



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0126096
(43) 공개일자 2010년12월01일

(51) Int. Cl.

C08G 83/00 (2006.01) C08G 69/48 (2006.01)
C08G 101/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0045156

(22) 출원일자 2009년05월22일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

이관영

서울특별시 영등포구 여의도동 55-1 대우 트럼프
월드 A동 2104호

김래현

서울 송파구 문정동 올림픽웨밀리아파트 208동
1004호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

전종일

전체 청구항 수 : 총 7 항

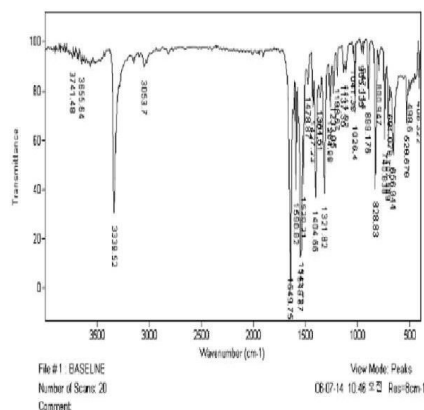
(54) 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물의 제조방법 및 이의 용도

(57) 요약

본 발명은 유기 리간드인 N,N'-1,4-페닐렌디니코틴아미드와 CuCl₂를 이용하여 수소저장, 유해물질 흡착제, 촉매제로 사용되는 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물 및 이의 제조방법을 제공하는데 있다.

본 발명에 따른 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물은, 1,4-벤젠디아민(benzene-1,4-diamine), 니코틴산(nicotinic acid)를 용매 존재하에서 교반시키는 단계와; 트리페닐 포스파이트(triphenyl phosphite)를 첨가하여 가열 교반시키는 단계와; 가열을 종료하고 상온에서 냉각하여 얻은 연두색의 N,N'-1,4-페닐렌디니코틴아미드(N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide) 리간드를 형성하는 단계와; 상기 N,N'-1,4-페닐렌디니코틴아미드(N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide) 리간드를 N,N-디메틸포름아미드(dimethylformamide:DMF)에 용해시키고 구리를 메탄올(MeOH)에 각각 용해시켜 자가조립에 의해서 크리스탈을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

대표도



(72) 발명자

김철

경기도 성남시 분당구 서현동 효자촌현대아파트
101동 503호

박병권

서울특별시 노원구 공릉2동 건영장미아파트 101동
503호

김수현

대전광역시 서구 관저동 구봉마을아파트 910-1105

송영주

서울특별시 중랑구 신내2동 신내아파트 611-1202

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 R0801022

부처명 (재)서울특별시시정개발연구원

연구관리전문기관

연구사업명 기술기반구축사업

연구과제명 (총괄)고밀도 지역의 주거 및 상업용 신재생에너지 기술 개발

기여율

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2008년 12월 01일 ~ 2009년 11월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

1,4-벤젠디아민(benzene-1,4-diamine), 니코틴산(nicotinic acid)을 용매 존재하에서 교반시키는 단계;

트리페닐 포스파이트(triphenyl phosphite)를 첨가하여 가열 교반시키는 단계;

가열을 종료하고 상온에서 냉각하여 연한 연두색의 N,N'-1,4-페닐렌디니코틴아미드(N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide) 리간드를 형성하는 단계;

N,N'-1,4-페닐렌디니코틴아미드(N,N'-(1,4-phenylene) dinicotinamide) 리간드를 N,N-디메틸포름아미드(dimethylformamide:DMF)에 용해시키고 구리를 메탄올(MeOH)에 각각 용해시켜 자가조립에 의해서 크리스탈을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물.

청구항 2

제1항에 있어서, 용매는 피리딘(pyridine)인 것을 특징으로 하는 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물.

