



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0007524
(43) 공개일자 2020년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/00 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07F 7/00 (2013.01)
B01J 20/226 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0081731
(22) 출원일자 2018년07월13일
심사청구일자 2018년07월13일

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

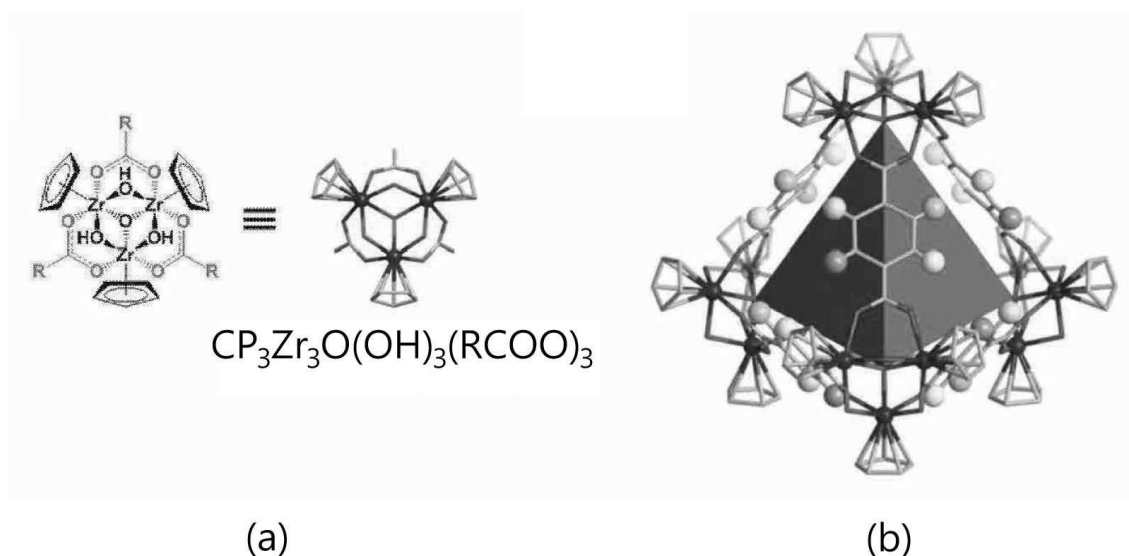
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 이소레티쿨러 금속-유기다면체 및 이의 제조방법

(57) 요약

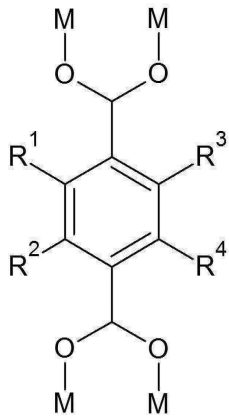
본 발명은, 이소레티쿨러 금속-유기다면체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 3핵성 금속클러스터; 및 상기 3핵성 금속클러스터와 배위 결합을 형성하는 유기연결 리간드;를 포함하고, 상기 유기연결 리간드는, 하기의 화학식 1로 표시되는 유기연결 리간드 중 1종 이상을 포함하고, 상기 유기연결 리간드는, 상기 3핵성 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



금속클러스터를 연결하여 다면체 네트워크를 형성하는 것인, 이소레티쿨러 금속-유기다면체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

[화학식 1]



(여기서, M, R¹ 내지 R⁴는 청구항 제1항에서 정의된 바와 같다.)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1D1A1A02061738

부처명 교육부

연구관리전문기관 울산과학기술원

연구사업명 한국형 SGER

연구과제명 음성 푸아송 비를 갖는 극한 금속 유기 골격체

기 여 율 1/1

주관기관 울산과학기술원

연구기간 2017.11.01 ~ 2018.10.31

명세서

청구범위

청구항 1

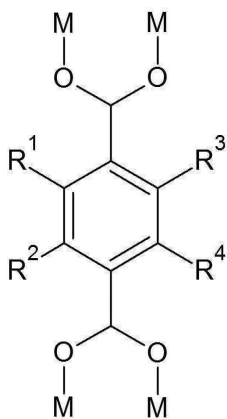
3핵성 금속클러스터; 및 상기 3핵성 금속클러스터와 배위 결합을 형성하는 유기연결 리간드;

를 포함하고,

상기 유기연결 리간드는, 하기의 화학식 1로 표시되는 유기연결 리간드 중 1종 이상을 포함하고,

상기 유기연결 리간드는, 상기 3핵성 금속클러스터를 연결하여 다면체 네트워크를 형성하는 것인, 이소레티쿨러 금속-유기다면체.

[화학식 1]



(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 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다.), 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 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택된다.)

청구항 2

제1항에 있어서,

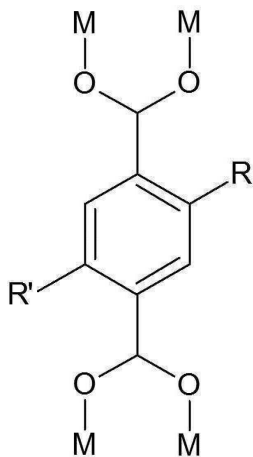
상기 화학식 1에서 R^1 내지 R^4 는, 각각, 수소, 할로젠, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH₂OR, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO₂), 술폰산기(-SO₃H), 아지드기(-N₃), 및 탄소수 1 내지 10의 알코올기에서 선택되는 것인, 이소레티쿨러 금속-유기다면체.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 유기연결 리간드는, 하기의 화학식 2로 표시되는 유기연결 리간드 중 1종 이상을 포함하는 것인, 이소레티쿨러 금속-유기다면체:

[화학식 2]



(여기서, R 및 R'는, 각각, 수소, 할로젠, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH₂OR, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO₂), 술폰산기(-SO₃H), 아지드기(-N₃) 및 탄소수 1 내지 10의 알코올기에서 선택된다.)

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 3핵성 금속클러스터는, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Zr, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함하는 것인, 이소레티쿨러 금속-유기다면체.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 3핵성 금속클러스터는, 3핵성 지르코늄 클러스터이고,

상기 3핵성 금속클러스터는, Cp₃Zr₃O(OH)₃(RCOO)₃인 것인, 이소레티쿨러 금속-유기다면체.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 이소레티쿨러 금속-유기다면체는, 20 % 내지 80%의 부피 분율의 기공을 포함하는 것인, 이소레티쿨러 금속-유기다면체.

청구항 7

제1항의 이소레티쿨러 금속-유기다면체를 포함하는, 흡착물질.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 흡착물질은, 탄화수소, 수분, 휘발성 유기 화합물 또는 산성가스 흡착용인 것인, 흡착물질.

청구항 9

3핵성 금속클러스터 전구체; 유기연결 리간드 전구체; 및 용매;를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계; 및

상기 반응 혼합물을 가열하여 이소레티쿨러 금속-유기다면체를 형성하는 단계;

를 포함하는,

이소레티쿨러 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 금속-유기다면체를 형성하는 단계는, 상온 내지 200 °C에서 상기 반응 혼합물을 가열하는 것인, 이소레티쿨러 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 3핵성 금속 클러스터 전구체는, 금속 메탈로센의 황산염, 질산염, 염산염, 탄산염, 할로젠염, 인산염, 수소화물 및 수산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 이소레티쿨러 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

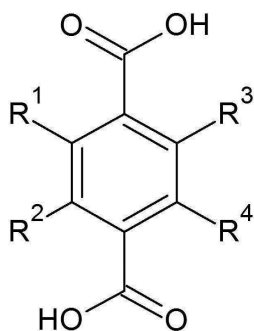
상기 3핵성 금속 클러스터 전구체는, Cp_2ZrCl_2 , Cp_2ZrH_2 , Cp_2ZrClH 및 Cp_2ZrBr_2 으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 이소레티쿨러 금속-유기다면체의 제조방법.

청구항 13

제9항에 있어서,

상기 유기연결 리간드 전구체는, 하기의 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것인, 이소레티쿨러 금속-유기다면체의 제조방법.

[화학식 3]



(여기서, R¹ 내지 R⁴는, 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 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다.), 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 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택된다.)

