기 염기(Organic base)를 사용함과 더불어 최적의 반응조건을 함께 수립함으로써, 다양한 기질에 대해 높은 수율을 구현하고 종래 통상적인 HKUST-1 대비 촉매의 안정성 및 재현성을 크게 향상시킬 수 있는 1차 알코올 산화반응용 촉매의 제조방법, 및 이를 이용한 1차 알코올 산화방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 금속-유기 골격체(Metal-Organic Framework; MOF)는 PCPs(Porous Coordination Polymers)라고도 불리는 것으로, 유기-무기 혼성(Hybrid)의 결정성 고체 화합물이다. 이러한 MOF는 마치 유기 고분자처럼 화학적인 결합에 의한 SBUs(Secondary Building Units)의 연속적인 연결로 이루어져 있다.

[0003] MOF는 다공성의 결정 구조를 가진다는 점에서 제올라이트(Zeolite)와 유사하지만 금속 클러스터(Metal cluster)와 유기 다리 리간드(Organic bridging ligand)의 조합으로 무한대의 다양한 구조와 물성을 지닌 결정을 만들 수 있다는 점에서 제올라이트보다 그 응용 분야가 매우 넓다. 또한 MOF는 제올라이트의 약 10배에 이를 정도의 넓은 표면적을 지닌다.

[0004] 구체적으로, MOF는 구조의 다양성이라는 큰 장점을 지니는데, 금속의 종류에 따라, 같은 금속이라 하더라도 Building unit이 되는 클러스터가 어떤 형태이냐에 따라 구조가 달라지며, 유기 리간드의 모양이나 길이에 따라 서로 다른 구조가 만들어질 수 있는 구조가 천차만별이다.

[0005] 이러한 구조의 다양성은 부수적으로 넓은 표면적(m^2/g), 다양하면서도 일정한 기공 크기를 구현케 하며, 대부분 이를 조절하여 필요한 곳에 응용을 하게 된다.

[0006] 또한, MOF는 진공 상태에서 반영구적으로 안정하여, 충전지가 500회 이상의 수많은 충방전을 반복하듯 수소나

메탄 같은 연료가 되는 기체를 수백 회 저장 및 방출할 수 있다.

- [0007] 아울러, MOF는 다른 다공성 물질보다 부피 대비 가벼운 중량을 지니며, 적당한 조건만 적용하면 One step으로 쉽게 합성해낼 수 있는 장점도 지닌다.
- [0008] MOF는 전술한 장점들로 인해 다양한 분야에 응용될 수 있다. 대표적으로, MOF는 기체 저장의 용도로 사용될 수 있는바, H_2 , CO_2 , CH_4 , SF_6 , O_2 등의 혼합기체를 그 어떤 다공성 물질보다도 선택적으로 대량 저장할 수 있다. 특히 MOF는 대체 에너지로서 주목 받고 있는 H_2 에 대한 저장 물질로 큰 관심을 받고 있다.
- [0009] 또한, MOF는 기체 분리의 용도로 사용될 수 있는바, MOF가 보유한 기공의 채널(Channel) 크기를 조절함으로써 H_2/CO_2 , H_2/CH_4 , CO_2/NO_x , SO_x 등의 기체를 효율적으로 분리해낼 수 있다. 특히 지구온난화의 원인인 CO_2 문제가 커지면서 이러한 CO_2 의 포집 및 분리 용도로서 MOF에 대한 관심이 증가하고 있다.
- [0010] 그 외에, MOF는 센서, 흡착, 약물 전달(Drug delivery) 및 프로톤 전도체(Proton conductor) 등의 다양한 분야에 응용성을 가질 수 있다.
- [0011] 이러한 MOF는 그 촉매로서의 응용 가능성도 다양하게 제시되고 있다.
- [0012] 예를 들어, MOF 내에 백금(Pt) 또는 금(Au) 나노입자를 삽입하여 알코올 산화반응과 같은 유기반응의 촉매로서 사용할 수 있다.
- [0013] 그러나, 이 경우 고가의 금속 소재가 필요한바 경제성이 떨어지고, 반응시 추가적인 공정이 요구되는 등 공정의 효율성이 낮은 단점이 있다.
- [0014] 이러한 측면에서, 상대적으로 저가인 구리(Cu; 2가)를 포함한 MOF를 알코올 산화반응의 촉매로 사용하려는 시도가 늘고 있다.
- [0015] 특히, 구리(Cu)가 결합된 MOF 중 HKUST-1(카퍼 벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트; $Cu_3(BTC)_2$)은 표면적이 넓고, 활성 사이트(금속)가 균일하면서도 그 밀도가 높으며, 다공성이 뛰어나 알코올 산화반응 등에 있어 바람직한 불균일 촉매(Heterogeneous catalyst)로 여겨지고 있다.
- [0016] 그러나, HKUST-1와 함께 무기 염기(Inorganic base)를 사용하여 알코올 산화반응을 진행할 경우 다양한 기질에 대해 높은 수율을 보이지 못해 적용가능한 기질의 종류가 제한되는 문제가 있다.
- [0017] 이를 해결하기 위해, HKUST-1와 함께 무기 염기(Inorganic base) 대신 유기 염기(Organic base)를 사용하는 방법이 고려될 수 있다.
- [0018] 그러나, 이 경우 다양한 기질에 대한 고수율은 보장되지만, 촉매의 구조적 안정성이 워낙 떨어져 1회 정도만 사용하고 나면 촉매의 재현성이 크게 저하되는 문제가 있다.
- [0019] 이에, 다양한 알코올 종류에 대해 전반적으로 높은 수율을 구현함과 동시에 구조적 안정성 및 내구성이 뛰어나 촉매로서의 재현성이 크게 향상된 새로운 형태의 MOF 기반 알코올 산화반응 촉매에 대한 개발이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0020] (특허문헌 0001) 한국공개특허 제10-2010-0125771호