청구항 3

제1항에 있어서, benzene-1,4-diamine, 니코틴산(nicotinic acid), 트리페닐 포스파이트(triphenyl phosphite)은 1:2:2의 당량비로 혼합되는 것을 특징으로 하는 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 교반 및 가열온도는 130℃인 것을 특징으로 하는 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 하나로 제조된 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물을 기체 흡착제 또는 촉매제로 사용하는 것을 특징으로 하는 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물의 용도.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 흡착되는 기체는 수소, 질소, 산소, 이산화탄소, 메탄, 에탄, 천연가스, 아세트산, LPG 또는 유기 물질 중의 어느 하나인 것을 특징으로 하는 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물의 용도.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 유기물질은 페놀인 것을 특징으로 하는 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물의 용도.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 유기 리간드인 N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide 과 CuCl_2 를 이용하여 수소저장, 유해물질 흡착제, 촉매제로 사용되는 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

배경 기술

[0002] 금속-유기 골격구조 화합물('Metal-Organic Framework', 줄여서 MOF로 불림)은 결정공학의 산물로서 일종의 배위고분자 화합물이다. 최근에 이런 무기고분자 화합물의 기능으로 수소저장, 촉매제로써의 연구가 이루어지고 있다. 금속 이온 부분과 유기 리간드로부터 형성된 배위구조는 자기조립을 통해서 단순한 분자형태뿐만 아니라 선형의 1D, 판상구조인 2D, 그리고 복잡한 3D 구조가 형성된다.

[0003] 3D 골격구조를 가지는 경우는 분자차원의 입구를 가진 Channel과 Window들을 형성하므로 분자체로서도 현재 많이 사용되고 있다. 이러한 MOF의 물리화학적 특성을 가지고 수소의 저장시스템으로 활용할 것이다.

[0004] 한편, 아마이드 리간드를 이용한 3D 구조는 많이 있으나 수소저장용으로는 사용이 이루어지지 않았다.

[0005] 최근에 3D 형태를 가지는 MOF 가 기체를 저장할 수 있는 기능이 최근 수년간 수백 편의 연구 논문이 발표가 되고 있기 때문에 새로운 MOF를 제조되고 있으나, 수소저장, 유해물질 흡착제, 촉매제로 사용되는 MOF는 제시되고 있지 않는 실정이다.

[0006] 따라서, 본 발명의 발명자는 3D 구조로 형성된 Channel과 Window들을 형성된 구조와 분자간의 상호작용으로 위와 같은 Knoevenagel Condensation Reaction에서 촉매제로 사용할 수 있으며, 우리 몸에 유해한 페놀과 같은 유해물질 흡착제를 선택적으로 흡착할 수 있는 흡착제를 연구하여 매우 넓은 표면적과 큰 부피를 가진 구리계 아마이드 리간드를 이용한 3D형태의 새로운 배위 고분자 화합물인 '금속-유기 골격구조 화합물'을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0007] 본 발명은 유기 리간드인 N,N'-1,4-페닐렌디니코틴아미드(N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide)와 CuCl_2 를 이용하여 수소저장, 유해물질 흡착제, 촉매제로 사용되는 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물의 제조방법을 제공하는데 있다.

과제 해결수단

[0008] 본 발명에 따른 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물은, 1,4-벤젠디아민(benzene-1,4-diamine), 니코틴산(nicotinic acid)를 용매 존재하에서 교반시키는 단계와; 트리페닐 포스파이트(triphenyl phosphite)를 첨가하여 가열 교반시키는 단계와; 가열을 종료하고 상온에서 냉각하여 얻은 연두색의 N,N'-1,4-페닐렌디니코틴아미드(N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide) 리간드를 형성하는 단계와; 상기 N,N'-1,4-페닐렌디니코틴아미드(N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide) 리간드를 N,N-디메틸포름아미드(dimethylformamide:DMF)에 용해시키고 구리를 메탄올(MeOH)에 각각 용해시켜 자가조립에 의해서 크리스탈을 형성하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0009] 바람직하게, 용매는 피리딘(pyridine)인 것을 특징으로 한다.

