(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2024 년 11 월 21 일 (21.11.2024)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2024/237470 A1

(51) 국제특허분류:
C07C 251/88 (2006.01) *C07F 3/02* (2006.01)
C07C 251/86 (2006.01) *B01J 20/22* (2006.01)
C07D 487/04 (2006.01) *B01D 53/02* (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2024/004147

(22) 국제출원일: 2024 년 4 월 1 일 (01.04.2024)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2023-0061818 2023 년 5 월 12 일 (12.05.2023) KR

(71) 출원인: 고려대학교 산학협력단 (**KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION**) [KR/KR]; 02841 서울특별시 성북구 안암로 145, Seoul (KR).

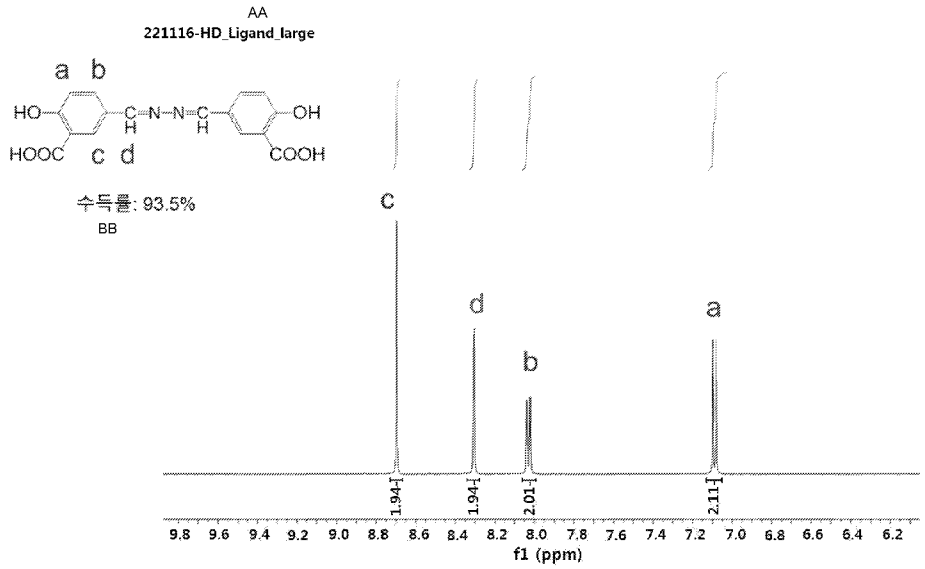
(72) 발명자: **홍창섭 (HONG, Chang Seop)**; 06001 서울특별시 강남구 압구정로 151, 122동 904호, Seoul (KR). **최종혁 (CHOE, Jong Hyeak)**; 02784 서울특별시 성북구 한천로71길 16-7, Seoul (KR).

(74) 대리인: **정은열 등 (JUNG, Eun Youl** et al.); 06149 서울특별시 강남구 테헤란로55길 21, 402호 (정앤김 특허법률사무소), Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW,

(54) Title: NOVEL LIGAND BASED ON AZINE LINKAGE, METAL-ORGANIC FRAMEWORK COMPRISING SAME, AND USE THEREOF

(54) 발명의 명칭: 아진 연결 기반 신규 리간드, 이를 포함하는 금속-유기 골격체 및 이의 용도



AA ... 221116-HD_Ligand_large
BB ... Yield: 93.5%

(57) Abstract: The present invention relates to a novel ligand based on azine linkage, a metal-organic framework comprising same, and use thereof. The novel ligand based on azine linkage of the present invention can be usefully used as a material for preparing the metal-organic framework. In addition, the metal-organic framework comprising the novel ligand of the present invention has excellent gas adsorption ability, and thus can be usefully utilized as an adsorbent for gases including carbon dioxide.

(57) 요약서: 본 발명은 아진 연결 기반 신규 리간드, 이를 포함하는 금속-유기 골격체 및 이의 용도에 관한 것이다. 본 발명의 아진 연결 기반 신규 리간드는 금속-유기 골격체를 제조하기 위한 재료로 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 신규 리간드를 포함하는 금속-유기 골격체는 뛰어난 가스 흡착 능력을 가지는바, 이산화탄소를 비롯한 가스 흡착제로 유용하게 활용될 수 있다.

[다음 쪽 계속]

WO 2024/237470 A1

SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) **지정국** (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

발명의 설명

발명의 명칭: 아진 연결 기반 신규 리간드, 이를 포함하는 금속-유기 골격체 및 이의 용도

기술분야

[1] 본 발명은 아진 연결 기반 신규 리간드, 이를 포함하는 금속-유기 골격체 및 이의 용도에 관한 것이다.

배경기술

[2] 산업혁명 이후 화석연료의 연소시 발생하는 고농도의 이산화탄소로 인해 야기된 지구 온난화가 범지구적인 환경문제로 대두됨에 따라 이산화탄소를 선택적으로 흡착할 수 있는 흡착제의 개발에 관심이 모아지고 있다.

[3] 관련하여, 이산화탄소만 선택적으로 제거할 수 있는 아민 기반의 흡수제 또는 활성탄, 제올라이트 등의 고체 흡착제의 개발이 긴밀히 진행되고 있다. 고체 흡착제 중 금속-유기 골격체(Metal-Organic Framework; MOF)는 유기 리간드와 금속이온의 배위결합을 통해 합성되는 물질로 높은 비표면적과 조절가능한 기공크기를 가지는 물질이다. 금속-유기 골격체 중 육각기둥 형태를 가지는 MOF-74 구조의 MOF는 넓은 비표면적과 열린금속자리를 통해 높은 이산화탄소 제거 성능을 나타낸다. 또한, MOF-74 구조의 확장형 중 하나인 M_2(dobpdc)는 고밀도 열린금속자리를 가짐과 동시에 다양한 아민을 열린금속자리에 기능화시키게 되면 낮은 분압의 이산화탄소를 효과적으로 제거 가능하다는 특징을 가진다. 따라서, 이러한 다이아민-M_2(dobpdc)는 배가스에서 배출되는 150 mbar의 이산화탄소 가스를 포집하는데 효과적인 물질로 사용 가능한 잠재력이 있다.

[4] 그러나, 실제 이산화탄소 제거를 위한 공정에 M_2(dobpdc)를 적용하기 위해서는 수십 kg 단위의 M_2(dobpdc)가 요구되는데, M_2(dobpdc)를 구성하는 유기 리간드 (H_4dobpdc: 4,4'-Dihydroxy-[1,1'-byphenyl-3,3'-dicarboxylic acid])의 합성은 고온, 고압의 조건으로 인하여 대량합성시 특정한 장치와 반응시 주의를 요한다는 단점을 가지고 있다. 또한, 실제 리간드 수득까지 HCl과 같은 강산, DMF와 같은 유기용매들을 대량 사용하기 때문에 다량의 오염물질이 발생한다는 문제점 또한 존재한다.

[5] 따라서, H_4dobpdc 보다 간단한 합성이 가능하고, MOF로 응용 시 M_2(dobpdc)와 대등하거나 향상된 특성을 가질 수 있는 신규 리간드 및 이를 포함하는 MOF의 개발이 요구된다.

[6] (특허문헌 1) 대한민국 등록특허 제10-2276691호

발명의 내용

기술적 과제

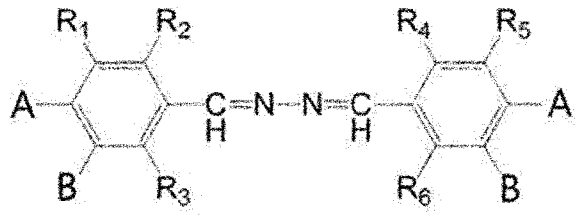
[7] 본 발명은 전술한 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 아진 연결 기반 신규 리간드, 상기 리간드를 이용한 금속-유기 골격체 및 상기 금속-유기 골격체 기반의 가스 흡착제를 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

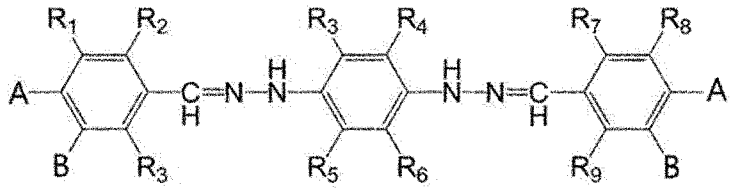
[8] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,

[9] 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 4] 중 어느 하나로 표시되는 리간드 화합물을 제공한다:

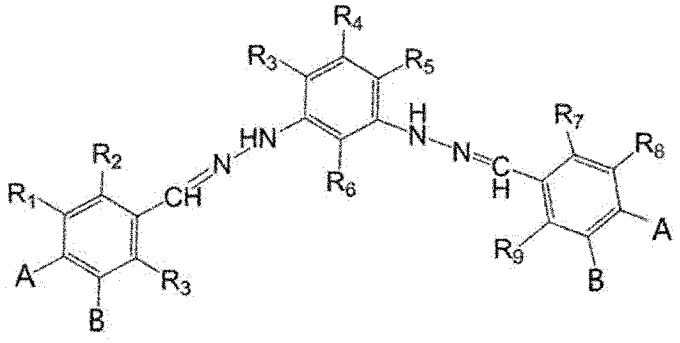
[10] [화학식 1]

[11] 

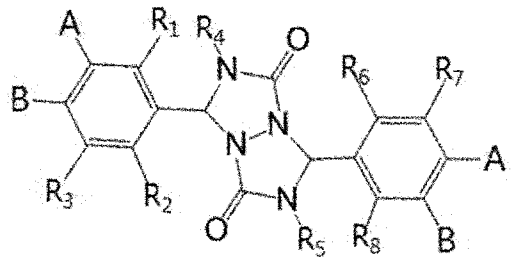
[12] [화학식 2]

[13] 

[14] [화학식 3]

[15] 

[16] [화학식 4]

[17] 

[18] 상기 [화학식 1] 내지 [화학식 4]에서,

[19] A, B는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 히드록시기 또는 카르복실기이고,

[20] R_1 내지 R_8은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 탄소수 2 내지 50의 헤테로 아릴기, 아민기, 니트로기, 시아노기 및 할로겐기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[21]

[22] 본 발명은 또한, 금속 이온 및 상기 금속 이온과 배위결합하는 리간드를 포함하고, 상기 리간드는 [화학식 1] 내지 [화학식 4] 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체를 제공한다:

[23]

[24] 본 발명은 또한, 상기 금속-유기 골격체를 포함하는 가스 흡착제를 제공한다.