발명의 내용

해결하려는 과제

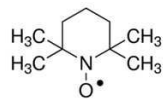
- [0021] 본 발명은 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하고자 한 것으로, 알코올 산화반응시 다양한 기질에 대한 높은 수율과 더불어 촉매의 우수한 재현성을 동시에 확보할 수 있는 새로운 구조의 MOF 기반 알코올 산화반응용 촉매, 및 이에 필요한 최적의 반응조건을 제공함을 기술적 과제로 한다.

과제의 해결 수단

- [0022] **알코올 산화반응용 촉매의 제조방법**
- [0023] 상기한 기술적 과제를 달성하고자, 본 발명은 구리(Cu)가 결합된 금속-유기 골격체(Metal-Organic Framework; MOF)로서 HKUST-1(카퍼 벤젠-1,3,5-트리카르복실레이트; $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$)을 준비하고, 상기 HKUST-1을 800~1000℃의 고온으로 6~10시간 동안 열분해(Pyrolysis)하여, 탄소(C) 지지체에 구리(Cu)가 담지된 형태의 메조포러스(Mesoporous) 구조를 형성하는 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화반응용 촉매의 제조방법을 제공한다.
- [0024] 상기 열분해를 통해 반응 도중이나 반응 후 구조가 무너지지 않고 안정하게 유지될 수 있는 MOF 기반의 유기반응 촉매를 제조할 수 있는바, 구체적으로 소정 조건의 열분해를 통해 HKUST-1에서 Cu($\neq$ CuO)와 C만 남게 되고 이러한 열분해물은 탄소(C) 지지체에 구리(Cu)가 담지된 형태로 존재하여 2가의 Cu가 알코올 산화반응시 촉매로 작용하게 된다. 열분해 후 MOF의 표면적은 감소하며, 마이크로포러스(Microporous)에서 메조포러스(Mesoporous)로 기공 구조에도 변화가 일어난다.
- [0025] 상기 열분해는 800℃의 온도로 6시간 동안 수행할 수 있다. 구체적으로, 상기 열분해는 HKUST-1가 담긴 알루미늄 나 보트를 튜브 퍼니스 내부로 옮기고, 튜브 퍼니스 내부를 진공 상태로 만들어 준 다음, 상기 튜브 퍼니스 내부에 아르곤(Ar) 가스를 주입하여 흘려주고, 5℃/min의 속도로 800℃까지 승온시킨 다음, 800℃에서 6시간 동안 유지시킨 뒤 상온까지 자연냉각시키는 과정을 통해 수행될 수 있다.
- [0026] **1차 알코올 산화방법**
- [0027] 본 발명의 다른 측면에 따르면, 상기와 같은 열분해 방법에 따라 제조된 MOF 기반 유기반응 촉매(이하, 본원에서 "HKUST-1-py"로도 약칭함), 및 유기 염기(Organic base)를 사용하는 것을 특징으로 하는 1차 알코올 산화방법이 제공된다.
- [0028] 본 발명은 HKUST-1-py를 사용함으로써 촉매의 구조적 안정성, 내구성 및 재현성을 확보함과 동시에, 반응시 종래 무기 염기(Inorganic base) 대신 유기 염기(Organic base)를 적용하여 치환기를 달리 하는 다양한 종류의 기질(1차 알코올)들에 대해 높은 반응성 및 수율을 구현할 수 있다.
- [0029] 본 발명의 1차 알코올 산화방법에 있어서, 상기 촉매는 반응물(출발물질) 대비 5mol% 정도의 양으로 사용하는 것이 적절하다. 또한 본 발명은 1차 알코올(Primary alcohol)을 대상으로 하는바, 산화반응을 통해 알데하이드가 생성된다.
- [0030] 산화반응의 출발물질인 상기 1차 알코올은 지방족보다는 방향족 1차 알코올(예컨대, 벤질 알코올), 다가 알코올보다는 1가 알코올(Monohydric alcohol)인 것이 수율 극대화 측면에서 바람직하다.
- [0031] 상기 유기 염기(Organic base)의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 예컨대 1-메틸이미다졸(= N-메틸이미다졸,

NMI; , 4-다이메틸아미노피리딘(DMAP; ) 또는 피리딘 등을 사용할 수 있다. 가장 바람직하게는, 유기 염기로서 1-메틸이미다졸(NMI)을 사용할 경우 최고의 수율을 구현할 수 있으며, 이때 1-메틸이미다졸(NMI)은 0.2 당량(eq) 정도로 투입하는 것이 적절하다.