[0010] 바람직하게, benzene-1,4-diamine, 니코틴산(nicotinic acid), 트리페닐 포스파이트(triphenyl phosphite)은 1:2:2의 당량비로 혼합되는 것을 특징으로 한다.

[0011] 바람직하게, 상기 교반 및 가열온도는 130℃인 것을 특징으로 한다.

효 과

- [0012] 본 발명에 따른 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물은 수소저장, 유해물질 흡착제, 촉매제로 사용할 수 있다. 즉, 본 발명으로 생성된 MOF의 구조는 균일한 크기를 가지고 있으며 기체 흡착량이 크게 향상 될 것으로 예상된다. 이와 같은 금속-유기 골격구조 화합물의 경우는 유기용매에서 녹지 않는 성질을 가지고 있기 때문에 녹지 않는 촉매로 이용이 가능하다.
- [0013] 또한, 3D 구조로 형성된 Channel과 Window들을 형성된 구조와 분자간의 상호작용으로 Knoevenagel Condensation Reaction에서 촉매제로 사용할 수 있다.
- [0014] 그리고, 페놀과 같은 인체에 유해한 화학물질이 함유되어 있는 곳에 3D로 구조로 형성된 Channel과 Window를 이용하여 유해 화학물질의 선택적 흡착제로 활용할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0015] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예를 자세히 살펴본다.
- [0016] <실시예>
- [0017] N,N'-(1,4-페닐렌디니코틴아미드(N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide)를 합성
- [0018] 1,4-벤젠디아민(benzene-1,4-diamine)을 1당량, 니코틴산(nicotinic acid)를 2당량으로 넣어주고 용매는 피리딘(pyridine) 30ml를 넣어주고 교반시켰다. 반응기의 온도가 130℃가 유지되면 트리페닐 포스파이트(triphenyl phosphite)를 2당량을 천천히 넣은 후 130℃에서 3시간 가열 교반시켰다. 가열을 종료하고 상온에서 냉각하여 연한 연두색의 리간드인 N,N'-(1,4-페닐렌디니코틴아미드(N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide)를 합성하였다.
- [0019] N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide의 IR 분석
- [0020] 실시예로서 제조된 N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide의 IR을 분석하여 도 1에 나타내었다. 리간드의 구조분석은 적외선(IR)흡수 스펙트럼을 이용하여 리간드의 합성여부를 알 수 있다.
- [0021] 도 1에 도시된 바와 같이, 적외선 흡수 스펙트럼에서 리간드의 작용기인 N-H bond, C=O bond 를 확인 할 수 있는데 위의 흡수파장을 보면 3339cm^{-1} 에서 N-H의 흡수파장이 나타났다. 그리고 1649cm^{-1} 에서 C=O의 흡수파장을 확인 할 수 있었다. 그렇기 때문에 IR 분석 결과 리간드의 합성이 이루어진 것을 확인하였다.
- [0022] N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide의 N.M.R 분석
- [0023] 실시예로서 제조된 N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide의 N.M.R을 분석하여 도 2a 및 도 2b에 나타내었다. IR 분석을 통해서 리간드의 합성 여부를 확인 할 수 있으며, 더욱 정확한 합성 여부를 확인하기 위해서 N.M.R 분석을 통해 확인하였다. 핵자기공명[核磁氣共鳴, nuclear magnetic resonance] 분광기는 원자가 자기장 내에 놓이면 원자핵의 스핀에 의해 에너지가 제만준위(Zeeman level)로 나뉘고, 이 준위 사이에서 공명한다.
- [0024] 원자핵은 양성자와 중성자로 구성되어 있으며 이들은 스핀(spin)이라는 양자역학적 성질을 가지고 있다. 원자핵의 스핀은 양자화된 각운동량에 따른 자기양자수(magnetic quantum number)를 가지며 일정한 방향성을 갖는다. 그리고 1H 이나 13C 등과 같이 총 스핀양자수가 0이 아닌 경우에는 자화율을 가지며, 바로 이 성질에서 핵자기공명 현상이 비롯된다. 예를 들어, 1H 의 스핀은 $1/2$ 이며 가능한 스핀 상태는 $m=\pm 1/2$ 이다. 이와 같이 상태는 다르지만 에너지 값은 같은 경우를 중첩되어 있다고 한다. 열평형상태에서 이 둘의 분포(population)가 같지만, 원자핵에 자기장을 가하면 중첩 상태가 깨져 방향이 바뀌고 에너지값에 미소한 차이가 생겨 갈라짐(energy splitting)이 생긴다. 여기에 자기장 방향에 수직한 교류전기장을 가하면 섭동(perturbation)현상이 발생한다. 이때 특정한 진동수의 전자기파가 준위 간의 에너지 차에 들어맞으면 공명 흡수가 일어난다. 보통 공명주파수는 수 MHz(메가헤르츠)에서 수십 MHz의 범위에 들어가며 이 공명흡수가 NMR에 감지된다. 위의 방법으로 1H -NMR 분석을 해보면 분자의 각각의 H 자리를 숫자로 표시하면 분석이 용의하다. 5ppm에서 나타나는 peak는 NMR 분석 용매에서 나오는 peak이고 5ppm 이상에서 나오는 peak 는 실제 리간드의 H peak 이다.