[25]

[26] 본 발명의 특징 및 이점들은 첨부도면에 의거한 다음의 상세한 설명으로 더욱 명백해질 것이다.

[27] 이에 앞서 본 명세서 및 청구범위에 사용된 용어나 단어는 통상적이고 사전적인 의미로 해석되어서는 아니되며, 발명자가 그 자신의 발명을 가장 최선의 방법으로 설명하기 위해 용어의 개념을 적절하게 정의할 수 있다는 원칙에 입각하여 본 발명의 기술적 사상에 부합하는 의미와 개념으로 해석되어야만 한다.

발명의 효과

[28] 본 발명의 아진 연결 기반 신규 리간드는 금속-유기 골격체를 제조하기 위한 재료로 유용하게 사용될 수 있다. 또한, 본 발명의 신규 리간드를 포함하는 금속-유기 골격체는 뛰어난 가스 흡착 능력을 가지는바, 이산화탄소를 비롯한 가스 흡착제로 유용하게 활용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[29] 도 1은 본 발명의 [화학식 5]로 표시되는 아진 연결 기반 신규 리간드 H_4AzHBA의 ^{1}H NMR 분석 결과를 나타낸 것이다.

[30] 도 2는 리트발트법을 통해 수득한 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)의 구조를 나타낸 것이다.

[31] 도 3은 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)의 PXRD(Powder X-ray diffraction) 패턴 분석 결과를 나타낸 것이다.

[32] 도 4는 본 발명에 따른 리간드 H_4AzHBA와 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)의 적외선 분광(Infrared spectroscopy, IR) 분석 결과(좌) 및 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)의 열 중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)(우) 결과를 나타낸 것이다.

[33] 도 5는 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)의 질소흡착 등온선(77K)(좌) 및 상기 질소흡착 등온선으로부터 수득한 기공 분석 결과(우)를 나타낸 것이다.

[34] 도 6은 마이크로웨이브를 이용하여 합성된, 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)_Mw의 PXRD 패턴 분석 결과(좌) 및 질소흡착 등온선(우)을 나타낸 것이다.

[35] 도 7은 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Co_2(AzHBA), Ni_2(AzHBA), Zn_2(AzHBA)의 PXRD 패턴 분석 결과를 나타낸 것이다.

[36] 도 8은 본 발명에 따른 금속-유기 골격체의 합성시 반응 온도 별 PXRD 패턴 분석 결과(좌) 및 질소흡착 등온선(우)을 나타낸 것이다.

[37] 도 9는 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA), 아민으로 기능화된 금속-유기 골격체 mmen-Mg_2(AzHBA), een-Mg_2(AzHBA), epn-Mg_2(AzHBA), tepa-Mg_2(AzHBA)의 PXRD 패턴 분석 결과(좌) 및 적외선 분광(IR) 분석 결과(우)를 나타낸 것이다.

[38] 도 10은 본 발명에 따른 아민으로 기능화된 금속-유기 골격체 mmen-Mg_2(AzHBA), een-Mg_2(AzHBA), epn-Mg_2(AzHBA), tepa-Mg_2(AzHBA)의 15% 이산화탄소 조건에서의 이산화탄소 흡착성능을 측정한 결과를 나타낸 것이다.

[39] 도 11은 본 발명에 따른 아민으로 기능화된 금속-유기 골격체 mmen-Mg_2(AzHBA)의 이산화탄소 흡·탈착 거동 분석 결과를 나타낸 것이다(좌: 15% 이산화탄소 조건, 우: 100% 이산화탄소 조건).

[40] 도 12는 본 발명에 따른 아민으로 기능화된 금속-유기 골격체 een-Mg_2(AzHBA)의 이산화탄소 흡·탈착 거동 분석 결과를 나타낸 것이다(좌: 15% 이산화탄소 조건, 우: 100% 이산화탄소 조건).

[41] 도 13은 본 발명에 따른 아민으로 기능화된 금속-유기 골격체 mmen-Mg_2(AzHBA)의 400 ppm 이산화탄소 조건에서의 이산화탄소 흡착성능(좌) 및 이산화탄소 흡·탈착 거동 분석 결과(우)를 나타낸 것이다.

[42] 도 14는 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA) 및 종래 금속-유기 골격체 Mg_2(dobpdc)의 질소흡착 등온선(좌) 및 400 ppm 이산화탄소 조건에서의 이산화탄소 흡착성능(우)을 나타낸 것이다.

[43] 도 15는 본 발명에 따른 Octyl isocyanate에 의한 고리화 반응을 통해 형성된 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)_OctCNO의 PXRD 패턴 분석 결과(좌) 및 적외선 분광(IR) 분석 결과(우)를 나타낸 것이다.

[44] 도 16은 본 발명에 따른 Octyl isocyanate에 의한 고리화 반응을 통해 형성된 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)_OctCNO의 질소흡착 등온선(좌) 및 상기 질소흡착 등온선으로부터 수득한 기공 분석 결과(우)를 나타낸 것이다.

[45] 도 17은 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)의 구조를 나타낸 것이다(회색:탄소, 파란색:질소, 빨간색:산소, 초록색:마그네슘, 흰색:수소).

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[46] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

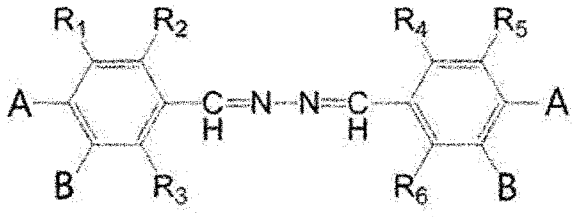
[47]

[48] 본 발명은 종래 금속-유기 골격체 M_2(dobpdc)를 구성하는 유기 리간드인 H_4 dobpdc가 대량합성시 까다로운 조건을 요구하고, 다량의 오염물질이 발생하는 문제점을 해결하기 위해 안출된 것으로서, 본 발명에서는 H_4dobpdc 보다 간단한 합성이 가능하고, MOF로 응용 시 M_2(dobpdc)와 대등하거나 향상된 특성을 가질 수 있는 신규 리간드, 이를 포함하는 MOF 및 이의 용도를 제공하고자 한다.

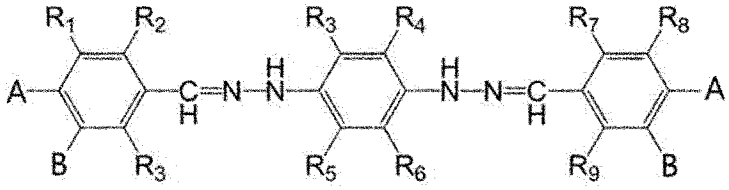
[49]

[50] 이를 위해, 본 발명은 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 4] 중 어느 하나로 표시되는 리간드 화합물을 제공한다:

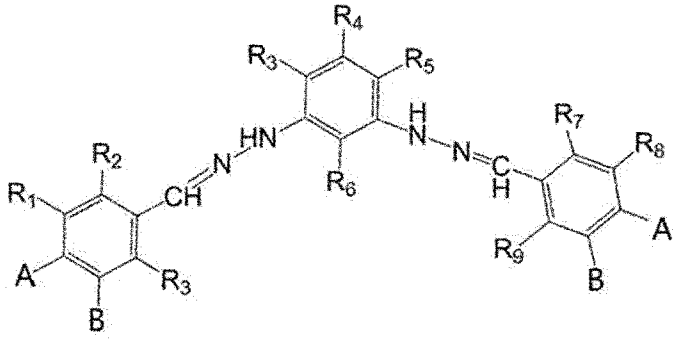
[51] [화학식 1]

[52] 

[53] [화학식 2]

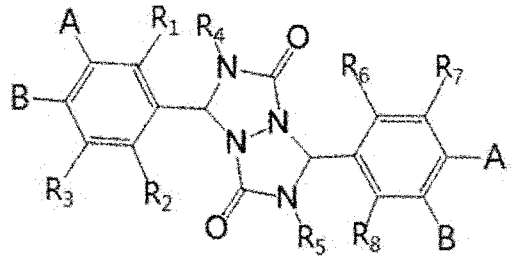
[54] 

[55] [화학식 3]

[56] 

[57] [화학식 4]

[58]



[59] 상기 [화학식 1] 내지 [화학식 4]에서,

[60] A, B는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 히드록시기 또는 카르복실기이고,

[61] R_1 내지 R_8은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 탄소수 2 내지 50의 헤테로 아릴기, 아민기, 니트로기, 시아노기 및 할로겐기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[62] 본 발명에 있어서, 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있고, 구체적인 예로는 메틸기, 에틸기, 프로필기, n-프로필기, 이소프로필기, 부틸기, n-부틸기, 이소부틸기, tert-부틸기, sec-부틸기, 1-메틸-부틸기, 1-에틸-부틸기, 펜틸기, n-펜틸기, 이소펜틸기, 네오펜틸기, tert-펜틸기, 헥실기, n-헥실기, 1-메틸펜틸기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸-2-펜틸기, 3,3-디메틸부틸기, 2-에틸부틸기, 헵틸기, n-헵틸기, 1-메틸헥실기, 시클로펜틸메틸기, 시클로헥틸메틸기, 옥틸기, n-옥틸기, tert-옥틸기, 1-메틸헵틸기, 2-에틸헥실기, 2-프로필펜틸기, n-노닐기, 2,2-디메틸헵틸기, 1-에틸-프로필기, 1,1-디메틸-프로필기, 이소헥실기, 2-메틸펜틸기, 4-메틸헥실기, 5-메틸헥실기 등이 있으나, 이들에 한정되지 않는다.

[63] 본 발명에 있어서, 알케닐기는 직쇄 또는 분지쇄를 포함하며, 다른 치환기에 의하여 추가로 치환될 수 있고, 구체적으로는 비닐기, 1-프로페닐기, 이소프로페닐기, 1-부테닐기, 2-부테닐기, 3-부테닐기, 1-펜테닐기, 2-펜테닐기, 3-펜테닐기, 3-메틸-1-부테닐기, 1,3-부타디에닐기, 알릴기, 1-페닐비닐-1-일기, 2-페닐비닐-1-일기, 2,2-디페닐비닐-1-일기, 2-페닐-2-(나프틸-1-일)비닐-1-일기, 2,2-비스(디페닐-1-일)비닐-1-일기, 스틸베닐기, 스티레닐기 등이 있으나 이들에 한정되지 않는다.