[0032] 또한, 본 발명에 따른 알코올 산화반응시에는 보조제로서 TEMPO(2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl;



)를 함께 투입하는 것이 수율 극대화 측면에서 바람직하다.

[0033] 아울러, 본 발명의 알코올 산화반응시에는 인위적인 별도의 산화제를 투입하는 대신 산소(O₂) 환경을 조성하여 알코올의 산화를 진행하는 것이 친환경적인 측면에서 바람직하다.

[0034] 본 발명에 있어서, 알코올 산화반응은 50~90℃(예컨대, 70℃)에서 9시간 동안 정도 진행시키는 것이 적절하다. 9시간을 초과하여 지나치게 장시간(예컨대, 12시간) 동안 반응을 방치하면 최대치에 이르렀던 반응수율이 다시 떨어질 수 있다.

[0035] 본 발명에서 사용가능한 반응용매의 종류는 특별히 제한되지 않으며, 알코올 산화반응에 통상적으로 사용되는 유기용매를 사용할 수 있다. 일 구체예에서, 반응용매로는 아세토나이트릴(CH₃CN)을 사용하는 것이 적절하다.

[0036] 이상의 바람직한 예들을 모두 조합하면, HKUST-1-py를 촉매로 사용한 1차 알코올 산화와 관련된 최적의 반응조건을 수립할 수 있다.

[0037] 즉, 본 발명의 가장 바람직한 반응조건은 i) 촉매로서 800℃에서 6시간 동안 열분해된 HKUST-1("HKUST-1-py")를 출발물질 기준 5mol%의 양으로 사용하고, ii) 출발물질로서 방향족 1차 알코올인 벤질 알코올을 산화 대상으로 선정하고, iii) 유기 염기로서 1-메틸이미다졸(NMI) 0.2 당량(eq)을 투입하고, iv) 보조제로서 TEMPO(2,2,6,6-Tetramethylpiperidine 1-oxyl)를 적절량 투입하고, v) 반응용매로서 아세토나이트릴(CH₃CN)을 사용하여, vi) 산소(O₂) 환경을 조성한 상태로, vii) 70℃에서 9시간 동안 반응시키는 것이다.

[0038] 상기와 같은 특정 반응조건에 따른 경우, 반응수율(Yield)이 94% 이상(예컨대, 94%)으로 매우 높으며, 한번 사용한 촉매를 2~3 차례 재사용한 후의 반응수율이 80% 이상일 정도로 재현성 또한 우수하였다.

발명의 효과

[0039] 본 발명은 HKUST-1을 소정의 고온 조건으로 열분해하여 그 구조를 개변(HKUST-1-py)함으로써, 알코올 산화반응용 촉매로 사용시 구조가 붕괴되고 Cu 원소가 침출(Leaching)되던 종래 HKUST-1의 문제를 해결하고, 촉매의 화학적/구조적 안정성, 내구성 및 재현성을 크게 향상시킬 수 있는 장점이 있다.

[0040] 또한, 본 발명은 상기 HKUST-1-py 촉매와 더불어 반응시 유기 염기를 특정적으로 사용함으로써, 종래 무기 염기 사용시와 달리 다양한 종류의 기질(1차 알코올)에 대해 보편적으로 높은 수율을 구현할 수 있는 장점이 있다.

[0041] 아울러, 본 발명은 HKUST-1-py를 촉매로 사용한 1차 알코올 산화반응과 관련된 최적의 반응조건을 수립함으로써, 수율을 최대치로 끌어 올리고 반응효율을 극대화할 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [0042] 도 1은 HKUST-1의 열분해 후 표면적 및 기공 구조 변화를 보여주는 그래프이다(BET isotherm).
- 도 2는 HKUST-1의 열분해 전, 후 SEM 이미지를 나타낸 도면이다.
- 도 3 및 도 4는 각각 HKUST-1의 열분해 후 XRD 패턴 및 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 본 발명에 따라 HKUST-1-py를 촉매로 사용한 경우, 다양한 기질에서의 수율(Yield)을 비교하여 나타낸 테이블이다.
- 도 6은 HKUST-1을 촉매로 사용한 경우, 다양한 기질에서의 수율(Yield)을 비교하여 나타낸 테이블이다.
- 도 7은 HKUST-1-py 및 HKUST-1 각각에 대한 촉매의 재현성(재사용성)을 비교하여 나타낸 그래프이다.
- 도 8 내지 도 10은 HKUST-1-py 촉매의 우수한 재현성을 보여주는 XRD 패턴 및 XPS 스펙트럼을 나타낸 그래프이다.
- 도 11 및 도 12는 각각 HKUST-1 및 HKUST-1-py의 침출 테스트(Leaching test) 결과를 보여주는 사진 및 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