- [0025] <다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물의 합성>
- [0026] 위와 같이 N,N'-1,4-페닐렌디니코틴아미드 리간드의 합성이 이루어지면 리간드를 N,N-디메틸포름아미드(dimethylformamide:DMF)에 용해시키고 구리를 메탄올(MeOH)에 각각 용해시켜 자가조립에 의해서 크리스탈이 형성된다.
- [0027] 이렇게 얻어진 크리스탈을 IR 분석법, X-Ray 분석법으로 실제 화합물의 결정 구조를 분석하여 도 3, 도 4 및 도 5에 나타내었다.
- [0028] 도 3에 도시된 바와 같이, 메탈을 중심으로 N,N'-(1,4-phenylene) dinicotinamide 리간드가 4개가 평면상에 배위결합을 하고 반대쪽의 N위치에도 구리가 배위하면서 평면상으로 무한대로 형성된다.
- [0029] 도 4에 도시된 바와 같이, 중심금속인 구리의 경우는 CuCl_2 를 이용하는데 Cl과 다른 Cu가 앞뒤로 무한대로 연결되어 있어서 3D 형태를 가진다. 이에 따라 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물은 1D, 2D, 3D 형태의 무한대로 연결된 채널을 형성할 수 있음을 알 수 있다.
- [0030] 도 5에 도시된 바와 같이, 실제 X-Ray 구조는 3D 구조로 Channel을 형성하고 있다. 이와 같이 Channel에 수소 저장, 유해물질흡착, 촉매제로서의 사용될 것이라고 기대해 본다. 즉, 본 발명으로 생성된 MOF의 구조는 균일한 크기를 가지고 있으며 수소, 질소, 산소, 이산화탄소, 메탄, 에탄, 천연가스, 아세트산, LPG 등의 기체 흡착량이 크게 향상될 것으로 예상된다. 이와 같은 금속-유기 골격구조 화합물의 경우는 유기용매에서 녹지 않는 성질을 가지고 있기 때문에 녹지 않는 촉매로 이용이 가능하다.
- [0031] 또한 3D 구조로 형성된 Channel과 Window들을 형성된 구조와 분자간의 상호작용으로 Knoevenagel Condensation Reaction에서 촉매제로 사용할 수 있다. 마지막으로 본 발명으로 생성된 MOF로 유해물질 흡착제로의 사용이다. 특히, 페놀과 같은 인체에 유해한 화학물질이 함유되어 있는 곳에 3D로 구조로 형성된 Channel과 Window를 이용하여 유해 화학물질의 선택적 흡착제로 활용할 수 있다.
- [0032] <에스테르 교환반응에서의 촉매실험>
- [0033] 페닐아세테이트 기질 0.5 mmol을 CH_3OH (1.0 mL)에 용해시킨 위에서 제조된 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물을 에스테르 교환반응의 촉매제로 사용하여 1mg을 넣었다. 반응용액을 450rpm으로 계속 교반하면서 반응이 종결될 때까지 GC로 생성물을 분석하였다. 반응이 진행된 온도는 50℃이다.
- [0034] 재생실험을 위하여 반응이 끝난 후 필터에 의하여 반응 용액으로부터 촉매를 분리한 후 메탄올 용액으로 여러 번 세척한 다음, 잘 건조시킨 후 촉매로 다시 사용하였다. 실험조건은 전과 같은 방법으로 실험 하였다. 이러한 과정을 반복한 실험결과는 표 1에 나타내었다.