[64] 본 발명에 있어서, 방향족 탄화수소 고리 또는 아릴기는 단환식 또는 다환식일 수 있고, 단환식 아릴기의 예로는 페닐기, 비페닐기, 터페닐기, 스틸벤기 등이 있고, 다환식 아릴기의 예로는 나프틸기, 안트라세닐기, 페난트레닐기, 파이레닐기, 페릴레닐기, 테트라세닐기, 크라이세닐기, 플루오레닐기, 아세나프타센닐기, 트리페닐렌기, 플루오란텐기 등이 있으나, 본 발명의 범위가 이들 예로만 한정되는 것은 아니다.

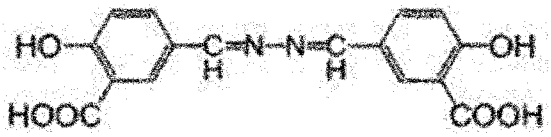
[65] 본 발명에 있어서, 방향족 헤테로고리 또는 헤테로아릴기는 헤테로 원자 중 1개 이상을 포함하는 방향족 고리로서, 그 예로는 티오펜기, 퓨란기, 피롤기, 이미다졸기, 티아졸기, 옥사졸기, 옥사디아졸기, 트리아졸기, 피리딜기, 비피리딜기, 피리미딜기, 트리아진기, 트리아졸기, 아크리딜기, 피리다진기, 피라지닐기, 퀴놀리닐기, 퀴나졸린기, 퀴녹살리닐기, 프탈라지닐기, 피리도 피리미디닐기, 피리도 피라지닐기, 피라지노 피라지닐기, 이소퀴놀린기, 인돌기, 카바졸기, 벤조옥사졸기, 벤조이미다졸기, 벤조티아졸기, 벤조카바졸기, 벤조티오펜기, 디벤조티오펜기, 벤조퓨라닐기, 디벤조퓨라닐기, 페난트롤린기, 티아졸릴기, 이소옥사졸릴기, 옥사디아졸릴기, 티아디아졸릴기, 벤조티아졸릴기, 페노티아지닐기 등이 있으나, 이들에만 한정되는 것은 아니다.

[66] 본 발명에 있어서, 아민기는 -NH2, 알킬아민기, 아릴아민기, 알킬아릴아민기, 아릴헤테로아릴아민기, 헤테로아릴아민기 등을 포함할 수 있다.

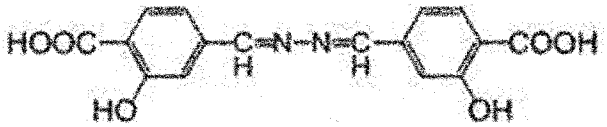
[67]

[68] 본 발명에 따르면, 상기 [화학식 1] 내지 [화학식 4]는 하기 [화학식 5] 내지 [화학식 10] 중에서 선택되는 어느 하나로 표시되는 것일 수 있다:

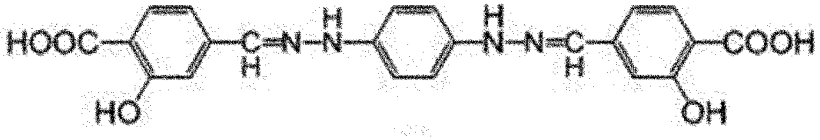
[69] [화학식 5]

[70] 

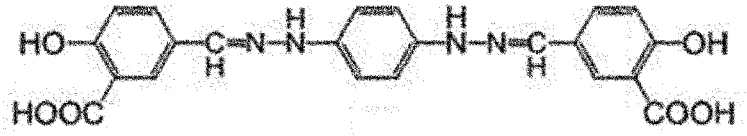
[71] [화학식 6]

[72] 

[73] [화학식 7]

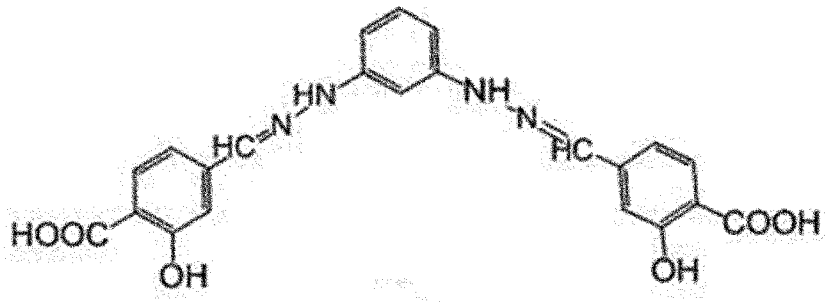
[74] 

[75] [화학식 8]

[76] 

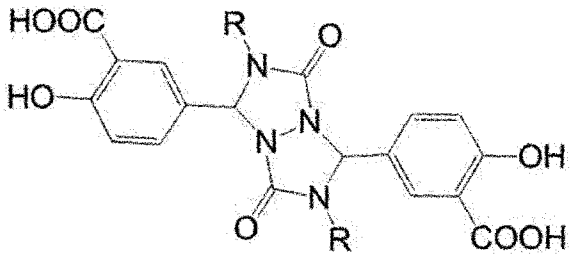
[77] [화학식 9]

[78]



[79] [화학식 10]

[80]



[81] 상기 [화학식 10]에서,

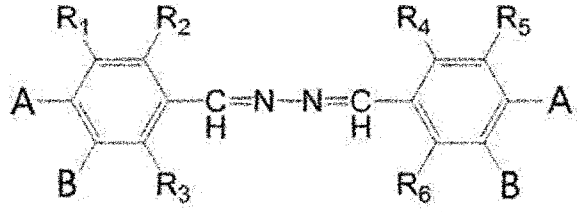
[82] R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알릴기이다.

[83]

[84] 본 발명은 또한, 금속 이온 및 상기 금속 이온과 배위결합하는 리간드를 포함하고, 상기 리간드는 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 4] 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체를 제공한다:

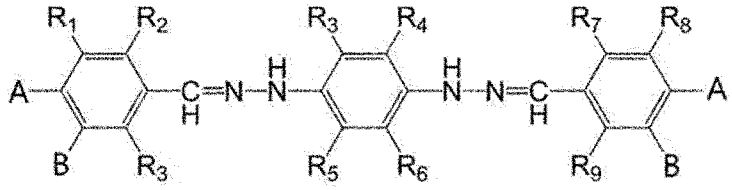
[85] [화학식 1]

[86]



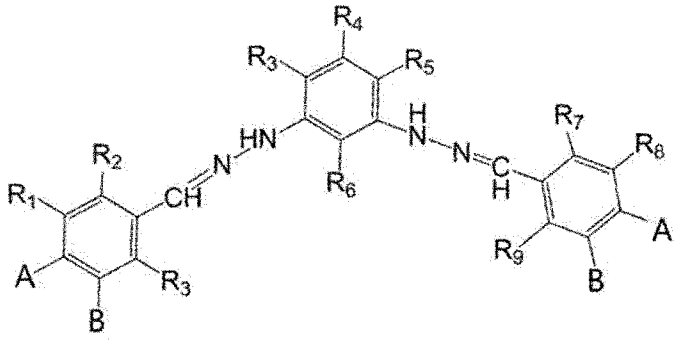
[87] [화학식 2]

[88]



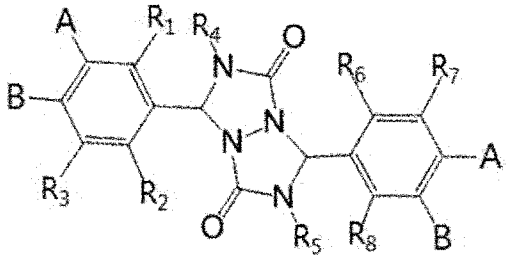
[89] [화학식 3]

[90]



[91] [화학식 4]

[92]



[93] 상기 [화학식 1] 내지 [화학식 4]에서,

[94] A, B는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 히드록시기 또는 카르복실기이고,

[95] R_1 내지 R_8은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 탄소수 2 내지 50의 헤테로 아릴기, 아민기, 니트로기, 시아노기 및 할로겐기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[96]

[97] 본 발명에 따르면, 상기 금속 이온은 상기 리간드와 배위 결합하여 금속-유기 골격체를 형성할 수 있는 양이온이라면 모두 가능하며, 바람직하게는 Mg^{2+}, Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, 및 Zn^{2+}로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[98] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 본 발명의 상기 금속-유기 골격체는 M_2(AzHBA) [M=2가 금속 양이온, Mg^{2+},Ti^{2+},V^{2+},Cr^{2+},Mn^{2+},Co^{2+},Ni^{2+},Cu^{2+} 또는 Zn^{2+}, $AzHBA^{4-}$=5,5'-(hydrazine-1,2-diylidenebis(methanylylidene))bis(2-oxidobenzoate)]일 수 있으며, 상기 2가 금속 양이온은 단일 금속 양이온 또는 2 이상의 금속 양이온의 조합일 수 있다.

[99]

[100] 본 발명에 따르면, 상기 금속-유기 골격체는 열린 금속 자리에 아민이 도입된 것일 수 있다.

[101] 이때, 본 발명의 상기 금속-유기 골격체에 도입되는 아민은 1차 내지 3차 아민기 중 하나 이상을 포함하는 다가 아민일 수 있으며, 이러한 금속-유기

골격체의 아민 기능화를 통해 이산화탄소를 효과적으로 포집할 수 있다. 특히, 공기 중 이산화탄소 포집을 위해서는 다공성 금속-유기 골격체의 공동안에 고밀도의 아민기가 도입된 것을 사용하는 것이 바람직하다. 상기 고밀도의 아민기 도입을 통해 아민기와 CO_2의 탄소 원자 간의 상호작용에 의한 흡착 엔탈피를 획기적으로 향상시킬 수 있다. 이러한 아민 기능화는 상기 금속-유기 골격체의 열린 금속자리에 아민기가 그래프트됨으로써 달성되며, 열린 금속자리는 루이스산(Lewis acid)으로 작용한다. 이 경우, 일차 아민기는 2개의 수소기를 포함함으로써 열린 금속자리에 잘배위 결합될 수 있다. 또한, 남아있는 자유 아민기는 공동으로 들어오는 CO_2를 효과적으로 포집할 수 있다.