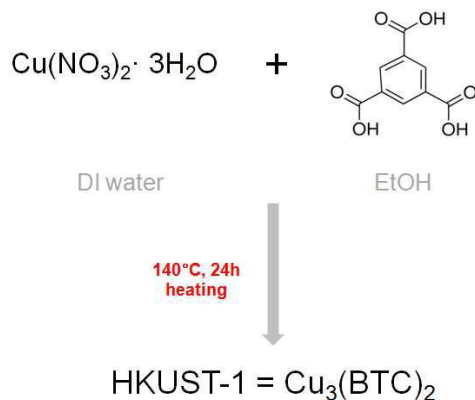
- [0043] 이하, 제조예, 실시예 및 실험예를 통해 본 발명을 보다 구체적으로 설명한다. 그러나 이들 예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐 어떠한 의미로든 본 발명의 범위가 이들 예로 한정되는 것은 아니다.

[0044] 제조예

- [0045] $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 0.9314g을 증류수에 녹이고 트리메스산(Trimesic acid) 0.4402g을 에탄올에 완전히 녹였다.

- [0046] 이어서, 각각의 솔루션을 Teflon 반응기에 넣고 밀봉한 후, 140℃의 오븐에서 24시간 동안 반응시켜 MOF(HKUST-1)를 합성하였다.

- [0047] [그림 1] HKUST-1 합성 개략도



[0048]

[0049] 실시예

- [0050] (1) HKUST-1의 열분해(HKUST-1-py 제조)

- [0051] 상기 합성된 HKUST-1을 알루미늄나 보트에 약 500mg 넣고, 시료가 담긴 알루미늄나 보트를 튜브 퍼니스 내부로 옮긴 뒤, 튜브 퍼니스 내부를 진공 상태로 만들어 주었다.

- [0052] 이어서, Ar 가스를 1NL/min의 속도로 주입하여 흘려준 뒤, 5℃/min의 속도로 온도를 올려 Target 온도(800℃)까지 도달하게 한 후, 그 온도에서 6시간 동안 유지시킨 뒤, 자연냉각을 통해 온도를 다시 상온까지 떨어뜨렸다.

[표 1] HKUST-1 열분해 조건

Cu₃(BTC)₂ Pyrolysis condition	
Condition	H: 2h 36min M: 6h (5°C/min)
Temperature	800°C
Flow gas	Ar (1NL/min)
Before weight	0.500g
After weight	0.187g

도 1에서 보듯이, 열분해 후 표면적은 감소하였고, Micro에서 Meso로 Pore의 구조에도 변화가 생긴 것을 확인하였다. 도 2에는 HKUST-1의 열분해 전, 후 SEM 이미지를 나타내었다.

도 3 및 도 4의 XRD 및 XPS를 통해 보듯이, 열분해 후 CuO가 아닌 Cu가 남게 됨을 확인하였다.

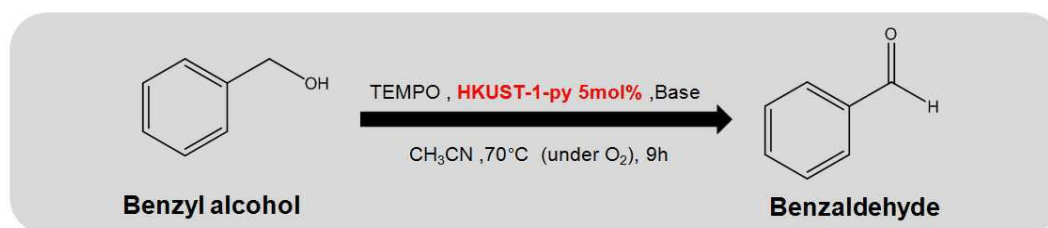
(2) 알코올 산화반응

시험관에 HKUST-1-py 5mg(0.025mmol), TEMPO 4mg(0.025mmol)을 넣고, 시험관 내부를 진공 상태로 만들어 준 뒤, 산소풍선을 이용하여 산소 환경을 조성해 주었다.

이어서, 유기 염기(NMI) 8 μ l(0.1mmol), 출발물질(Benzyl alcohol) 52 μ l(0.5mmol) 및 용매(CH₃CN)를 실린지를 이용하여 차례로 시험관 내부에 넣어주었다.

이어서, 시료가 담긴 시험관을 70°C에서 9시간 동안 유지하여 반응을 진행한 뒤, 자연냉각으로 식혀주었다.

[그림 2] 알코올 산화반응 개략도



실험예

(1) 반응조건별 수율 비교

상기 실시예(하기 Entry 8)를 비롯 다양한 반응조건들을 적용한 결과 나타나는 수율(Yield)을 비교하여 하기 표 2에 나타내었다.