[0035] [표 1]

[0036]

Entry	기질(Substrate)	Crystals con. (time/days)
1	Phenyl acetate	3
2	recycle 1	8
3	recycle 2	12

[0037] 표 1에 나타난 바와 같이, 본 발명의 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물은 처음 촉매제로 사용하였을때는 3일만에 반응이 완료되었고, 재사용 첫 번째는 8일, 두 번째 재사용에서는 12일만에 에스테르 교환반응을 완료하였다.

[0038] 이와 같은 이유는 본 발명의 3D 형태의 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물이 불균일 촉매제이기 때문에 용액상에서 녹지 않기 때문에 재사용이 가능함을 알 수 있다. 즉, 불균일 촉매제라는 장점은 촉매제의 수거가 간단한 필터로 가능하다는 말과 같다. 그렇기 때문에 친환경적 촉매제라고 말할 수 있겠다.

도면의 간단한 설명

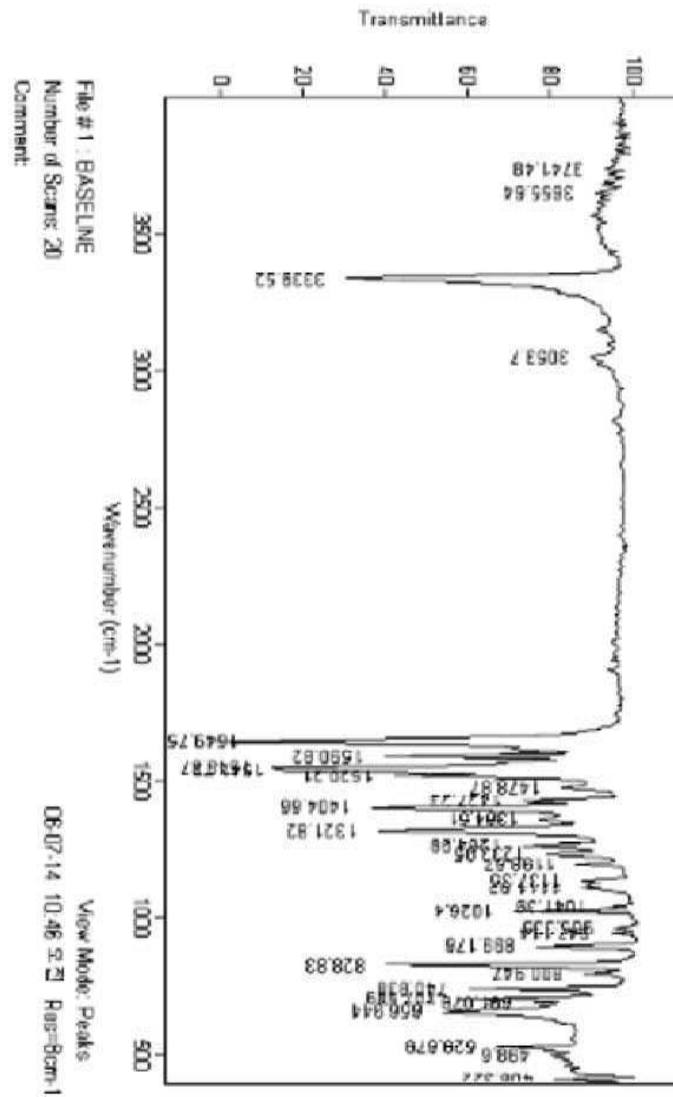
[0039] 도 1은 본 발명에 따른 N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide의 IR을 분석 그래프.