[102] 또한, 상기 아민은 에틸렌디아민, 1-메틸에틸렌디아민, 1,1-디메틸에틸렌디아민, N-에틸에틸렌디아민, N-메틸-1,3-디아미노프로판(N-methyl-1,3-diaminopropane), 1,3-디아미노펜탄(1,3-diaminopentane), 1,2-디아미노프로판, 2,2-디메틸-1,3-디아미노프로판, N,N-디메틸-1,3-디아미노프로판 및 테트라에틸렌펜트아민(Tetraethylenepentamine)으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[103]

[104] 본 발명은 또한, 상기 금속-유기 골격체를 포함하는 가스 흡착제를 제공한다.

[105] 본 발명에 따르면, 상기 가스는 이산화탄소일 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[106] [실시예]

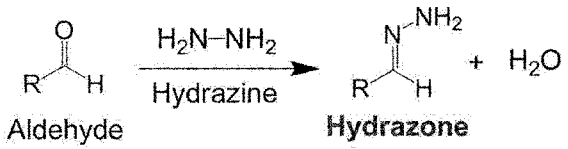
[107] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[108]

[109] 리간드 H_4AzHBA의 합성

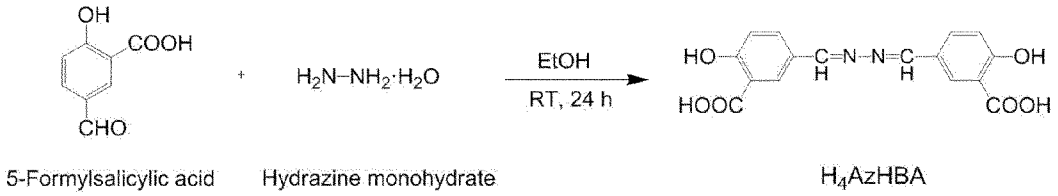
[110] 본 발명에서는 하기 [반응식 1]과 같이 알데하이드와 하이드라진의 축합 반응을 통한 아진 결합의 형성을 통해 리간드를 합성하였다.

[111] [반응식 1]

[112] 

[113] 구체적으로, 본 발명에 따른 아진 연결 기반 신규 리간드 H_4AzHBA(5,5'-(hydrazine-1,2-diylidenebis(methanylylidene))bis(2-hydroxybenzoic acid)은 하기 [반응식 2]에 따라 합성하였다.

[114] [반응식 2]

[115] 

5-Formylsalicylic acid Hydrazine monohydrate H_4AzHBA

[116] 구체적으로, 5-Formylsalicylic acid (4.98 g, 30 mmol)을 1 L 둥근바닥플라스크에 정량하고, EtOH (99.9%) 600 mL로 녹였다. 다른 250 mL 둥근바닥플라스크를 이용하여 Hydrazine monohydrate (0.75 mL, 15 mmol)을 정량하여 EtOH (99.9%) 150 mL에 녹였다. 5-Formylslicylic acid 용액에 Hydrazine monohydrate 용액을 소량씩 적하하여 반응시켰다. 상온에서 24시간 반응 이후 생성된 고체를 여과하여 수득하고, 따듯한 에탄올을 이용하여 3번 세척하여 노란색 고체 화합물 H_4AzHBA를 수득하였다(4.60g, 93.5%)(도 1).

[117] ^{1}H NMR (500 MHz, DMSO-d^6): 8.69(s, 2H), 8.30 (d, 2H, J = 2.1 Hz), 8.03 (dd, 2H, J = 8.7 Hz, 2.1 Hz), 7.08 (d, 2H, J = 8.6 Hz)

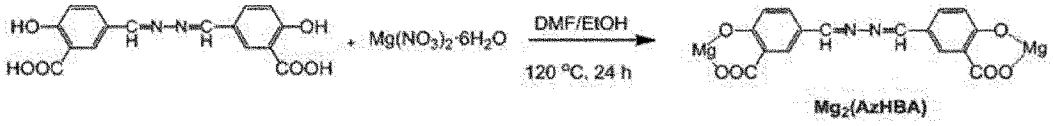
[118]

[119] 아진 연결 리간드 기반 금속-유기 골격체(Mg_2(AzHBA)) 제조

[120] ① 용매열 합성법을 이용한 Mg^{2+}기반 Mg_2(AzHBA) 합성

[121] 하기 [반응식 3]에 따라 용매열 합성법을 이용하여 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)를 제조하였다. 구체적으로, H_4AzHBA (164.04 mg, 0.5 mmol)을 DMF 10 mL에 녹인 용액을 준비하였다. 또한, $Mg(NO_3)\cdot 6H_2O$ (384.62 mg, 1.5 mmol)을 EtOH 6 mL에 녹인 용액을 따로 준비하였다. 상기 두 용액을 30 mL 용매열 합성 전용 유리용기에 넣고 초음파 하에서 잘 섞어주었다. 다음으로, 120℃로 미리 예열된 오븐에 용기를 넣고 24시간 반응시켰다. 반응 종료 후 상온에서 용기를 식히고 생성된 고체를 여과하였다. 여과시 DMF와 MeOH을 이용하여 세척하였다. 생성된 노란색 고체를 MeOH에 3일간 담지하고 새로운 MeOH로 6번 이상 갈아주었다. 3일 후 고체를 다시 여과하여 수득하고 12시간 이상 진공 건조시켜, 노란색의 Mg_2(AzHBA)를 수득하였다.

[122] [반응식 3]

[123] 

Mg_2(AzHBA)

[124]

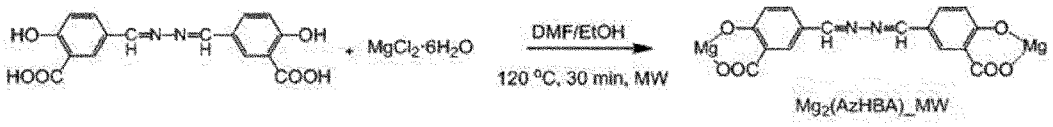
[125] ② 마이크로웨이브파를 이용한 Mg_2(AzHBA)_MW 제조

[126] 하기 [반응식 4]에 따라 마이크로웨이브파를 이용하여 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)를 제조하였다. 구체적으로, H_4AzHBA (164.04 mg, 0.5 mmol)을 DMF 10 mL에 녹인 용액을 준비하였다. 또한, $MgCl_2\cdot 6H_2O$ (384.62 mg, 1.5 mmol)을 EtOH 6 mL에 녹인 용액을 따로 준비하였다. 상기 두 용액을 32 mL 마이크로웨이브

전용 유리용기에 넣고 초음파 하에서 잘 섞어주었다. 이후 마이크로웨이브 장비(CEM discover)를 이용하여 30분간 반응시켰다(반응조건: 120℃, 200psi, power 100). 반응 종류 후 생성된 고체를 여과하였다. 여과시 DMF와 MeOH을 이용하여 세척하였다. 생성된 노란색 고체를 MeOH에 3일간 담지하고 새로운 MeOH로 6번 이상 갈아주었다. 3일 후 고체를 다시 여과하여 수득하고 12시간 이상 진공 건조시켜, 노란색의 Mg_2(AzHBA)_MW를 수득하였다.

[127] [반응식 4]

[128]



[129]

[130] ③ 다른 금속을 이용한 M_2(AzHBA) 합성

[131] H_4AzHBA (164.04 mg, 0.5 mmol)을 DMF 10 mL에 녹인 용액을 준비하였다. 또한, $M(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (1.5 mmol, M=Co, Ni, Zn)을 EtOH 6 mL에 녹인 용액을 준비하였다. 상기 두 용액을 30 mL 용매열 합성 전용 유리용기에 넣고 초음파 하에서 잘 섞어주었다. 다음으로, 120℃로 미리 예열된 오븐에 용기를 넣고 24시간 반응시켰다. 반응 종료 후 상온에서 용기를 식히고 생성된 고체를 여과하였다. 여과시 DMF와 MeOH을 이용하여 세척하였다. 생성된 노란색 고체를 MeOH에 3일간 담지하고 새로운 MeOH로 6번 이상 갈아주었다. 3일 후 고체를 다시 여과하여 수득하고 12시간 이상 진공 건조시켜, 노란색의M_2(AzHBA) (M=Co, Ni, Zn)를 수득하였다.

[132]

[133] H_4AzHBA와 Mg_2(AzHBA)의 특성 분석

[134] 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)의 특성 분석을 진행하였다. 먼저, Mg_2(AzHBA)의 분말 X-ray 회절분석 (Powder X-ray diffiraction: PXRD)을 진행하여 결정성을 확인하고, 리트발트법을 통해 예상되는 구조를 확인하였으며, 리간드 H_4AzHBA와 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)의 적외선 분광(Infrared spectroscopy, IR) 분석 및 열 중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)을 진행하였다.

[135] 도 2는 리트발트법을 통해 수득한 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)의 구조를 나타낸 것이고, 도 3은 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)의 PXRD(Powder X-ray diffiraction) 패턴 분석 결과를 나타낸 것이며, 도 4는 본 발명에 따른 리간드 H_4AzHBA와 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)의 적외선 분광(Infrared spectroscopy, IR) 분석 결과(좌) 및 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)의 열 중량 분석(Thermogravimetric analysis, TGA)(우) 결과를 나타낸

것이고, 도 17은 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)의 구조를 나타낸 것이다 (회색:탄소, 파란색:질소, 빨간색:산소, 초록색:마그네슘, 흰색:수소).

[136] 도 2 내지 도 4 및 도 17을 통해, Mg_2(AzHBA) 구조는 Mg_2(dobpdc) 보다 큰 격자를 가지며 MOF-74 구조체와 동일한 육각형의 기공을 가진 구조임을 확인하였다. 또한, 해당 구조체에도 열린금속자리로 존재하며, 마주한 Mg-Mg 사이의 거리가 약 27Å 의 넓은 기공크기를 가지는 것을 확인하였다. 이를 통해, 아민 기능화를 위한 충분한 기공 크기를 가짐을 확인하였다. 또한, 적외선분광법 (Infrared spectroscopy: IR)을 통해 리간드에 존재하는 COO^- 와 O^- 가 Mg^{2+}와 배위된 것을 확인하였으며, 열 중량 분석 결과를 통해 금속-유기 골격체가 약 390℃까지 열적으로 안정한 구조를 가짐을 확인하였다.