[표 2] 반응조건별 수율

Entry	Catalyst	base (eq)	TEMPO	Atmosphere	Temperature	Time	Yield (%)
1	HKUST-py	Na ₂ CO ₃ (1)	O	O ₂	70	12h	11
2	HKUST-py	K ₂ CO ₃ (1)	O	O ₂	70	12h	20
3	HKUST-py	Pyridine(1)	O	O ₂	70	12h	82
4	HKUST-py	DMAP (1)	O	O ₂	70	12h	88
5	HKUST-py	NMI (1)	O	O ₂	70	12h	68
6	HKUST-py	NMI (0.5)	O	O ₂	70	12h	80
7	HKUST-py	NMI (0.2)	O	O ₂	70	12h	86
8	HKUST-py	NMI (0.2)	O	O₂	70	9h	94 , (89^b)
9	HKUST-py	DMAP (0.2)	O	O ₂	70	9h	85 , (90 ^b)
10	HKUST-py	Pyridine (0.2)	O	O ₂	70	9h	18 , (17 ^b)
11	HKUST-py	NMI (0.2)	O	Air	70	9h	21
12	HKUST-py	NMI (0.2)	O	N ₂	70	9h	23
13	X	NMI (0.2)	O	O ₂	70	9h	0
14	HKUST-py	X	O	O ₂	70	9h	12
15	HKUST-py	NMI (0.2)	X	O ₂	70	9h	15

» ^bYield using HKUST-1

상기 표 2에서 보듯이, 실시예의 경우 94%의 최고 수율을 나타낸 반면, 무기 염기를 사용한 경우 수율이 20% 이하로 매우 낮았다.

한편, 열분해되지 않은 HKUST-1와 유기 염기를 사용한 경우 실시예와 비슷한 수준의 수율을 보였다(다만, 이 경우 촉매의 재현성이 크게 떨어짐; 후술).

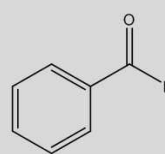
(2) 기질별 테스트(Substrate test)

실시예와 동일한 반응조건 하에서, 기질의 차이에 따라 나타나는 수율(Yield)을 비교하여 도 5(HKUST-1-py 사용) 및 도 6(HKUST-1 사용)에 나타내었다.

[그림 3] 기질별 테스트 개략도

- » Electron withdrawing group
- » Electron donating group
- » Aliphatic compound
- » Secondary alcohol

TEMPO , HKUST-1-py 5mol% ,NMI(0.2eq)
CH₃CN ,70°C (under O₂) , 9h



Aldehyde

도 5에서 보듯이, 본 발명의 경우 유기 염기를 사용함에 따라 다양한 기질에 대해 우수한 수율을 보였으며, 특히 1가의 방향족 1차 알코올들에 대한 수율이 전반적으로 높았다.

(3) 촉매별 테스트(Catalyst test)

실시예와 동일한 반응조건 하에서, 촉매의 차이에 따라 나타나는 수율(Yield)을 비교하여 하기 표 3에 나타내었다.

[표 3] 촉매별 수율

Entry	Catalyst	base (eq)	TEMPO	Atmosphere	Temperature	Time	Yield (%)
1	HKUST-py	NMI (0.2)	O	O ₂	70	9h	94
2	HKUST-1	NMI (0.2)	O	O ₂	70	9h	89
3	Cu-MOF-74	NMI (0.2)	O	O ₂	70	9h	71
4	HKUST-1	NMI (1)	O	O ₂	70	12	83
5	HKUST-1	Pyridine (1)	O	O ₂	70	12	30
6	HKUST-1	DMAP (1)	O	O ₂	70	12	53
7	HKUST-1	NMI (0.2)	O	O ₂	70	12	85
8	HKUST-1	DMAP (0.2)	O	O ₂	70	12	59
9	Cu-MOF-74	NMI (1)	O	O ₂	70	12	83
10	Cu-MOF-74	DMAP (1)	O	O ₂	70	12	85
11	Cu-MOF-74	Pyridine (1)	O	O ₂	70	12	16
12	Cu-MOF-74	NMI (0.2)	O	O ₂	70	12	60
13	Cu-MOF-74	DMAP (0.2)	O	O ₂	70	12	29

상기 표 3에서 보듯이, 본 발명에 따라 열분해된 HKUST-1(HKUST-1-py)을 촉매로 사용한 경우 가장 높은 수율을 나타내었다.

(4) 재사용성 테스트(Recycle test)

HKUST-1-py 및 HKUST-1 각각에 대한 촉매로서의 재현성(재사용성)을 비교하여 도 7에 나타내었다.

도 7에서 보듯이, 본 발명에 따라 열분해된 HKUST-1(HKUST-1-py)을 촉매로 사용한 경우, 3번의 사이클 후에도 약 90%의 수율을 유지할 정도로 재현성이 매우 우수하였다. 이러한 촉매의 우수한 재현성은 XRD 및 XPS 결과로부터도 확인되었다(도 8 내지 도 10 참조).

반면, 통상의 HKUST-1을 촉매로 사용한 경우, 촉매의 안정성 부족으로 2번째 사이클부터 바로 수율의 급격한 저하를 보였으며, 3번째 사이클의 경우는 수율이 10% 내외로서 사실상 촉매로서의 기능을 상실하였다.