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 이소레티쿨러 금속-유기다면체 및 이소레티쿨러 금속-유기다면체의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

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

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

[0004] MOP 및 MOF를 다공성 재료를 위한 빌딩 블록으로 활용하여 케이지 기반 구조를 합성에 대한 연구가 진행되고 있고, Zhou, Su, Wang(J.-R. Li, D. J. Timmons and H.-C. Zhou, J. Am. Chem. Soc., 2009, 131, 6368-6369; H.-N. Wang, X. Meng, G.-S. Yang, X.-L. Wang, K.-Z. Shao, Z.-M. Su and C.-G. Wang, Chem. Commun., 2011, 47, 7128-7130) 등에서 보고된 바와 같이 3D MOF를 형성하기 위해서 MOP와 피리딜계 기둥(pyridyl pillars)을 연결하는 것을 제시하고 있다. 이 경우에는, 경질 유기 연결기가 배위-유도 자체 조립(coordination-driven self-assembly)에 의해서 개별 MOP 케이지를 연결하고, 유연한 유기 연결기와 MOP의 연결은, 이러한 두 개의 모이어티가 폴리머 및 MOF의 특성을 동시에 유지하고, 가공성을 향상시킬 수 있다.

[0005] 이와 유사한 합성 공정은, MOF 내에 유연한 유기 모이어티에 의한 가교 결합으로, Lee(Y.-H. Kiang, G. B. Gardner, S. Lee and Z. Xu, J. Am. Chem. Soc., 2000, 122, 6871-6883), Sada(T. Ishiwata, Y. Furukawa, K. Sugikawa, K. Kokado and K. Sada, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135, 5427-5432) 및 Wang(Y. Zhang, X. Feng, H. Li, Y. Chen, J. Zhao, S. Wang, L. Wang and B. Wang, Angew. Chem., Int. Ed., 2015, 54, 4259-4263)에서 보고되고 있고, 보고된 MOF-폴리머 혼성 물질은, 수백 나노미터인 MOF 입자 크기로 인하여 분자 수준의 균질성이 부족한 문제점이 있다. Cohen(T.-H. Chen, L. Wang, J. V. Trueblood, V. H. Grassian and S. M. Cohen, J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 9646-9654)은 3 차원 고분자 프레임워크의 합성을 위한 케이지 모이어티를 갖는 고분자 모이어티를 적용한 것을 보고하였고, Kitagawa(N. Hosono, M. Gochomori, R. Matsuda, H. Sato and

S. Kitagawa, J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 6525-6531) 및 Furukawa(R. Kawano, N. Horike, Y. Hijikata, M. Kondo, A. Carne-Sanchez, P. Larpent, S. Ikemura, T. Osaki, K. Kamiya, S. Kitagawa, S. Takeuchi and S. Furukawa, Chem, 2017, 2, 393-403)은 유연한 분자에 결합된 MOPs를 개발하였으나, MOP-폴리머 혼합 물질에서 MOP의 취약한 특성으로 인해 MOP 케이지에서 유래하는 고유 다공성을 입증하지 못하였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 다양한 작용기를 갖는 유기연결 리간드에 의해 기하학적 형태의 다면체 네트워크를 형성한 3핵성 금속클러스터를 포함하는, 이소레티쿨러 금속-유기다면체에 관한 것이다.

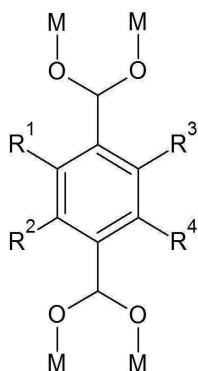
[0007] 본 발명은, 본 발명에 의한 이소레티쿨러 금속-유기다면체를 포함하는 흡착 물질에 관한 것이다.

[0008] 본 발명은, 본 발명에 의한 이소레티쿨러 금속-유기다면체의 제조방법에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0009] 본 발명의 일 실시예에 따라, 3핵성 금속클러스터; 및 상기 3핵성 금속클러스터와 배위 결합을 형성하는 유기연결 리간드;를 포함하고, 상기 유기연결 리간드는, 하기의 화학식 1로 표시되는 유기연결 리간드 중 1종 이상을 포함하고, 상기 유기연결 리간드는, 상기 3핵성 금속클러스터를 연결하여 다면체 네트워크를 형성하는 것인, 이소레티쿨러 금속-유기다면체에 관한 것이다.

[0010] [화학식 1]



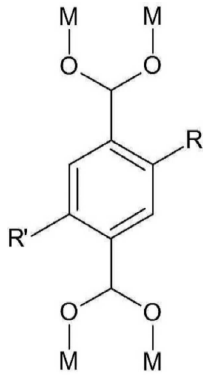
[0011]

[0012] (여기서, M은, 3핵성 금속 클러스터의 금속과 연결 부위이고, R¹ 내지 R⁴는, 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 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다.), 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 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택된다.)

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁴는, 각각, 수소, 할로젠, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH₂OR, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO₂), 술폰산기(-SO₃H), 아지드기(-N₃) 및 탄소수 1 내지 10의 알코올기에서 선택되는 것일 수 있다.

[0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기연결 리간드는, 하기의 화학식 2로 표시되는 유기연결 리간드 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0015] [화학식 2]



[0016]

[0017] (여기서, R 및 R'는, 각각, 수소, 할로겐, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH₂OR, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO₂), 술폰산기(-SO₃H), 아지드기(-N₃) 및 탄소수 1 내지 10의 알코올기에서 선택된다.)

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 3핵성 금속클러스터는, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Zr, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 3핵성 금속클러스터는, 3핵성 지르코늄 클러스터이고, 상기 3핵성 금속클러스터는, Cp₃Zr₃O(OH)₃(RCOO)₃인 것일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이소레티쿨러 금속-유기다면체는, 20 % 내지 80 %의 부피 분율의 기공을 포함하는 것일 수 있다.

[0021] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 이소레티쿨러 금속-유기다면체를 포함하는, 흡착물질에 관한 것이다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 흡착물질은, 기체, 액체 및 고체 중 1종 이상을 흡착하는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 흡착물질은, 탄화수소, 수분, 휘발성 유기 화합물 또는 산성가스 흡착용인 것일 수 있다.

[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 3핵성 금속클러스터 전구체; 유기연결 리간드 전구체; 및 용매;를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계; 및 상기 반응 혼합물을 가열하여 이소레티쿨러 금속-유기다면체를 형성하는 단계;를 포함하는, 이소레티쿨러 금속-유기다면체의 제조방법에 관한 것일 수 있다.

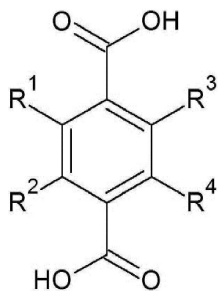
[0025] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속-유기다면체를 형성하는 단계는, 상온 내지 200 °C에서 상기 반응 혼합물을 가열하는 것일 수 있다.

[0026] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 3핵성 금속 클러스터 전구체는, 금속 메탈로센의 황산염, 질산염, 염산염, 탄산염, 할로겐염, 인산염, 수소화물 및 수산화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0027] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 3핵성 금속 클러스터 전구체는, Cp₂ZrCl₂, Cp₂ZrH₂, Cp₂ZrClH 및 Cp₂ZrBr₂으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0028] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 유기연결 리간드 전구체는, 하기의 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것인, 이소레티쿨러 금속-유기다면체의 제조방법에 관한 것이다.

[0029] [화학식 3]



[0030]

[0031] (여기서, R¹ 내지 R⁴는, 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 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다.), 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 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택된다.)

발명의 효과

[0032] 본 발명은, 유기연결 리간드를 이용하여 구조적 및 화학적으로 안정하고, 다공성을 갖는 이소레티쿨러 금속-유기다면체를 제공할 수 있다.

[0033] 본 발명에 의한 금속-유기다면체는, 내부동공을 가지므로, 가스 저장 및 분리 또는 분자 흡착 및 촉매 등과 같은 다양한 응용이 가능할 수 있다.

[0034] 본 발명은, 다양한 작용기로 치환된 유기연결 리간드를 적용하여, 화학반응 등과 같은 다양한 기능을 갖는 이소레티쿨러 금속-유기다면체를 제공할 수 있고, 예를 들어, 유기연결 리간드에 NH₂ 작용기의 도입 시 축합반응을 통해 여러 유기분자와의 결합을 기대할 수 있고, N₃ 작용기의 경우 클릭 반응으로 다양한 생체분자와의 결합이 가능한 이소레티쿨러 금속-유기다면체를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0035] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따라, 3핵성 지르코늄 클러스터에 의한 이소레티쿨러 금속-유기다면체의 다면체 네트워크의 구조를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 이소레티쿨러 금속-유기다면체의 다면체 네트워크(또는, 케이지)들의 위치 환경 및 상기 다면체 네트워크의 패킹(packaging) 패턴을 예시적으로 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 실시예에서 제조된 이소레티쿨러 금속-유기다면체의 X-ray diffraction 패턴을 나타낸 것이다.