[137]

[138] 다음으로, Mg_2(AzHBA) 기공환경 조사를 위하여 77 K에서 질소 흡착을 진행하였다.

[139] 도 5는 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)의 질소흡착 등온선(77K) (좌) 및 상기 질소흡착 등온선으로부터 수득한 기공 분석 결과(우)를 나타낸 것이다.

[140] 도 5의 결과를 통해, 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)는 25 Å에서 주된 기공을 가지며 3550 m^2/g의 높은 비표면적을 지닌 물질임을 확인하였다.

[141]

[142] 다음으로, 마이크로웨이브를 이용하여 합성된, 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)_Mw의 PXRD 패턴 분석 질소흡착을 진행하고, 그 결과를 하기 도 6에 나타내었다.

[143] 도 6의 결과를 통해, Mg_2(AzHBA)_MW는 용매열 합성법을 통해 합성된 Mg_2(AzHBA)와 동일한 PXRD 패턴을 보이며, 질소 흡착시 유사한 질소 흡착량과 비표면적을 나타냄을 확인하였다.

[144]

[145] 다음으로, 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Co_2(AzHBA), Ni_2(AzHBA), Zn_2(AzHBA)의 PXRD 패턴 분석을 진행하고, 그 결과를 하기 도 7에 나타내었다.

[146] 도 7의 결과를 통해, Mg 이외에 Zn, Ni, Co의 금속을 이용한 경우에도 모두 동일한 구조로 합성됨을 확인하였다.

[147]

[148] 다음으로, 본 발명에 따른 금속-유기 골격체의 합성시 반응 온도를 90 내지 120℃로 조절하고, 반응 온도 별 PXRD 패턴 분석 및 질소흡착을 진행하고, 그 결과를 하기 표 1 및 도 8에 나타내었다.

[149] [표1]

반응온도	생성물	비표면적
90 °C	X	-
100 °C	O	4040 m^2/g
110 °C	O	3430 m^2/g
120 °C	O	3533 m^2/g

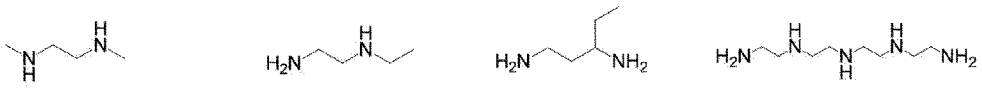
[150] 상기 표 1 및 하기 도 8의 결과를 통해, 반응 온도가 90℃일 경우 고체상의 Mg_2(AzHBA)를 수득하지 못하며, 반응 온도 100℃ 이상에서 고체상의 금속-유기 골격체를 수득할 수 있음을 확인하였다. 또한, PXRD 결과를 통해 반응온도가 조절된 Mg_2(AzHBA)도 육각형의 기공채널을 가지는 동일한 구조체임을 확인할 수 있었고, 반응온도가 100℃일 경우 4000 m^2/g이상의 높은 비표면적을 나타냄을 확인하였다.

[151]

[152] 아민 기능화된 금속-유기 골격체 합성 및 이산화탄소 흡착능력 분석

[153] (1) 먼저, Mg_2(AzHBA)의 열린금속자리를 후합성 변형방법을 통해 아민으로 기능화하였다. 이때, 사용된 아민의 종류는 하기와 같다.

[154]



N,N'-Dimethylethylenediamine (mmen) | *N*-Ethylethylenediamine (een) | 1,3-Diaminopentane (epn) | Tetraethylenepentamine (tepa)

[155] 구체적으로, Mg_2(AzHBA) (50 mg, 0.134 mmol)을 100 mL 둥근바닥플라스크에 정량하여 넣고 30분 이상 진공건조 시켰다. 또한, 다른 50 mL 둥근바닥플라스크 mmen (0.722 mL, 6.72 mmol)을 toluene 15 mL 에 녹인 용액을 준비하였다. mmen 용액을 캐뉼라를 이용하여 MOF가 들어있는 둥근바닥플라스크에 옮겼다. 소니케이션 장치를 이용하여 50도에서 12시간 반응시켰다. 반응 종료후, 고체를 여과하여 분리하고 toluene과 hexane으로 3번씩 세척하였다. 노란빛 고체를 12시간 이상 진공건조 시켰다. 아민 기능화시 사용되는 아민들은 다음과 같은 양으로 사용하였다: een: 0.722 mL, 6.72 mmol, epn: 0.803 mL, 6.72 mmol, tepa: 1.274 mL, 6.72 mmol.

[156]

[157] (2) 다음으로 아민 기능화된 Mg_2(AzHBA) 시료들의 기본적인 특성분석을 실시하였다. 먼저 PXRD와 IR 분석을 통해 아민 기능화 후 골격체의 결정성 확인과 아민의 도입여부를 확인하였으며, 그 결과는 하기 도 9에 나타내었다.

[158] 도 9의 결과를 통해, Mg_2(AzHBA)가 가진 2개의 주요 피크가 아민 기능화된 Mg_2(AzHBA)에도 나타남을 확인하였고, 이를 통해, 아민 도입 후에도 금속-유기 골격체의 구조가 붕괴되지 않고 유지되는 것을 확인하였다. 또한, IR 스펙트럼

상에서도 3500 cm^{-1}부근의 N-H 피크를 관찰하였으며, 이를 통해, 아민이 금속-유기 골격체의 열린금속자리에 도입되었음을 확인하였다.

[159]

[160] (3) 화석연료 연소시 발생하는 배가스는 15% 이산화탄소와 75% 질소, 5% 수분, 이외에 불순물등을 포함하고 있다. 흡착제는 배가스에 존재하는 15%의 이산화탄소만을 선택적으로 제거해야 하며 이산화탄소의 선택적인 흡착성능은 흡착제를 평가하기 위한 중요한 지표 중 하나이다. 따라서, 아민 기능화 된 Mg_2(AzHBA)에 대한 이산화탄소 흡착성능 및 흡탈착 거동 분석을 진행하였다.

[161] 도 10은 본 발명에 따른 아민으로 기능화된 금속-유기 골격체 mmen-Mg_2(AzHBA), een-Mg_2(AzHBA), epn-Mg_2(AzHBA), tepa-Mg_2(AzHBA)의 15% 이산화탄소 조건에서의 이산화탄소 흡착성능을 측정한 결과를 나타낸 것이고, 도 11은 본 발명에 따른 아민으로 기능화된 금속-유기 골격체 mmen-Mg_2(AzHBA)의 이산화탄소 흡·탈착 거동 분석 결과를 나타낸 것이며(좌: 15% 이산화탄소 조건, 우: 100% 이산화탄소 조건), 도 12는 본 발명에 따른 아민으로 기능화된 금속-유기 골격체 een-Mg_2(AzHBA)의 이산화탄소 흡·탈착 거동 분석 결과를 나타낸 것이다(좌: 15% 이산화탄소 조건, 우: 100% 이산화탄소 조건).

[162] 도 10의 결과를 통해, een-Mg_2(AzHBA)의 경우 40℃에서 이산화탄소 흡착능이 12.97 wt%로 가장 우수한 흡착성능을 나타내며, mmen-Mg_2(AzHBA), epn-Mg_2(AzHBA), tepa-Mg_2(AzHBA)는 각각 10.78 wt%, 9.91 wt%, 2.58 wt%의 흡착성능을 나타냄을 확인하였다.

[163] 또한, 10 wt% 이상의 흡착성능을 보이는 een-Mg_2(AzHBA)와 mmen-Mg_2(AzHBA)에 대해서 흡착조건인 15% 이산화탄소에서와 탈착조건인 100% 이산화탄소에서의 흡착-탈착 거동 분석을 진행한 결과(10℃씩 온도를 증가하며 30분간 성능을 확인), 도 11 및 도 12에 나타난바와 같이, mmen-Mg_2(AzHBA)의 경우 15% 이산화탄소 흡착조건에서는 100℃까지 7 wt% 이상의 흡착성능이 유지되는 것을 확인하였고 100% 이산화탄소의 탈착 조건에서는 170℃에 도달시 완벽하게 탈착이 되는 것을 확인하였다. 또한, een-Mg-HD-MOF는 15% 이산화탄소 흡착 조건에서는 110℃까지 9.7 wt% 이상의 이산화탄소 흡착 성능을 유지하고, 100% 이산화탄소의 탈착 조건에서는 mmen-Mg_2(AzHBA)와 마찬가지로 170℃의 온도에서 완벽하게 탈착이 되는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통해, 본 발명에 따라 아민 기능화 된 Mg_2(AzHBA)는 이산화탄소를 효과적으로 제거하는 능력이 있음을 확인하였다.

[164]

[165] (4) 연소 후 발생하는 배가스에 포함된 이산화탄소 외에도 대기 중 존재하는 400 ppm의 극소량의 이산화탄소를 제거하는 것도 지구온난화를 해결하기 위한 방법 중 하나이다. 따라서, mmen-Mg_2(AzHBA)을 이용하여 400 ppm의

이산화탄소 조건에서의 흡착성능과 흡탈착 거동을 평가하였으며, 그 결과를 하기 도 13에 나타내었다.

[166] 도 13의 결과를 통해, mmen-Mg_2(AzHBA)는 25℃, 400 ppm 이산화탄소 조건에서 최대 6시간 동안 흡착 후 11.43 wt%의 흡착성능을 보이며, 3시간 흡착시간에서도 10.50 wt%인 높은 흡착성능을 나타냄을 확인하였다. 또한, 400 ppm에서의 흡탈착 거동간 40℃까지 10wt% 이상의 흡착 성능을 보이며, 100℃ 온도에서 흡착한 이산화탄소가 탈착이 되는 것을 확인하였다. 이러한 결과를 통해, 본 발명에 따라 아민 기능화된 Mg_2(AzHBA)는 배가스에 포함된 이산화탄소 제거에 유용하게 활용할 수 있는 소재임을 확인하였다.

[167]

[168] Mg_2(AzHBA)와 Mg_2(dobpdc)의 이산화탄소 흡착능력 비교

[169] 본 발명에 따른 MOF인 Mg_2(AzHBA)와 종래 알려진 MOF인 Mg_2(dobpdc)의 이산화탄소 흡착능력 및 질소 흡착을 진행하고 그 결과를 하기 도 14에 나타내었다.