(5) 침출 테스트(Leaching test)

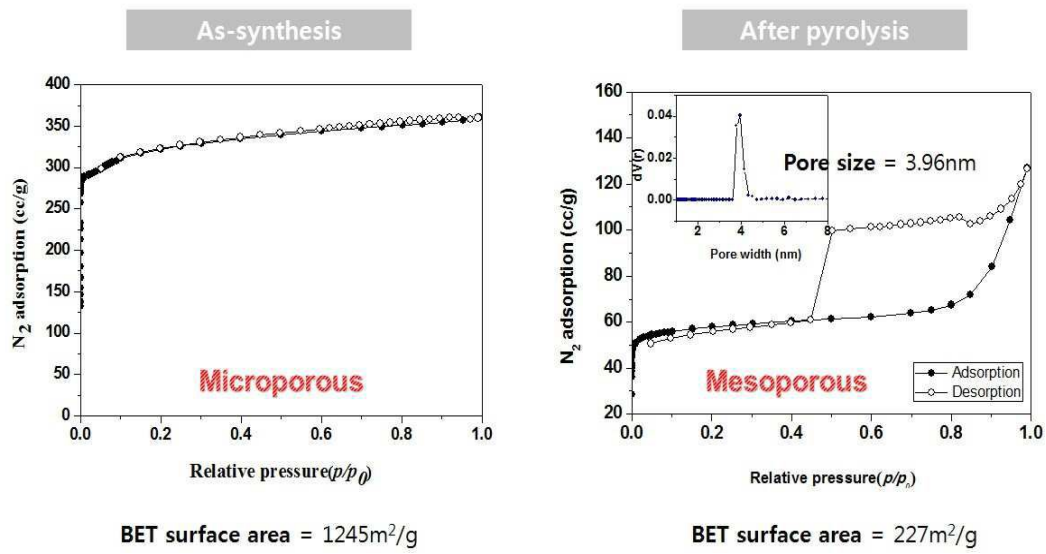
HKUST-1을 촉매로 사용하여 2 사이클 반응 후 촉매회수 단계에서 얻은 생성물의 성상을 사진으로 찍어 도 11에 나타내었다.

도 11에서 보듯이, HKUST-1의 경우 재사용하는 단계에서 구조가 붕괴되어 MOF 내의 Cu가 빠져 나와 회수 액체가 파랑색을 띄게 됨을 알 수 있다.

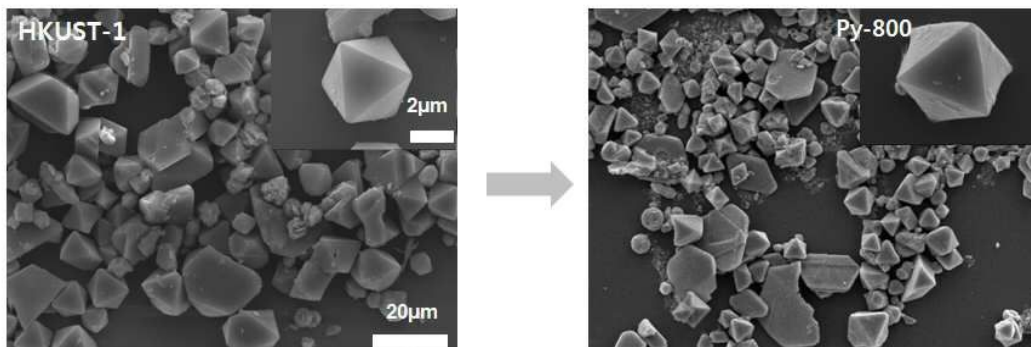
반면, 본 발명에 따른 HKUST-1-py의 경우 화학적/구조적 안정성이 우수하여 Cu의 침출이 일어나지 않음을 알 수 있다(도 12 참조).