[0040] 도 2a 및 도 2b는 본 발명에 따른 N,N'-(1,4-phenylene)dinicotinamide의 N.M.R 분석 그래프.

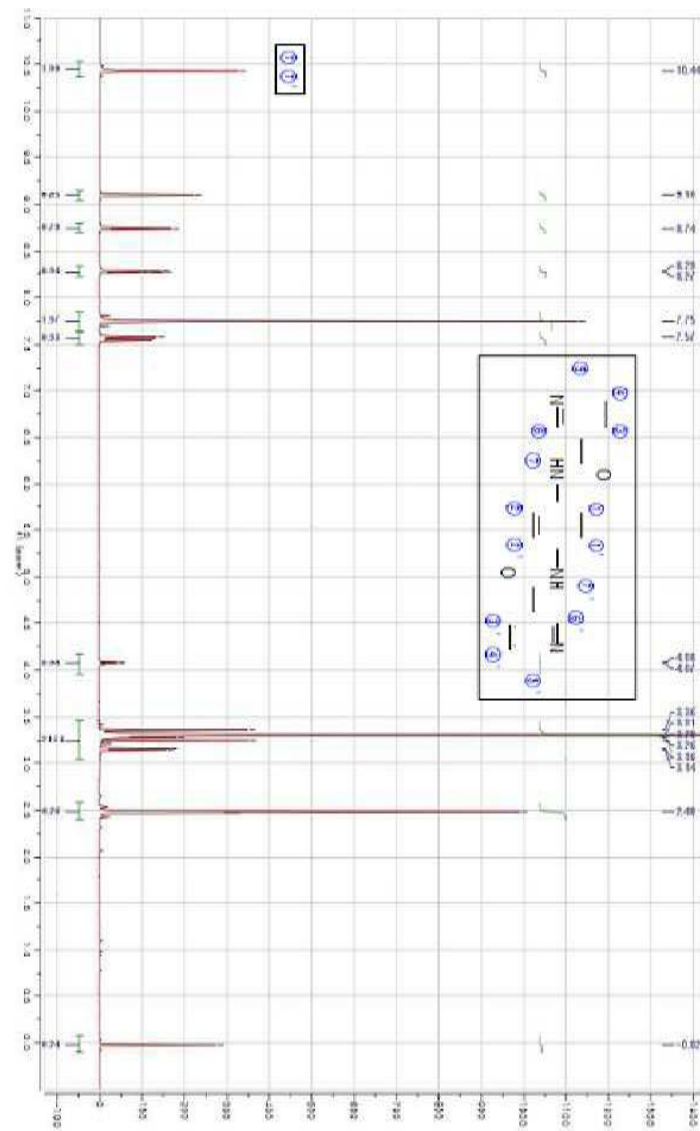
[0041] 도 3 내지 도 5는 본 발명에 따른 다공성 구리계 아마이드 배위 고분자 화합물의 결정 구조를 분석 사진.