[170] 도 14의 결과를 통해, 본 발명에 따른 Mg_2(AzHBA)가 Mg_2(dobpdc)보다 높은 질소 흡착량을 보이며 동시에 높은 비표면적을 지니는 것을 확인하였다. 또한, 동일한 아민(mmen)으로 기능화하고, 해당 시료를 400 ppm의 극소량 조건에서의 이산화탄소 흡착을 진행한 결과, 초기 흡착속도는 mmen이 기능화된 mmen-Mg_2(dobpdc)이 mmen-Mg_2(AzHBA) 보다 빠르지만 최종적인 흡착성능은 mmen-Mg_2(dobpdc)가 약 8.59 wt%, mmen-Mg_2(AzHBA)가 11.26 wt%로 본 발명에 따른 아민 기능화된 Mg_2(AzHBA)가 향상된 이산화탄소 흡착 능력을 가짐을 확인하였다.

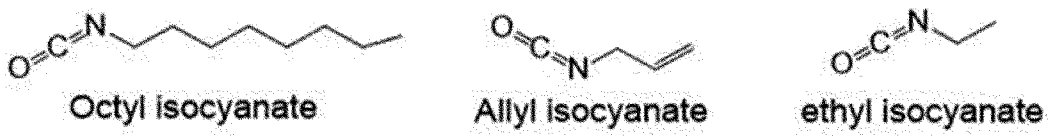
[171]

[172] isocyanate를 이용한 아진 연결 기반 리간드 및 MOF의 고리화

[173] (1) Mg_2(dobpdc)를 구성하는 리간드 H_4dobpdc는 탄소-탄소 결합으로만 형성되며 이를 추가적으로 변형하는 것은 어려움이 있다. 따라서, Mg_2(dobpdc)는 열린-금속 자리만 사용가능하며 그 외에 골격체의 추가적인 변형은 제한되어있다. 하지만, 본 발명에 따른 Mg_2(AzHBA)을 구성하는 리간드 H_4AzHBA의 경우에는 아진 결합으로 형성되기 때문에 추가적인 변형이 가능하다. 따라서, 하기 화학식과 같은 isocyanate를 이용하여 하기 [반응식 5]에 따라 고리화 반응을 진행하였다.

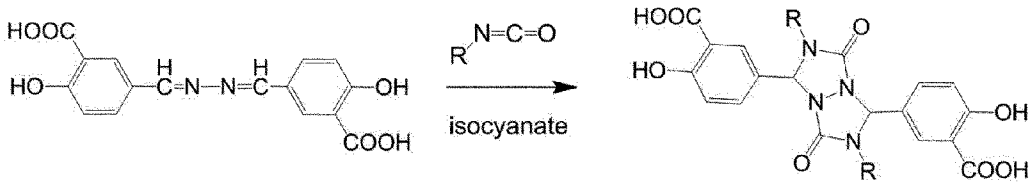
[174] [isocyanate 종류]

[175]



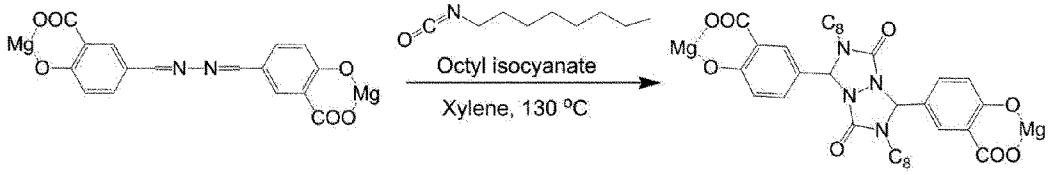
[176] [반응식 5]

[177]



[178] 또한, Mg_2(AzHBA) 구조체를 형성한 후 하기 [반응식 6]에 따라 고리화 반응을 진행하였다.

[179] [반응식 6]

[180] 

[181]

[182] (2) 다음으로, Octyl isocyanate에 의한 고리화 반응을 통해 형성된 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)_OctCNO의 PXRD 패턴 분석 및 적외선 분광(IR) 분석을 진행하고 그 결과를 하기 도 15에 나타내었다.

[183] 도 15의 결과를 통해, isocyanate 반응 이후에도 금속-유기 골격체의 결정성이 잘 유지됨을 확인하였고, 또한, 고리화 반응에서 생성되는 C=O에 해당하는 두 개의 peak을 각각 1700 cm^{-1} 와 1660 cm^{-1}에서 확인할 수 있었다.

[184]

[185] (3) 다음으로, Octyl isocyanate에 의한 고리화 반응을 통해 형성된 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)_OctCNO의 질소흡착(77K)을 진행하고, 그에 따라 수득한 질소흡착 등온성 및 상기 소흡착 등온선으로부터 수득한 기공 분석 결과를 하기 도 16에 나타내었다.

[186] 도 16의 결과를 통해, isocyanate로 변형 후 표면적이 크게 감소하며, 기공 내부가 isocyanate의 탄소사슬에 의하여 제한되어있음을 확인하였다.

[187] 이러한 결과를 통해 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)는 isocyanate를 통해 변형이 가능하다는 점을 확인하였다. 또한, 본 발명에 따른 금속-유기 골격체 Mg_2(AzHBA)는 높은 비표면적을 가지며, 추가적인 기능화를 통해 이산화탄소 흡착 분야를 비롯한 다양한 분야에서 유용한 소재로 활용될 수 있음을 확인하였다.

[188]

[189] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시형태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

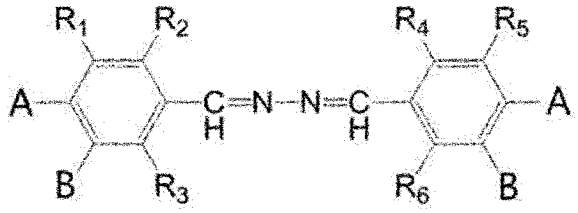
산업상 이용가능성

[190] 본 발명에 따른 신규 리간드를 포함하는 금속-유기 골격체는 가스 흡착 능력이 현저하게 상승하였는바, 이산화탄소를 비롯한 가스 흡착제 분야에 유용하게 활용될 수 있다.

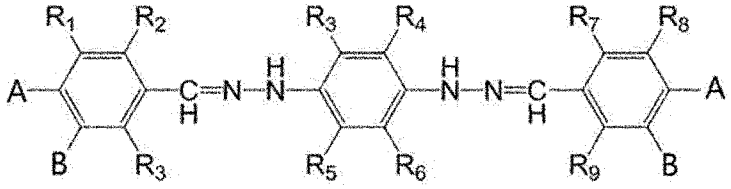
청구범위

[청구항 1] 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 4] 중 어느 하나로 표시되는 리간드 화합물:

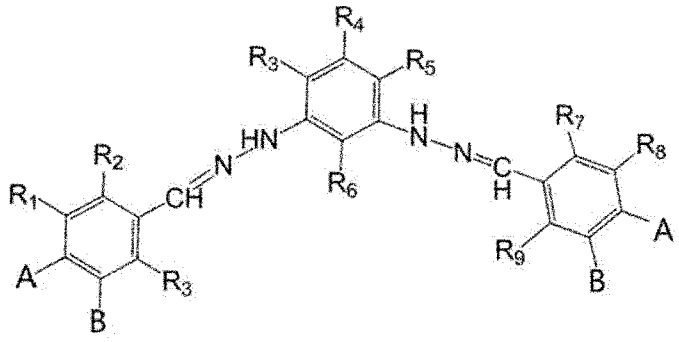
[화학식 1]



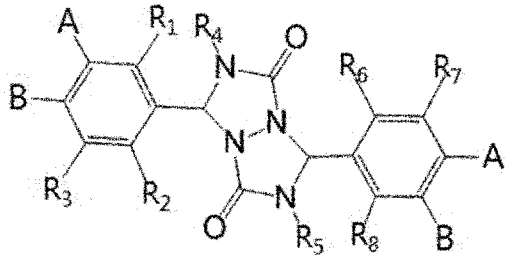
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 [화학식 1] 내지 [화학식 4]에서,

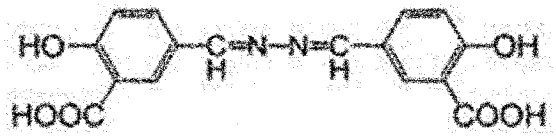
A, B는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 히드록시기 또는 카르복실기이고,

R_1 내지 R_8은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6 내지 50의 아릴기, 탄소수 2 내지 50의 헤테로 아릴기, 아민기, 니트로기, 시아노기 및 할로겐기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[청구항 2] 제1항에 있어서,

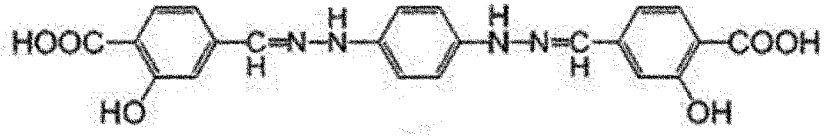
상기 [화학식 1] 내지 [화학식 4]는 하기 [화학식 5] 내지 [화학식 10] 중에서 선택되는 어느 하나로 표시되는 리간드 화합물:

[화학식 5]

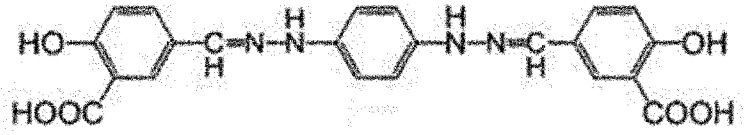


[화학식 6]

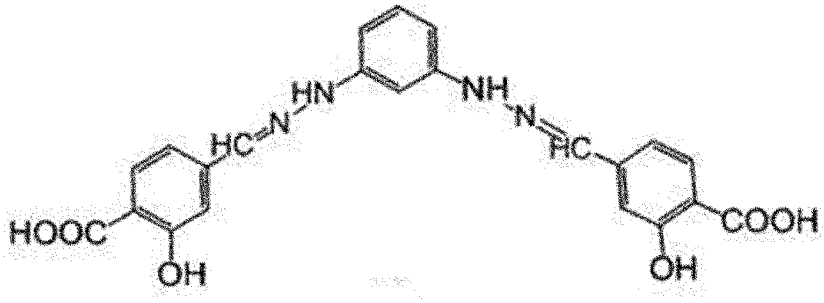
[화학식 7]



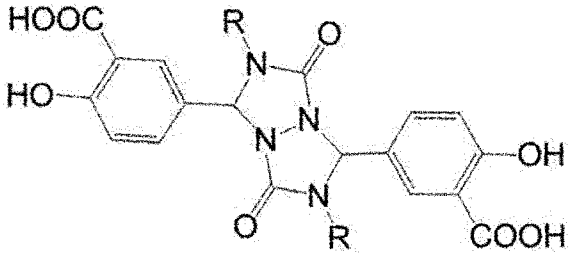
[화학식 8]



[화학식 9]



[화학식 10]

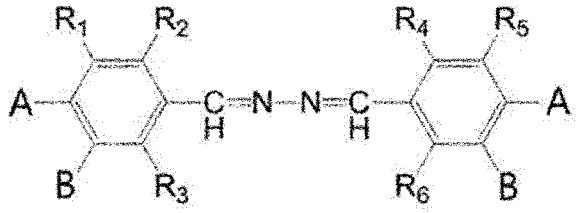


상기 [화학식 10]에서,

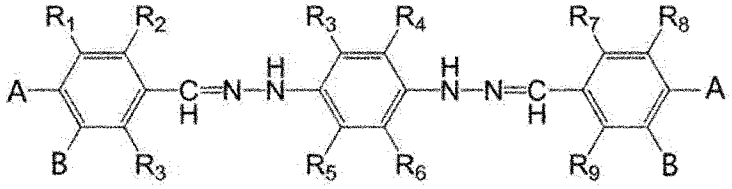
R은 탄소수 1 내지 20의 알킬기 또는 알릴기이다.