도 4a는, 본 발명의 실시예에서 제조된 UMOP-1의 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4b는, 본 발명의 실시예에서 제조된 UMOP-1-OH의 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4c는, 본 발명의 실시예에서 제조된 UMOP-1-(OH)₂의 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4d는, 본 발명의 실시예에서 제조된 UMOP-1-CH₃의 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4e는, 본 발명의 실시예에서 제조된 UMOP-1-Br의 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4f는, 본 발명의 실시예에서 제조된 UMOP-1-NO₂의 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4g는, 본 발명의 실시예에서 제조된 UMOP-1-N₃의 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 실시예에서 제조된 이소레티쿨러 금속-유기다면체 시리즈의 77K 에서의 질소 흡착 데이터를

나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 실시예에서 제조된 이소레티쿨러 금속-유기다면체 시리즈의 공동 크기의 분포 (pore size distribution)를 나타낸 것이다.

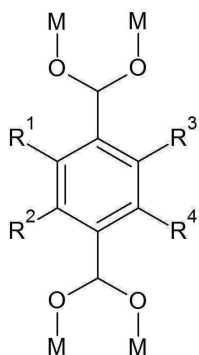
도 7은, 본 발명의 실시예에서 제조된 이소레티쿨러 금속-유기다면체 시리즈의 273K 에서의 질소 흡착 데이터를 나타낸 것이다.

도 8은, 본 발명의 실시예에서 제조된 이소레티쿨러 금속-유기다면체 시리즈의 이산화탄소 흡착 엔탈피를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0036] 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.
- [0037] 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.
- [0038] 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.
- [0039] 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.
- [0040] 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 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다.
- [0041] 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 청구범위의 범위에 속한다.
- [0042] 본 발명은, 이소레티쿨러 금속-유기다면체에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이소레티쿨러 금속-유기다면체는, 유기연결 리간드(또는, 유기 연결제)에 의해 기하학적 형태로 다면체 네트워크를 형성한 3핵성 금속클러스터를 포함하고, 화학적 안정성이 우수하고, 다공성의 이소레티쿨러 금속-유기다면체일 수 있다.
- [0043] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 이소레티쿨러 금속-유기다면체는, 3핵성 금속클러스터; 및 상기 3핵성 금속클러스터와 배위 결합을 형성하는 유기연결 리간드; 를 포함할 수 있다.
- [0044] 상기 3핵성 금속클러스터는, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Zr, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Zr일 수 있다. 예를 들어, 상기 3핵성 금속클러스터는, $Cp_3Zr_3O(OH)_3(RCOO)_3$ 일 수 있다.
- [0045] 상기 유기연결 리간드는, 상기 3핵성 금속클러스터와 배위 결합을 형성하여 상기 3핵성 금속클러스터의 구조를 유지하면서 3핵성 금속클러스터를 연결하여 다공성의 3핵성 금속클러스터의 다면체 네트워크를 형성할 수 있다. 상기 유기연결 리간드는, 다양한 화학적용기가 치환되고, 이를 이용하여 3핵성 금속클러스터의 구조적 변형 없이 다양한 화학적 반응과 응용에 이용할 수 있도록 화학적 작용기를 갖는 이소레티쿨러 금속-유기다면체 시리즈를 제공할 수 있다.
- [0046] 상기 유기연결 리간드는, 하기의 화학식 1로 표시되는 유기연결 리간드 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0047] [화학식 1]



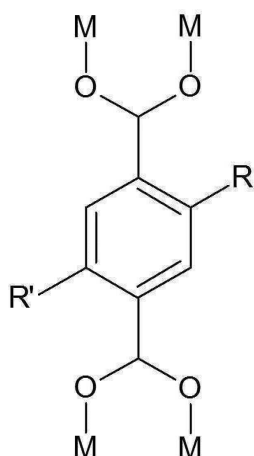
[0048]

[0049] 여기서, M은, 3핵성 금속 클러스터의 금속과 연결 부위이고, R¹ 내지 R⁴는, 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 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다.), 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 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택될 수 있다.

[0050] 바람직하게는, 상기 화학식 1에서 R¹ 내지 R⁴는, 각각, 수소, 할로젠, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH₂OR, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO₂), 술폰산기(-SO₃H), 아지드기(-N₃) 및 탄소수 1 내지 10의 알코올기에서 선택될 수 있다.

[0051] 더 바람직하게는, 상기 유기연결 리간드는, 하기의 화학식 2로 표시되는 유기연결 리간드 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0052] [화학식 2]



[0053]

[0055] 여기서, R 및 R'는, 각각, 수소, 할로젠, 히드록시기(-OH), 탄소수 1 내지 10의 알킬기, 탄소수 2 내지 10의 알케닐기, 탄소수 1 내지 10의 알콕실기, 카르복실기(-COOH), 에테르기(-CH₂OR, R은 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및 탄소수 2 내지 10의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기에서 선택된다.), 니트로기(-NO₂), 술폰산기(-SO₃H), 아지드기(-N₃) 및 탄소수 1 내지 10의 알코올기에서 선택될 수 있다.

[0063] 예를 들어, 상기 기체로 산성, 염기성 가스, 탄화수소류, 오존 가스, 유기 및 무기계 유리 가스 등일 수 있으며, 보다 구체적으로, 이산화탄소, 일산화탄소, NO_x, SO_x, HCl, HF, NH₃, 메틸아민, 포름알데히드, 황화수소, 아민, 메틸메르캅탄, 수소, 산소, 질소, 메탄, 파라핀, 올레핀 등일 수 있고, 상기 액체로 VOC (휘발성 유기 화합, Volatile Organic Compounds), 살균제, 가솔린, 디젤, 오일, 알코올 등이며, 상기 고체로는 전이금속, Pt, Pd 등의 귀금속, Hg, Cr 등의 이온 및/또는 입자, 100 nm 이하의 나노입자 등일 수 있다.

[0064] 예를 들어, 상기 언급한 물질의 흡착, CO/CO₂ 분리, H₂S/CO₂/CH₄ 분리, N₂/프로판/프로필렌 분리, 자일렌 이성질체 분리, N₂/S 분리, 유기 질소화합물 흡착, 유기 황화합물 흡착 등에 이용될 수 있다.

[0065] 예를 들어, 상기 흡착물질은, 히트펌프용 흡착제, 냉방기용 흡착제 및 수분 흡착제 등일 수 있다.

[0066] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 이소레티쿨러 금속-유기다면체를 포함하는 촉매물질에 관한 것으로, 상기 촉매물질은, 불균일 촉매, 산/염기 촉매, 산화/환원 촉매, 광촉매, 촉매담체 등일 수 있다.

[0067] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 이소레티쿨러 금속-유기다면체를 포함하는, 센서에 관한 것일 수 있고, 상기 센서는, 생체 반응 또는 물질 감지를 위한 센서, 가스 센서 등일 수 있다.

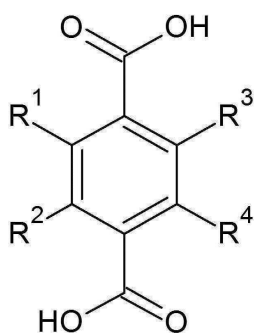
[0068] 본 발명은, 본 발명에 의한 이소레티쿨러 금속-유기다면체의 제조방법에 관한 것으로, 상기 이소레티쿨러 금속-유기다면체의 제조방법은, 3핵성 금속클러스터 전구체; 유기연결 리간드 전구체; 및 용매;를 포함하는 반응 혼합물을 수득하는 단계; 및 상기 반응 혼합물을 가열하여 이소레티쿨러 금속-유기다면체를 형성하는 단계;를 포함할 수 있다.

[0069] 상기 이소레티쿨러 금속-유기다면체의 제조방법은, 유기연결 리간드를 이용하여 3핵성 금속클러스터의 구조 상의 변화 없이 다면체 네트워크를 형성하고, 미세다공성(microporous)을 나타낼 수 있다.