도면

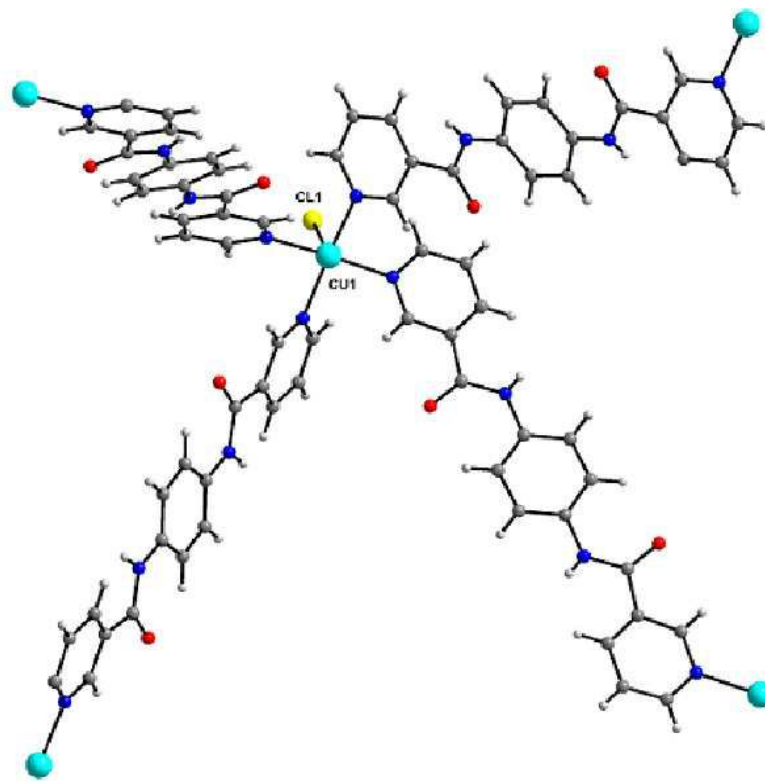
도면1



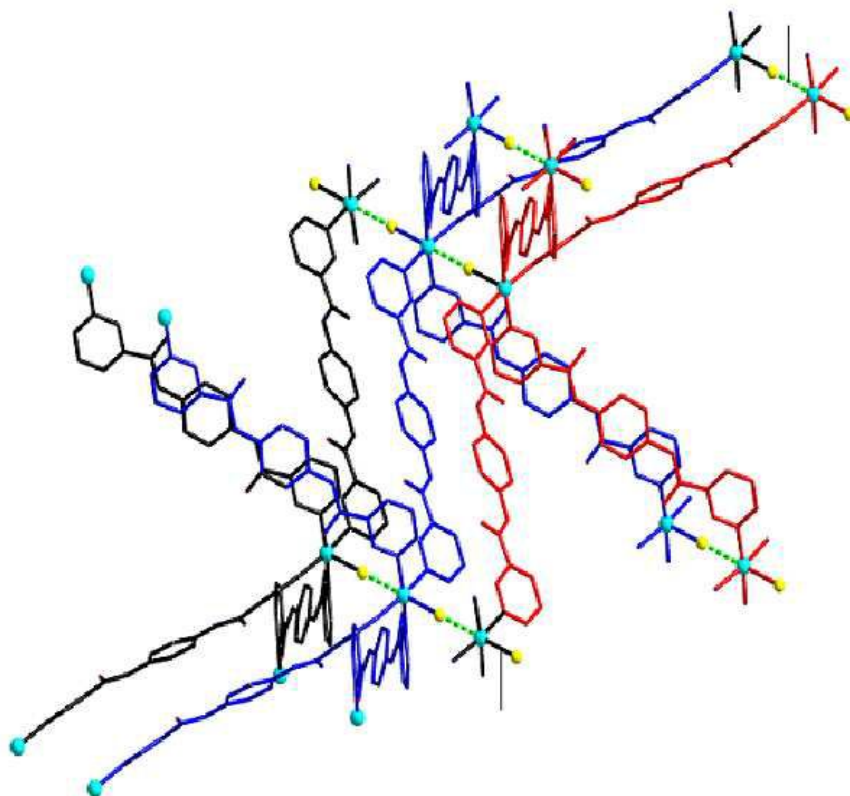
도면2a



도면3



도면4



도면5