[청구항 3] 금속 이온 및 상기 금속 이온과 배위결합하는 리간드를 포함하고,
상기 리간드는 하기 [화학식 1] 내지 [화학식 4] 중 어느 하나로 표시되는 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체:

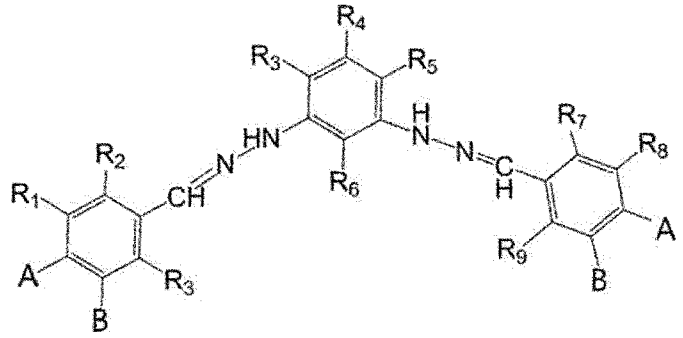
[화학식 1]



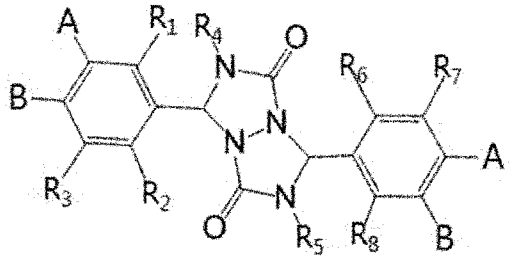
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 [화학식 1] 내지 [화학식 4]에서,
A, B는 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 히드록시기 또는 카르복실기이고,
R_1 내지 R_8은 서로 동일하거나 상이하며, 각각 독립적으로 수소, 중수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬기, 탄소수 2 내지 20의 알케닐기, 탄소수 6

내지 50의 아릴기, 탄소수 2 내지 50의 헤테로 아릴기, 아민기, 니트로기, 시아노기 및 할로겐기 중에서 선택되는 어느 하나이다.

[청구항 4] 제3항에 있어서,

상기 금속 이온은 Mg^{2+}, Ti^{2+}, V^{2+}, Cr^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+} 또는 Zn^{2+}인 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체.

[청구항 5] 제3항에 있어서,

열린 금속 자리에 아민이 도입된 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체.

[청구항 6] 제5항에 있어서,

상기 아민은 에틸렌디아민, 1-메틸에틸렌디아민, 1,1-디메틸에틸렌디아민, N-에틸에틸렌디아민, N-메틸-1,3-디아미노프로판(N-methyl-1,3-diaminopropane), 1,3-디아미노펜탄(1,3-diaminopentane), 1,2-디아미노프로판, 2,2-디메틸-1,3-디아미노프로판, N,N-디메틸-1,3-디아미노프로판 또는 테트라에틸렌펜트아민(Tetraethylenepentamine)인 것을 특징으로 하는 금속-유기 골격체.

[청구항 7] 제3항의 금속-유기 골격체를 포함하는 가스 흡착제.

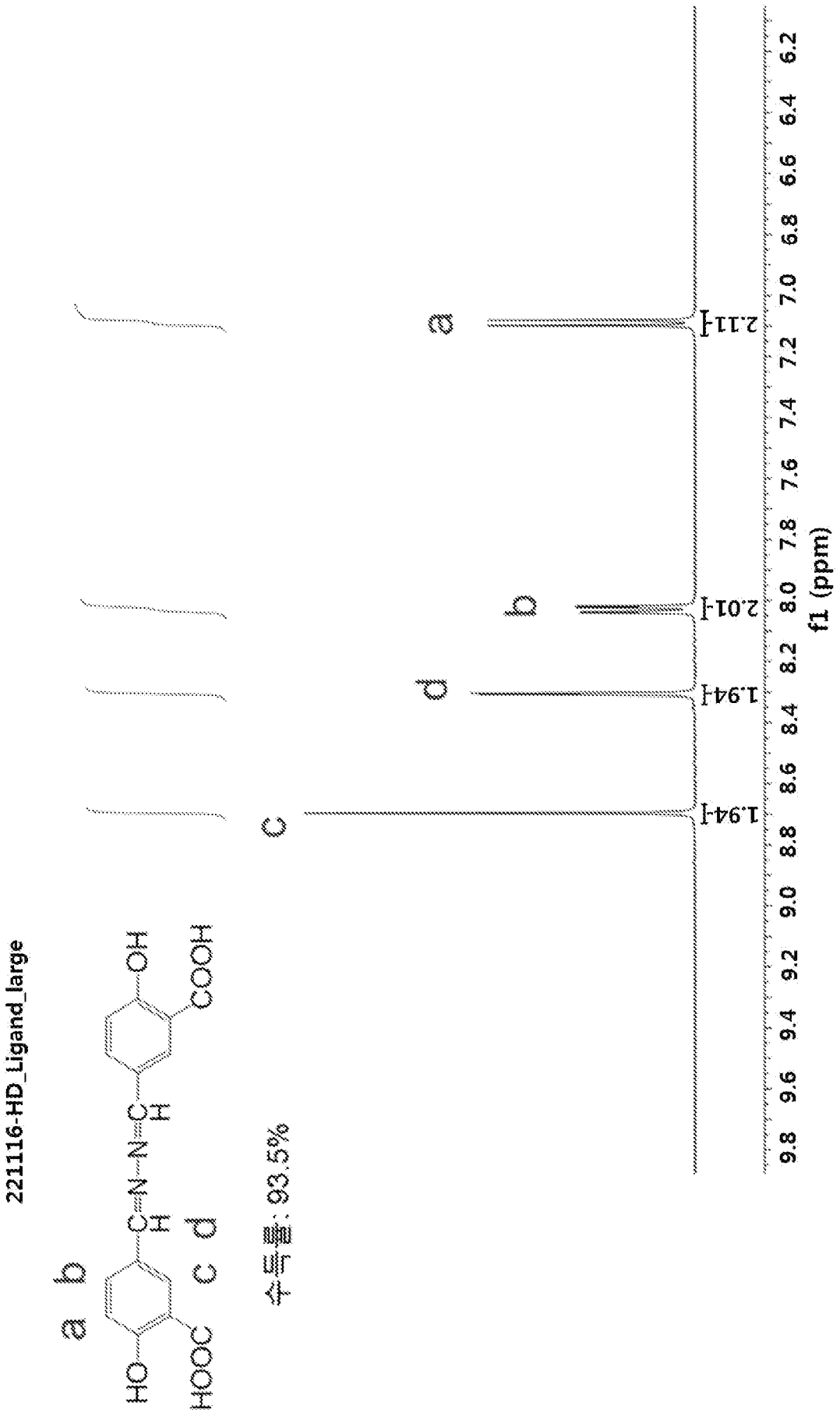
[청구항 8] 제7항에 있어서,

상기 가스는 이산화탄소인 것을 특징으로 하는 가스 흡착제.

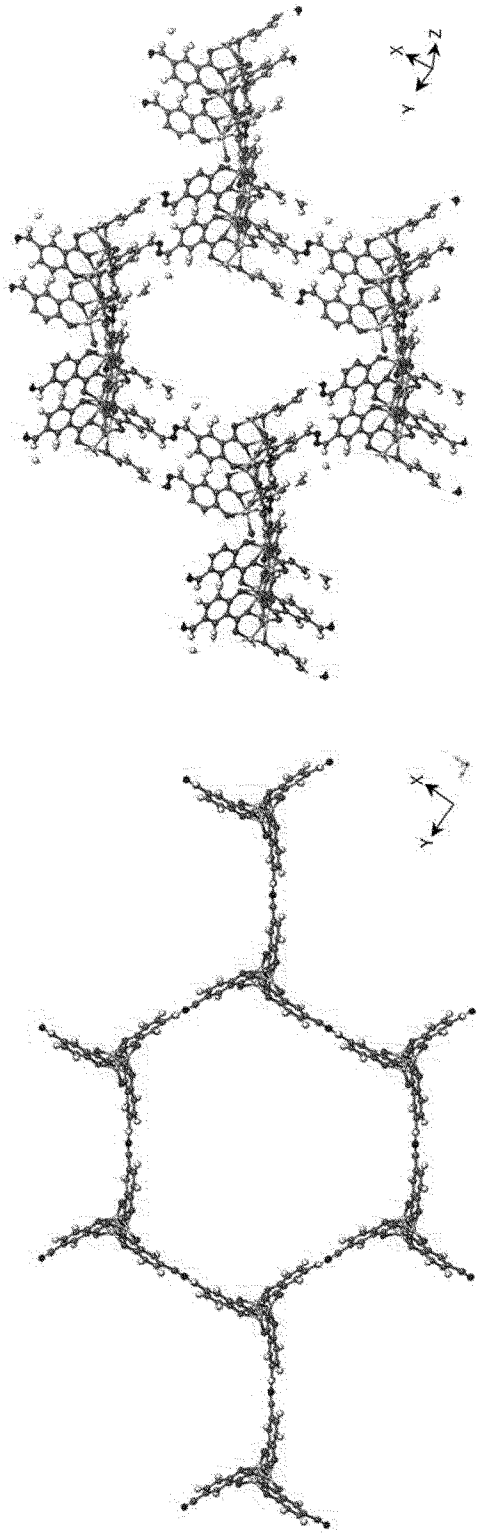
WO 2024/237470 PCT/KR2024/004147

규칙 91,
23.05.2024

[도1]