[0070] 상기 3핵성 금속 클러스터 전구체는, 금속 메탈로센의 황산염, 질산염, 염산염, 탄산염, 할로젠염, 인산염, 수산화물 및 수소화물로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있고, 상기 3핵성 금속 클러스터 전구체는, Al, Cr, Fe, Hf, Mn, Ti, V, Zr, Ca, Ce, Mg, Sc, Y, La, Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb 및 Lu으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상의 금속을 포함할 수 있고, 바람직하게는 Zr일 수 있다. 예를 들어, Cp₂ZrCl₂, Cp₂ZrH₂, Cp₂ZrClH, Cp₂ZrBr₂ 등일 수 있다.

[0071] 상기 유기연결 리간드 전구체는, 하기의 화학식 3으로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있고, 하기의 화학식 3에서 R¹ 내지 R⁴에 치환되는 작용기를 다양하게 조절하여 3핵성 금속클러스터의 기능을 개선 및 부여할 수 있다.

[0072] [화학식 3]



[0073]

[0074] 여기서, R¹ 내지 R⁴는, 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 및 탄소수 2 내지 30의 알케닐기에서 선택된다.), 아민기(-NRR', R 및 R'은 각각, 수소 및 탄소수 1 내지 50의 알킬기에서 선택된다.), 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 및 탄소수 5 내지 탄소수 30의 헤테로아릴기에서 선택될 수 있다.

[0075] 상기 용매는, 물 및/또는 유기용매를 포함할 수 있고, 상기 유기 용매는, 탄소수 1 ~ 10의 알코올, 에틸렌 글리

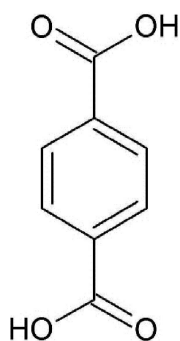
콜, 글리세롤과 같은 알킬렌 폴리올, 시클로헥산올, 탄소수 2 ~ 10 케톤, 탄화수 N,N'-디메틸포름아미드(DMF), N,N-디에틸포름아미드(DEF), N,N-디메틸아세트아미드(DMA), 아세트니트릴, 디옥산, 클로로벤젠, 피리딘, N-메틸 피롤리돈(NMP), 설펜, 테트라하이드로퓨란(THF), 감마-부티로락톤, C1-C12 알킬아민, 헥산, 헵탄, 옥탄, 톨루엔, 아세톤, 메틸에틸케톤, 클로로포름, 디클로로메탄 등일 수 있다.

[0076] 상기 금속-유기다면체를 형성하는 단계는, 상온 이상; 50 °C 이상; 50 °C 내지 200 °C; 50 °C 내지 150 °C; 또는 50 °C 내지 80 °C에서 상기 반응 혼합물을 가열할 수 있다.

[0077] 실시예 1: UMOP-1

[0078] Cp_2ZrCl_2 (17.5 mg, 0.06 mmol) 및 하기의 BDC로 표시되는 화합물(0.03 mmol), DMA (1 mL) 및 H_2O (150 μL)를 혼합한 이후, 초음파 처리하여 반응 용액을 제조하였다. 상기 반응 용액은, 60 °C에서 8 시간 동안 가열한 이후 4 시간 동안 냉각시켰다. 큐빅 결정이 형성되고 fresh DMA로 세척하고 건조하였다.

[0079] [H_2BDC]

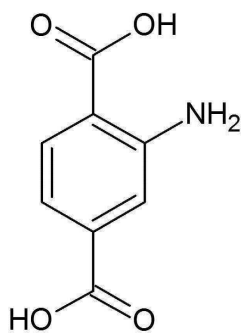


[0080]

[0081] 실시예 2: UMOP-1- NH_2

[0082] 하기의 $\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$ 로 표시된 화합물 및 DMA (1 mL) 대신 DEF (1 mL)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 생성물을 획득하였다.

[0083] [$\text{H}_2\text{BDC-NH}_2$]

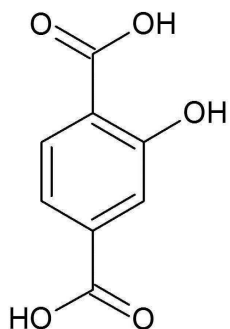


[0084]

[0085] 실시예 3: UMOP-1-OH

[0086] 하기의 $\text{H}_2\text{BDC-OH}$ 로 표시된 화합물을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 생성물을 획득하였다.

[0087] [H₂BDC-OH]

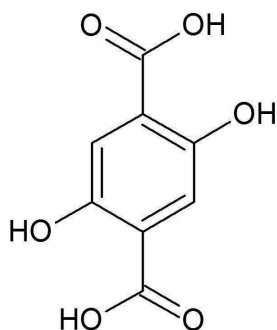


[0088]

[0089] 실시예 4: UMOP-1-(OH)₂

[0090] 하기의 H₂BDC-(OH)₂로 표시된 화합물을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 생성물을 획득하였다.

[0091] [H₂BDC-(OH)₂]

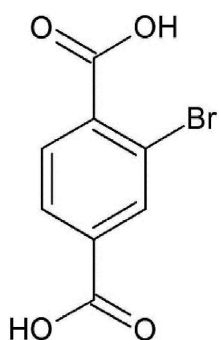


[0092]

[0093] 실시예 5: UMOP-1-Br

[0094] 하기의 H₂BDC-Br 로 표시된 화합물을 사용하고, H₂O (150 μL) 대신 H₂O (50 μL)를 사용한 것, 60 °C 가열 대신 30 °C에서 24 시간 반응한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 생성물을 획득하였다.

[0095] [H₂BDC-Br]

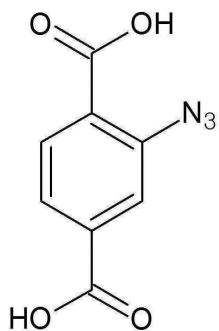


[0096]

[0097] 실시예 6: UMOP-1-N₃

[0098] 하기의 H₂BDC-N₃로 표시된 화합물을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 생성물을 획득하였다.

[0099] [H₂BDC-N₃]

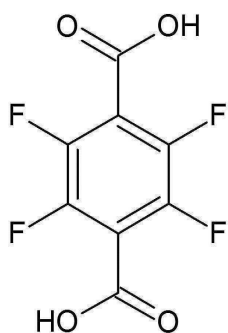


[0100]

[0101] 실시예 7: UMOP-1-F₄

[0102] 하기의 H₂BDC-F₄로 표시된 화합물을 사용하고, H₂O (150 μL) 대신 H₂O (100 μL)를 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 생성물을 획득하였다.

[0103] [H₂BDC-F₄]

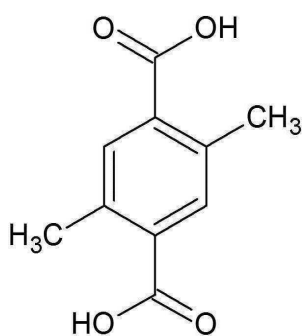


[0104]

[0105] 실시예 8: UMOP-1-(CH₃)₂

[0106] 하기의 H₂BDC-(CH₃)₂로 표시된 화합물을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 생성물을 획득하였다.

[0107] [H₂BDC-(CH₃)₂]

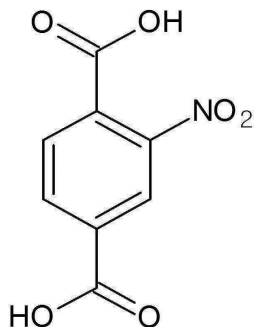


[0108]

[0109] 실시예 9: UMOP-1-NO₂

[0110] 하기의 H₂BDC-NO₂로 표시된 화합물을 사용한 것 외에는 실시예 1과 동일한 방법으로 생성물을 획득하였다.

[0111] [H₂BDC-NO₂]



[0112]

[0113] 평가예

[0114] (1) powder X-ray diffraction 패턴

[0115] 실시예 1 내지 9의 금속-유기다면체의 powder X-ray diffraction 패턴을 측정하여 도 3에 나타내었다. 도 3에서 다양한 작용기가 치환된 유기연결 리간드가 도입되었으나, 사면체 케이지가 팩킹된 3핵성 지르코늄 클러스터의 결정 구조는 유지되는 것을 확인할 수 있다.

[0116] (2) 단결정 회절 데이터

[0117] 실시예 1 내지 실시예 5의 금속-유기다면체의 단결정 회절 데이터를 측정하여 하기의 표 1에 나타내었다. 표 1에서 금속-유기다면체의 공간군 및 셀 파라미터를 확인할 수 있다. 상기 3핵성 지르코늄 클러스터는 Cp₂ZrCl₂의 가수분해에 의해서 형성되고, 유기연결 리간드는 3핵성 지르코늄 클러스터에 배위되고 사면체 케이지를 형성한다.