도면

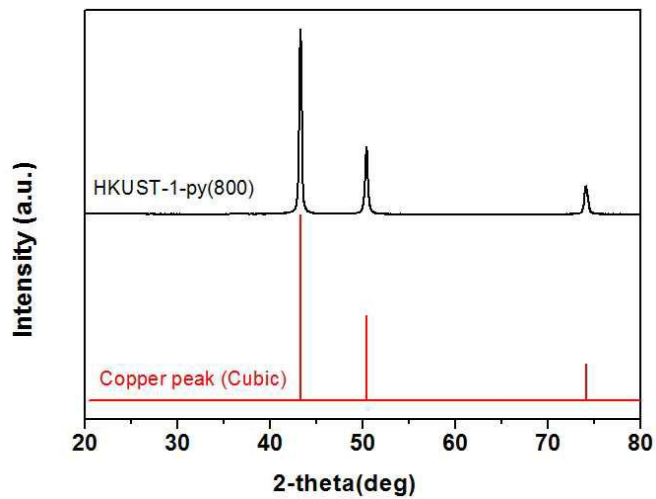
도면1



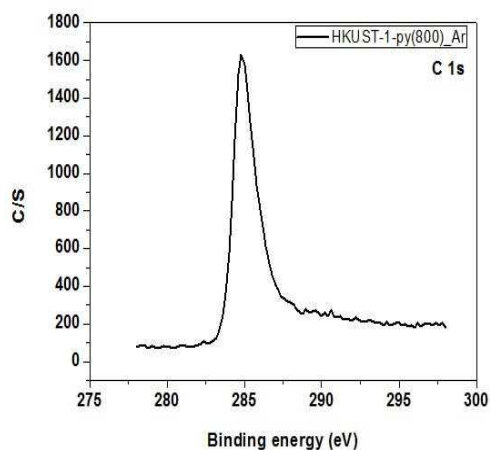
도면2



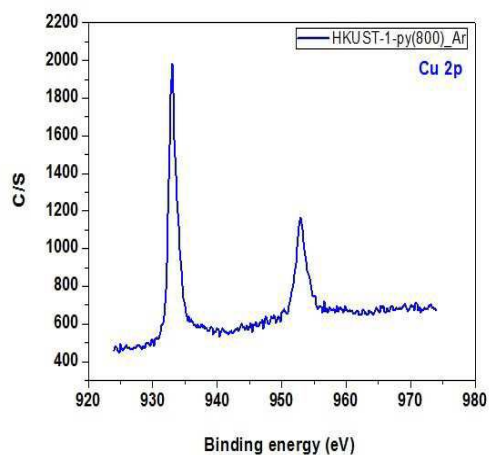
도면3



도면4



Binding energy = 284.862 eV

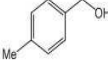
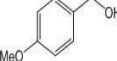
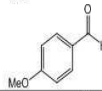
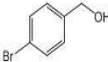
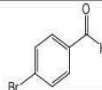
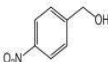
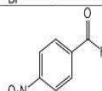
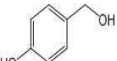
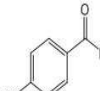
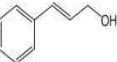
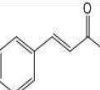
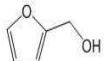


Binding energy = 932.996 eV, 953 eV

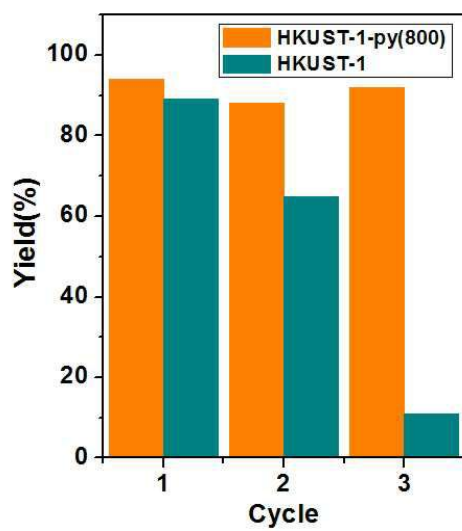
도면5

Entry	Substrate	Product	Yield(%)
1	<chem>c1ccc(cc1)CO</chem>	<chem>c1ccc(cc1)C=O</chem>	94
2	<chem>Cc1ccc(cc1)CO</chem>	<chem>Cc1ccc(cc1)C=O</chem>	87
3	<chem>COc1ccc(cc1)CO</chem>	<chem>COc1ccc(cc1)C=O</chem>	99
4	<chem>Brc1ccc(cc1)CO</chem>	<chem>Brc1ccc(cc1)C=O</chem>	99
5	<chem>[O-][N+](=O)c1ccc(cc1)CO</chem>	<chem>[O-][N+](=O)c1ccc(cc1)C=O</chem>	91
6	<chem>Oc1ccc(cc1)CO</chem>	<chem>Oc1ccc(cc1)C=O</chem>	18
7	<chem>c1ccc(cc1)/C=C/O</chem>	<chem>c1ccc(cc1)/C=C/C=O</chem>	99
8	<chem>c1ccoc1CO</chem>	<chem>c1ccoc1C=O</chem>	77
9	<chem>CCCCCCCCO</chem>	<chem>CCCCCCCC=O</chem>	27
10	<chem>Cc1ccccc1O</chem>	<chem>Cc1ccccc1C=O</chem>	trace
11	<chem>C1CCCCC1CO</chem>	<chem>C1CCCCC1C=O</chem>	trace