표 1

	UMOP-1	UMOP-1-NH ₂	UMOP-1-OH	UMOP-1-(OH) ₂	UMOP-1-Br
Molecular formula	Zr ₁₂ C ₁₁₂ O ₄₀ N ₂ Cl ₈ H ₁₁₂	Zr ₁₂ C ₁₁₆ O ₄₀ N ₈ Cl ₈ H ₁₂₆	Zr ₁₂ C ₁₁₂ O ₄₆ N ₂ Cl ₈ H ₁₁₂	Zr ₁₂ C ₁₁₂ O ₅₂ N ₂ Cl ₈ H ₁₁₂	Zr ₁₂ C ₁₁₂ O ₄₀ N ₂ Cl ₈ Br ₈ H ₁₁₂
Temperature	100K	100K	100K	100K	100K
Crystal system	Trigonal	Cubic	Cubic	Cubic	Cubic
Space group	R-3m	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m	Fm-3m
Unit cell dimensions	a=26.274(4) Å c=60.326(12) Å	a=36.748(4) Å	a=36.918(4) Å	a=36.616(4) Å	a=36.738(4) Å
V (Å ³)	36066(12)	49626(17)	50316(18)	49093(17)	49583(17)
Z	6	8	8	8	8
ρ _{calc} (g·cm ⁻³)	0.948	0.958	0.932	0.981	1.048
μ (mm ⁻¹)	0.574	0.559	2.564	0.568	1.490
R ₁ , I > 2σ(I)	0.0812	0.0758	0.0776	0.0892	0.0936
wR ₂ , I > 2σ(I)	0.3041	0.3085	0.3166	0.341	0.3348

[0118]

[0119] (3) 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼

[0120] 실시예 1 내지 실시예 5에서 제조된 금속-유기다면체의 전자분무이온화 질량 분석 스펙트럼을 측정하여 도 4에 나타내었다.

[0121] 도 4를 살펴보면, 금속-유기다면체 케이지 하나를 U라고 하였을 때, [U]⁴⁺, [U-H]³⁺, [U-2H]²⁺의 피크를 공통적으로 확인할 수 있고, 이는 금속-유기다면체 케이지가 부서지지 않고 관측되는 것을 보여준다. 또한 동위원소 분포 패턴이 이론값과 일치하는 것을 확인할 수 있었다.

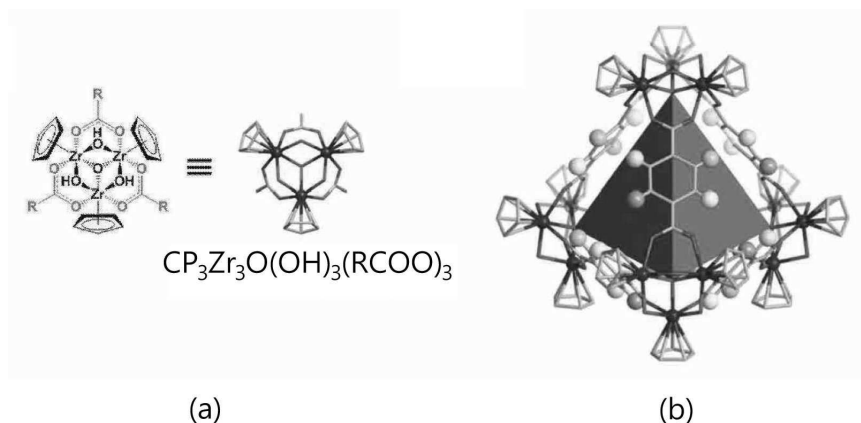
[0122] (4) 질소 흡착 데이터

[0123] 실시예 1 내지 실시예 5에서 제조된 금속-유기다면체의 질소 흡착 데이터를 측정하여 도 5에 나타내었다. 도 5를 살펴보면, 상기 금속-유기다면체는 각각 상이한 질소 흡착 양을 가지지만, 흡착 그래프가 모두 미소 공동(microporosity)을 나타내고 있다.

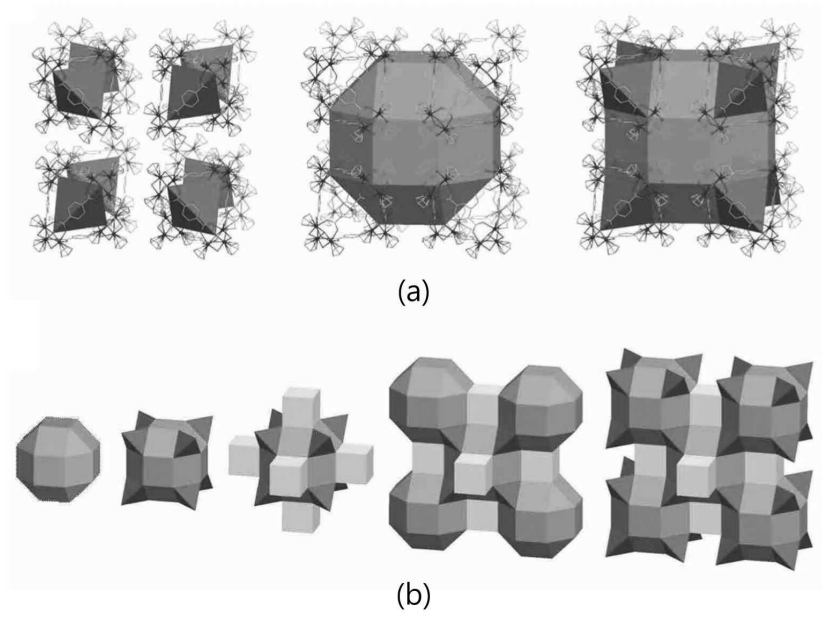
- [0124] (5) 공동 크기의 분포 (pore size distribution)
- [0125] 실시예 1 내지 실시예 5에서 제조된 금속-유기다면체의 공동 크기의 분포를 측정하여 도 6에 나타내었다.
- [0126] 도 6을 살펴보면, 금속-유기다면체는 모두 공통적으로 6 Å 사이즈의 공동 크기를 나타내고 있고, 이는 사면체 케이지의 내부 공동에 해당한다. 또한, 질소 흡착량이 많았던 금속-유기다면체인 경우에 11 Å 또는 18 Å 부근의 공동이 더 많음을 확인할 수 있다.
- [0127] (6) 이산화탄소 흡착 특성
- [0128] 실시예 1 내지 실시예 5에서 제조된 금속-유기다면체의 이산화탄소 흡착 데이터 및 이산화탄소 흡착 엔탈피를 측정하여 도 7 및 도 8에 나타내었다.
- [0129] 도 7은, 273K에서 측정한 이산화탄소 흡착 데이터이고, 도 8은 273K와 298K에서 얻은 흡착데이터로부터 흡착엔탈피를 계산한 것이다.
- [0130] 도 7의 이산화탄소 흡착 데이터에서 UMOP-1과 UMOP-1-OH의 경우 1 bar에서 높은 흡착량을 나타내고, 0.15bar에서는 UMOP-1-OH가 가장 높은 흡착량을 나타내는 것을 확인할 수 있다.
- [0131] 도 8의 흡착엔탈피에서 초기 흡착영역으로 22 - 33 kJ/mol 사이의 값들을 확인하였고 UMOP-1-Br과 UMOP-1-OH가 높은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0132] 본 발명은, 다공성이고 화학적으로 안정한 이소레티쿨러 금속-유기다면체를 제공할 수 있고, 이소레티쿨러 금속-유기다면체는 유기연결 리간드에 다양한 작용기를 도입함으로써, 금속-유기다면체의 구조적 손상 없이 화학적 기능을 제공할 수 있는 작용기가 도입된 이소레티쿨러 금속-유기다면체를 제공할 수 있다.

도면

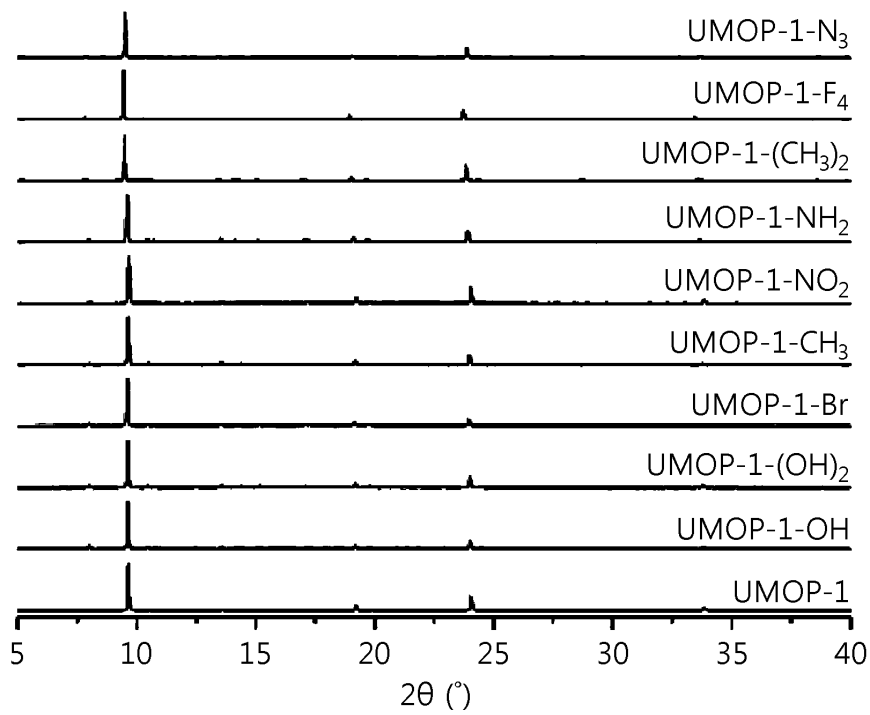
도면1



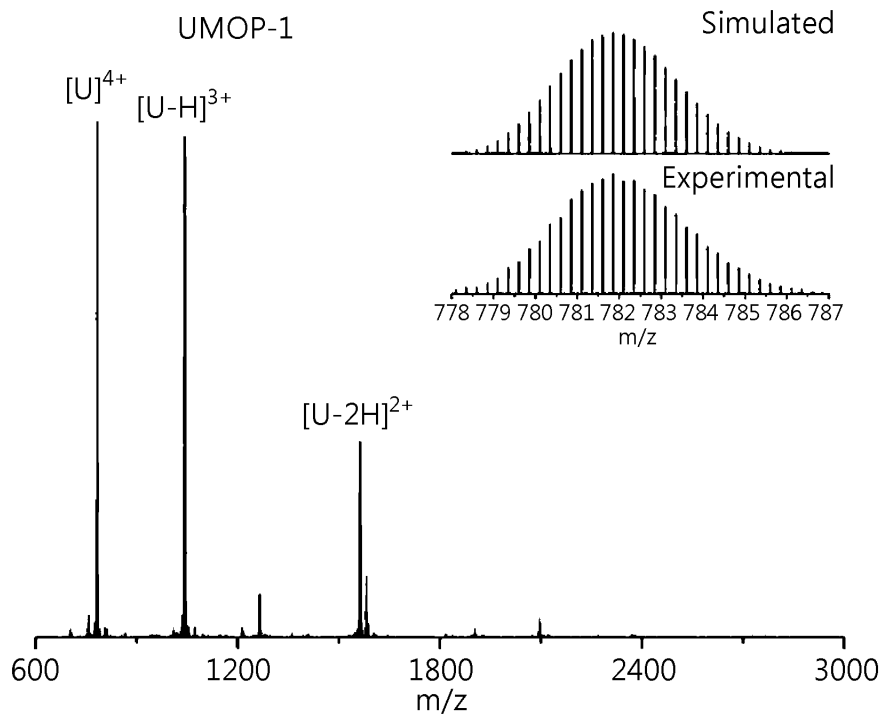
도면2



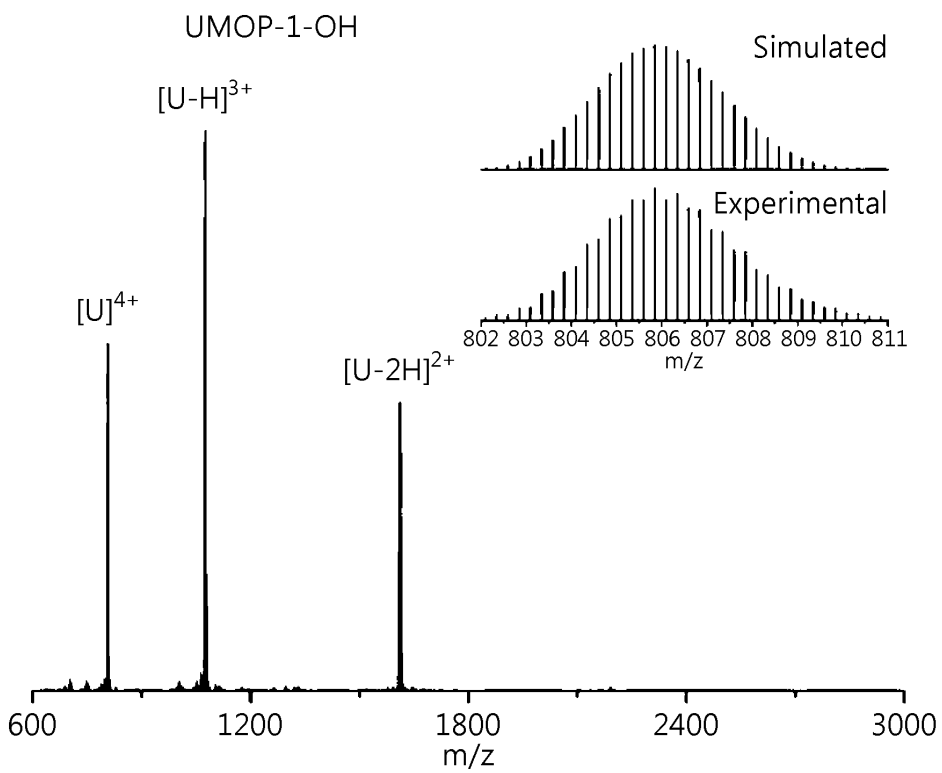
도면3



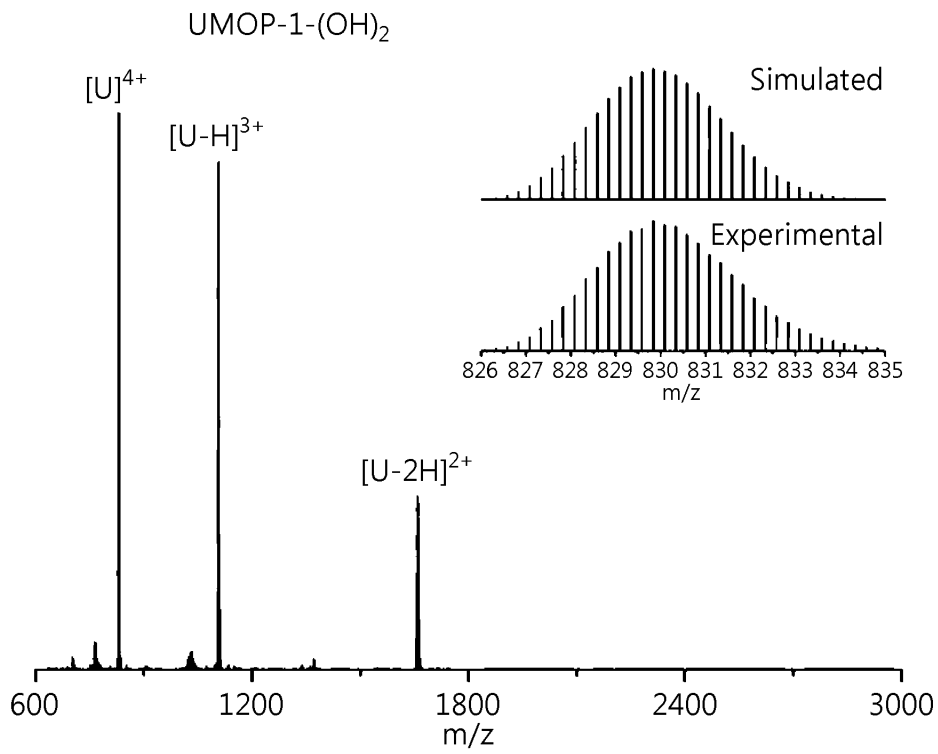