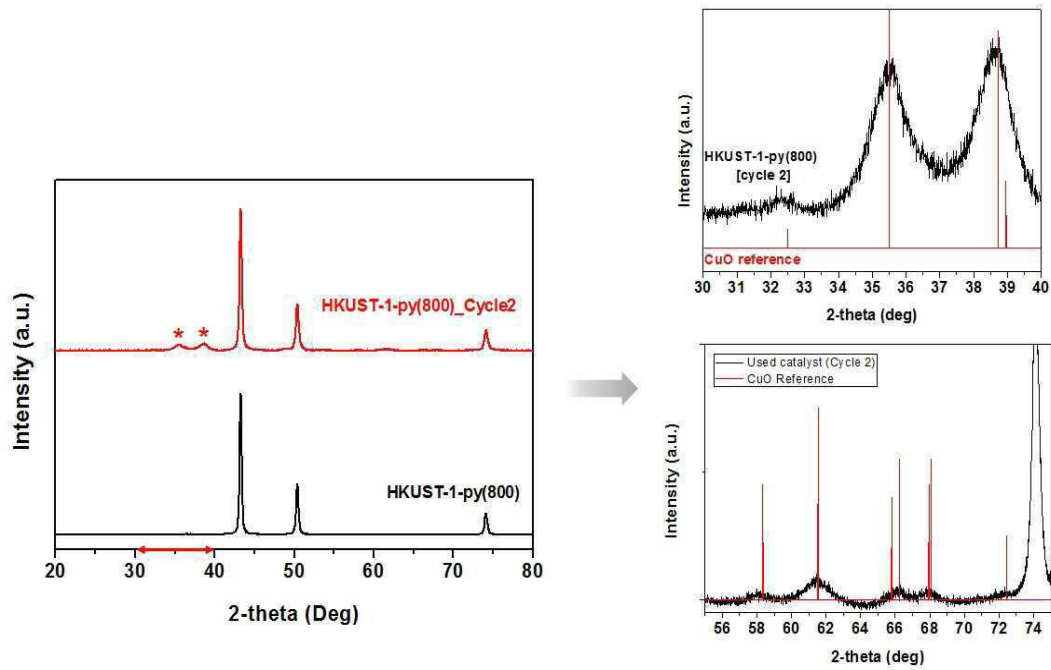
도면6

Entry	Substrate	Product	Yield(%)
1			89
2			94
3			99
4			99
5			98
6			18
7			99
8			55
9			28
10			trace
11			trace

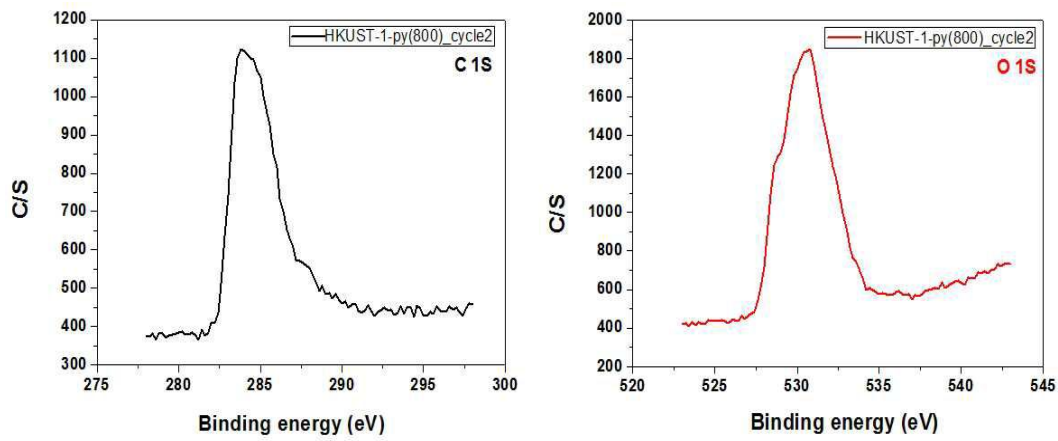
도면7



도면8



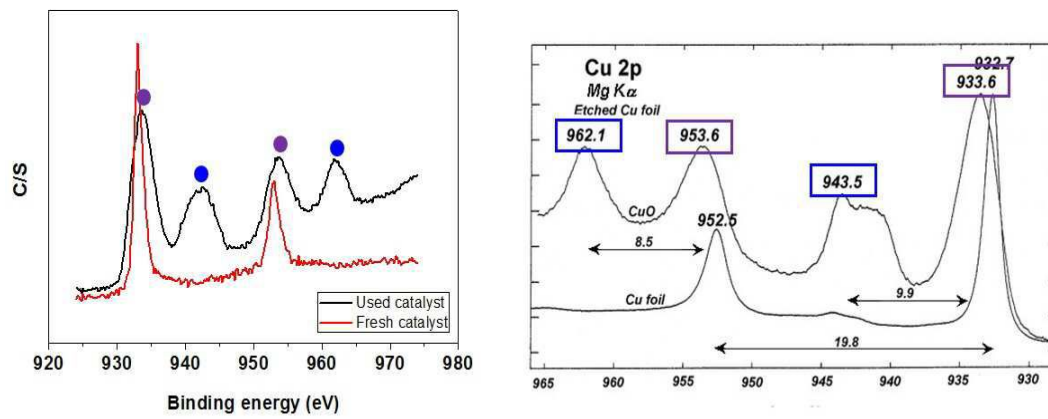
도면9



Binding energy = 283.3eV

Binding energy = 530.8eV

도면10



Binding energy = 933.6eV, 953.6eV

Binding energy = 942.4eV, 961.8eV

도면11



도면12