도면4a



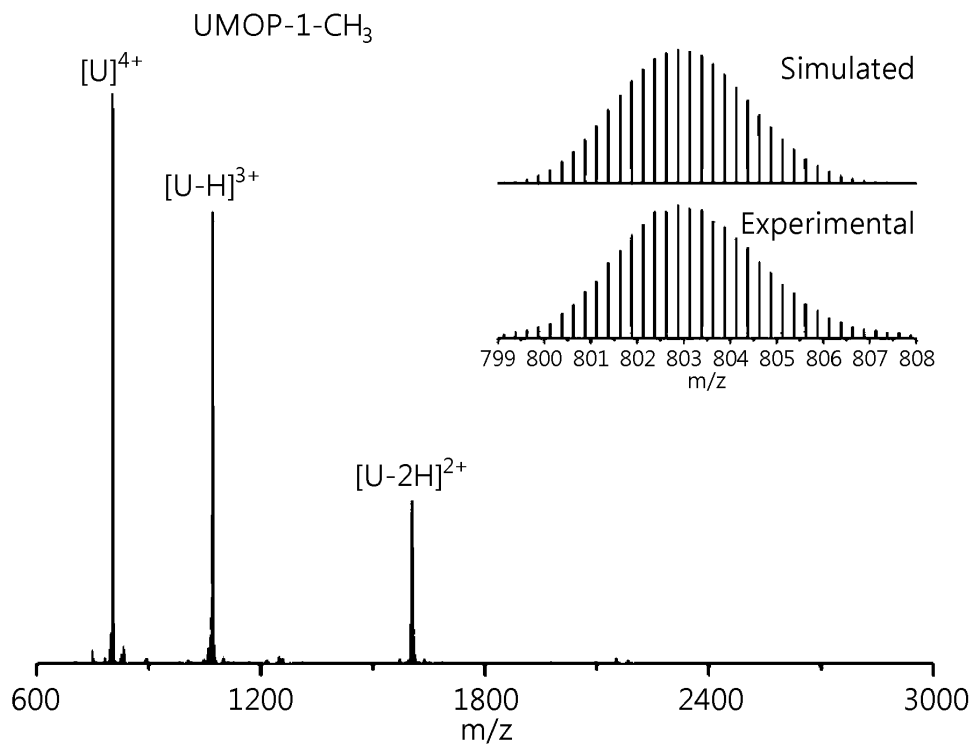
도면4b



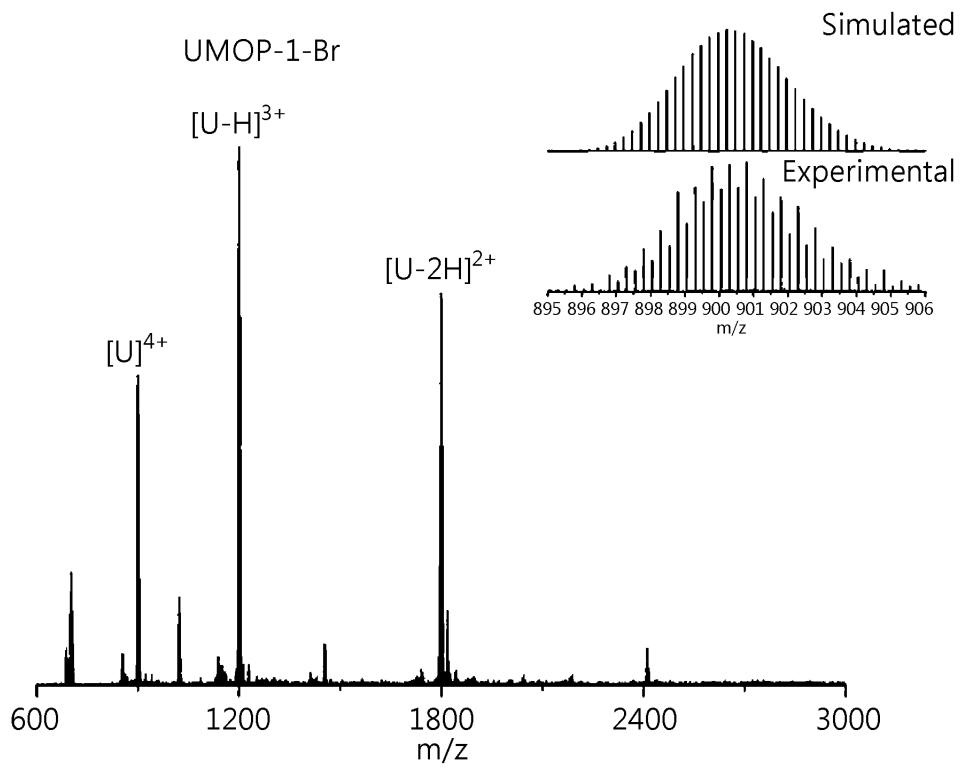
도면4c



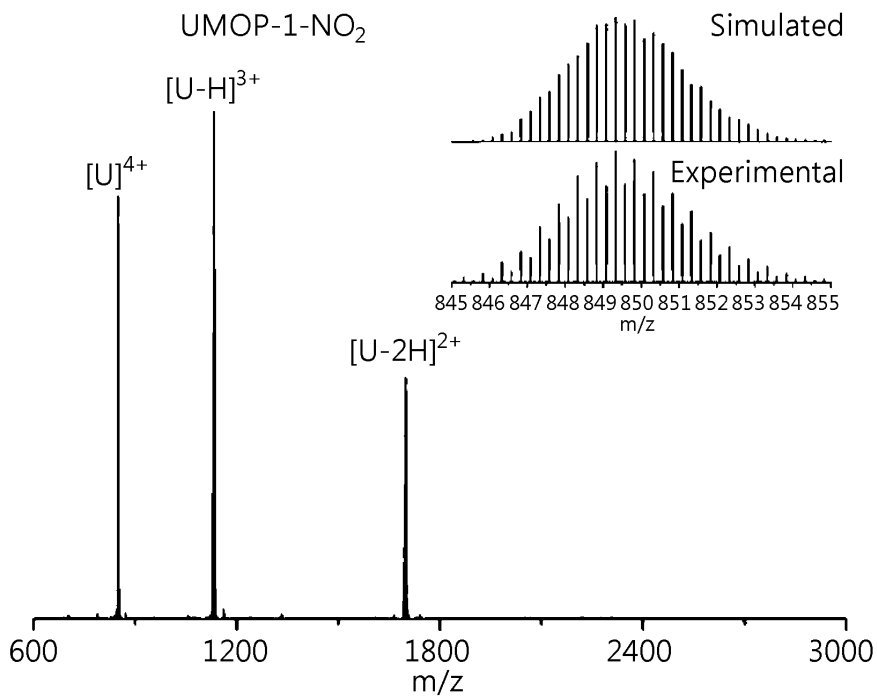
도면4d



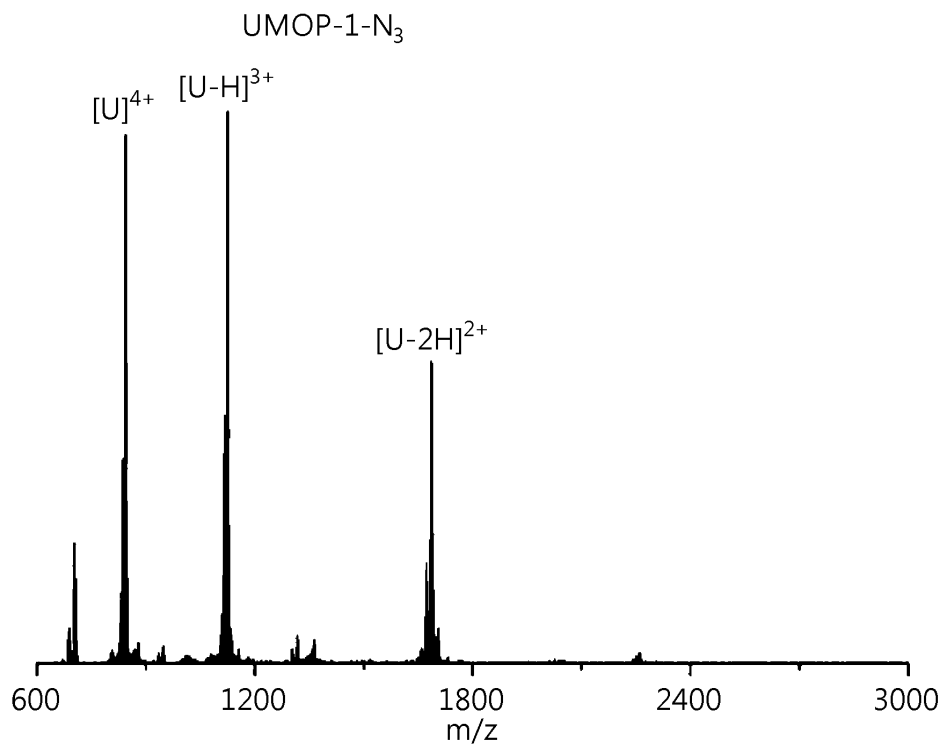
도면4e



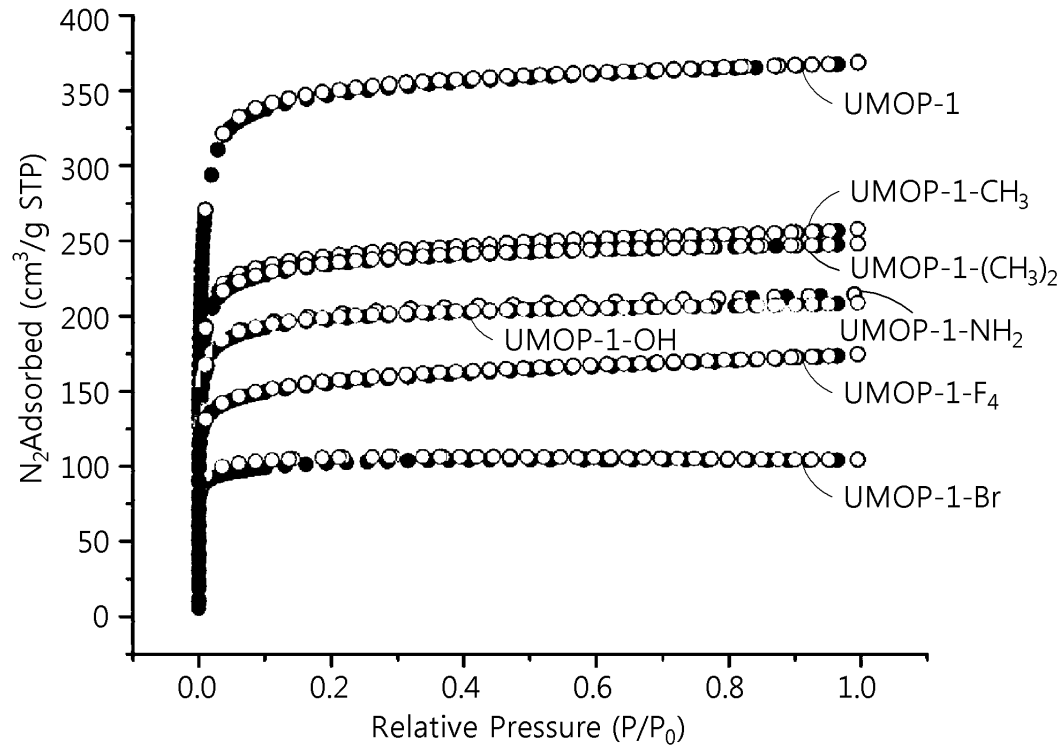
도면4f



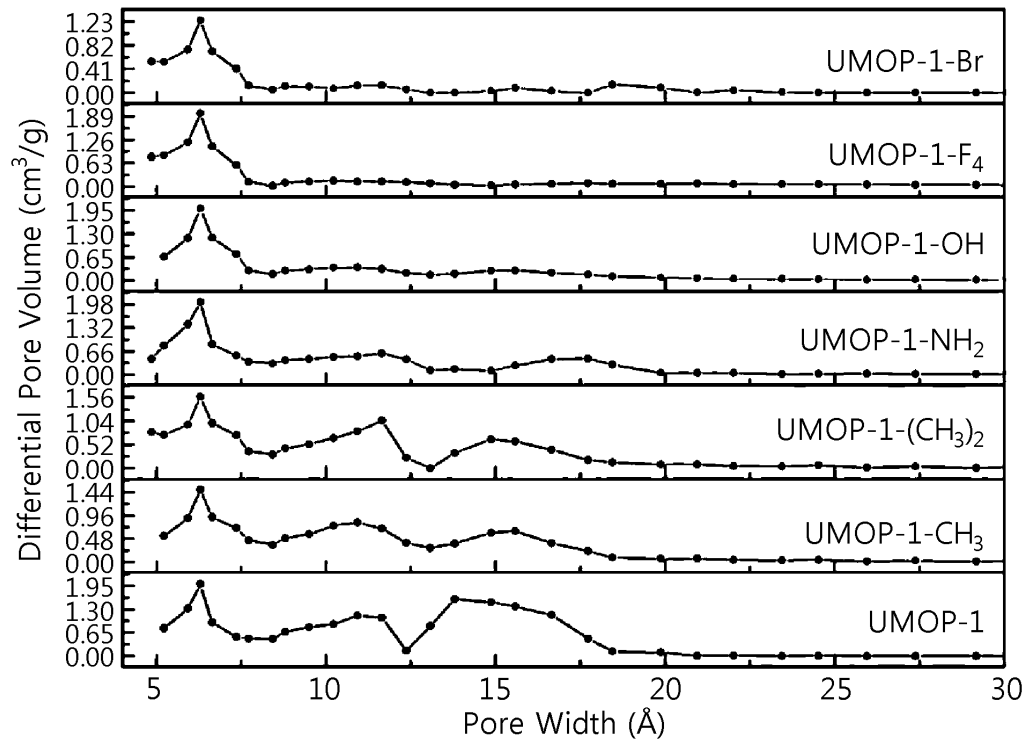
도면4g



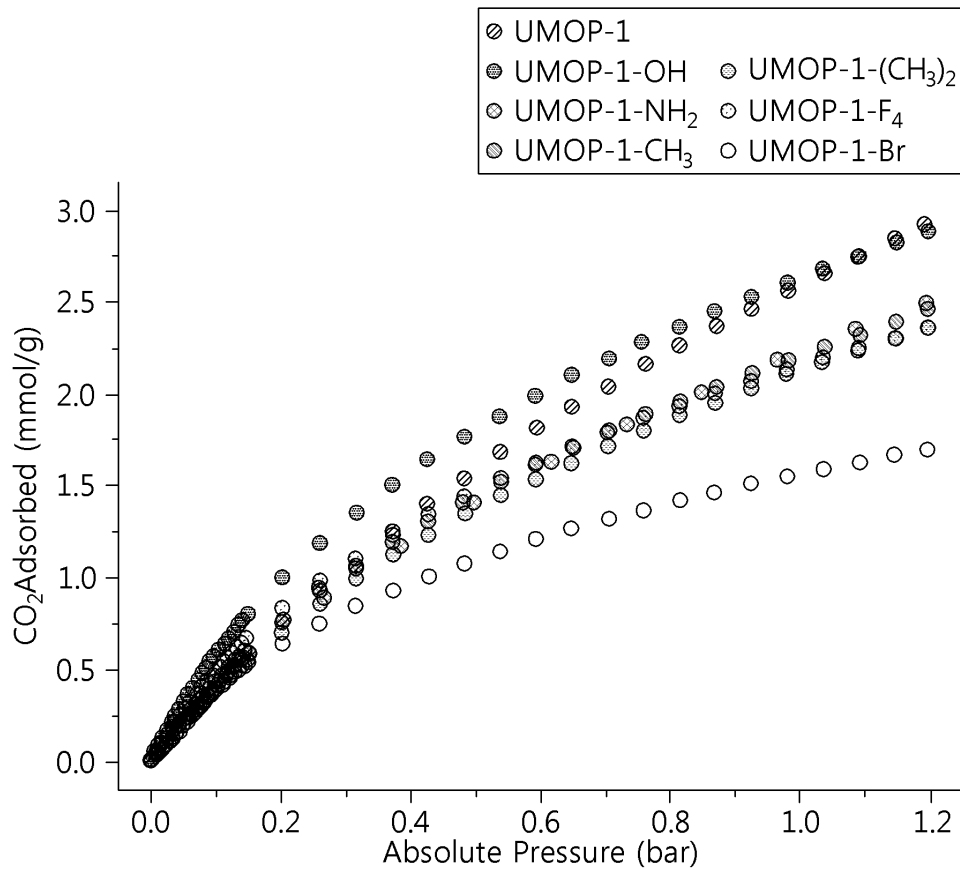
도면5



도면6



도면7



도면8