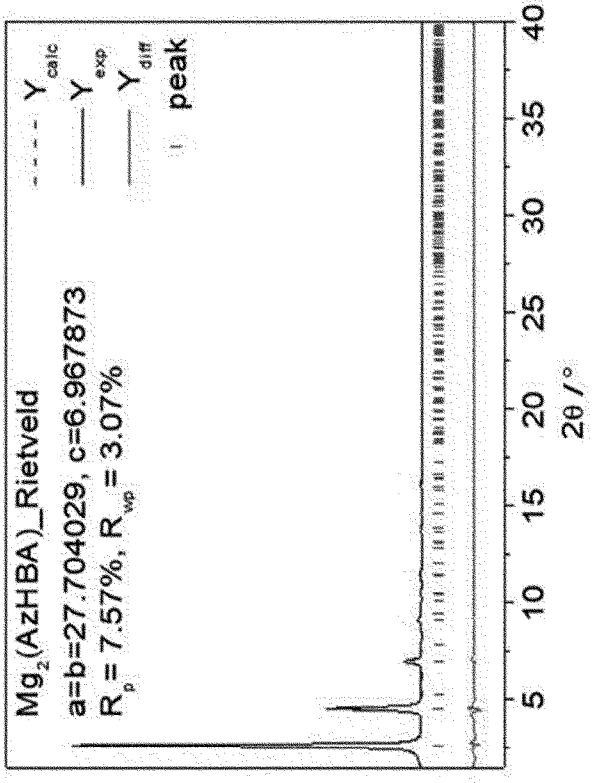


[도2]

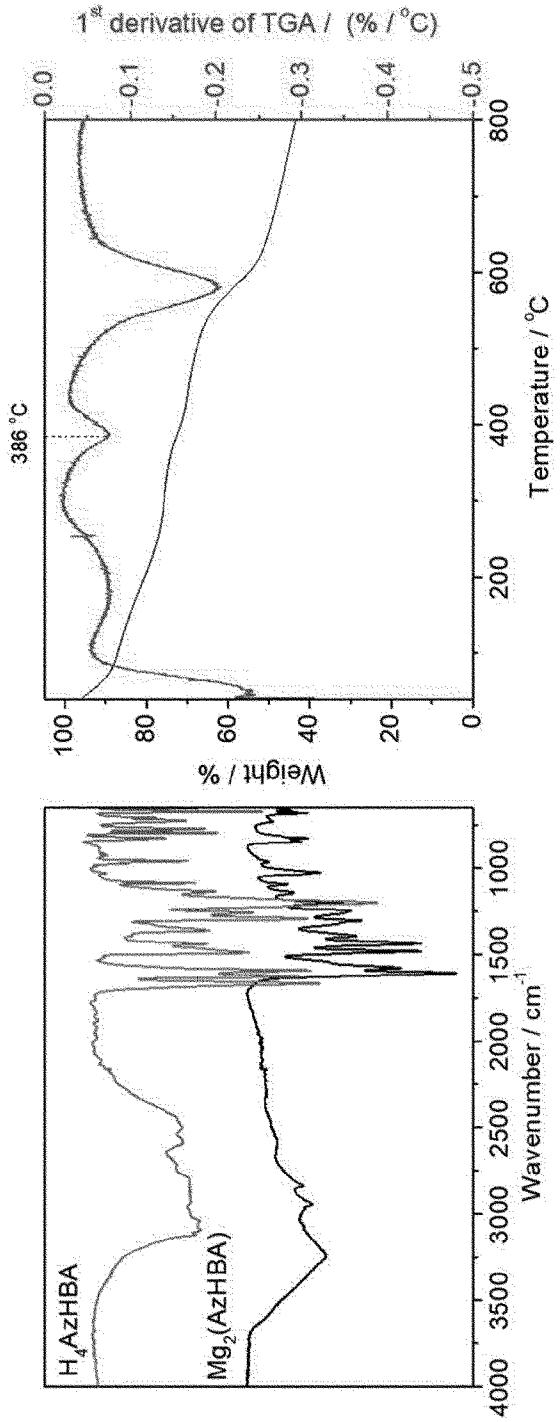


[도3]

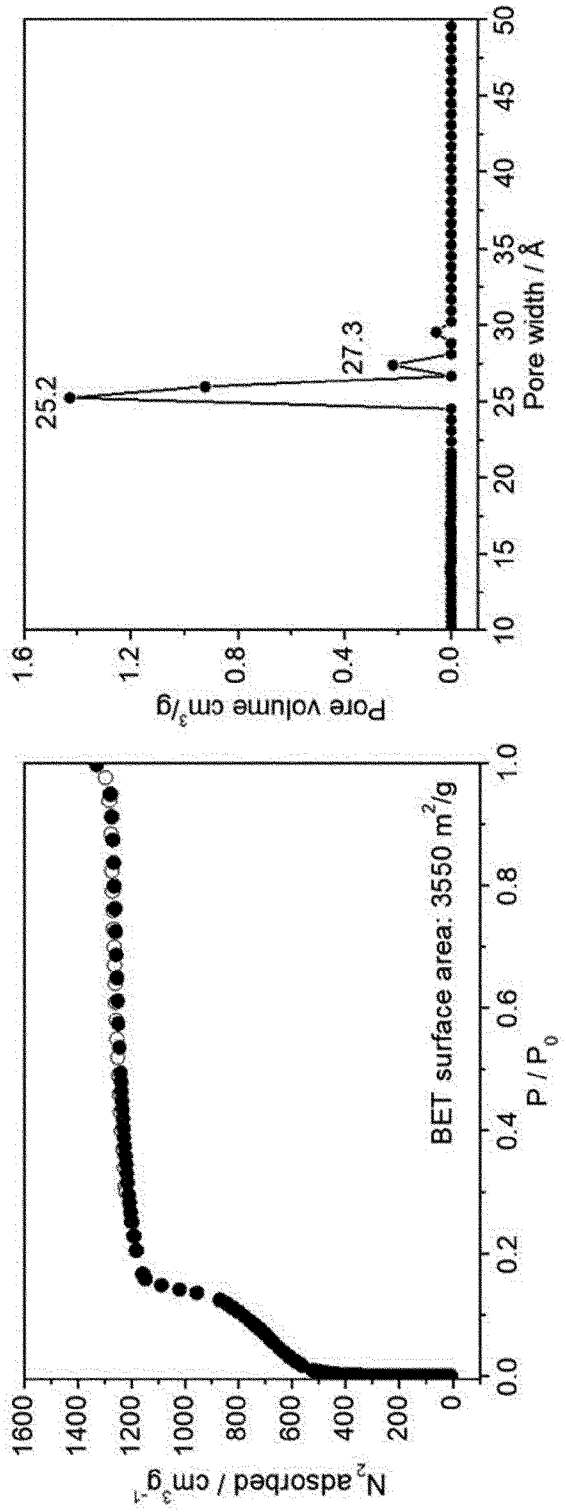
	Mg_2(AzHBA)
λ / Å	1.100129
T / K	298
Crystal system	Trigonal
Space group	$P3_121$
a / Å	27.704029
c / Å	6.967873
V/ Å^3	4631.45
Density / cm^{3}g^{-1}	0.401049
Empirical formula	C48H24N6O18Mg6



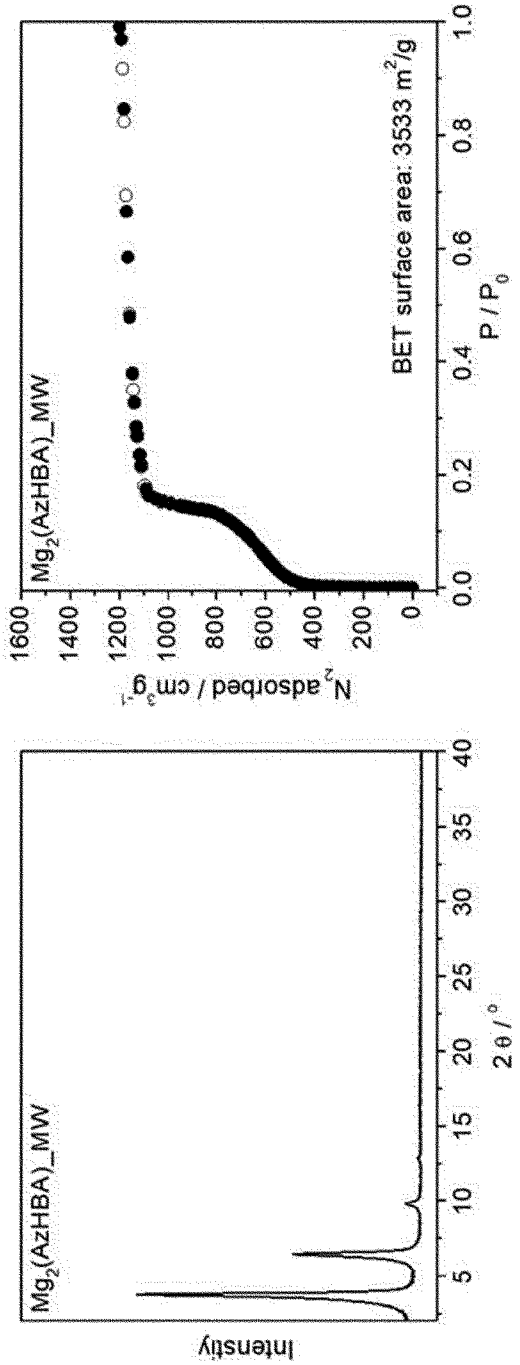
[도4]


1st derivative of TGA / (% / °C)
0.0
-0.1
-0.2
-0.3
-0.4
-0.5
386 °C
100
80
60
40
20
0
Weight / %
800
600
400
200
Temperature / °C
H4AzHBA
Mg2(AzHBA)
4000
3500
3000
2500
2000
1500
1000
Wavenumber / cm-1

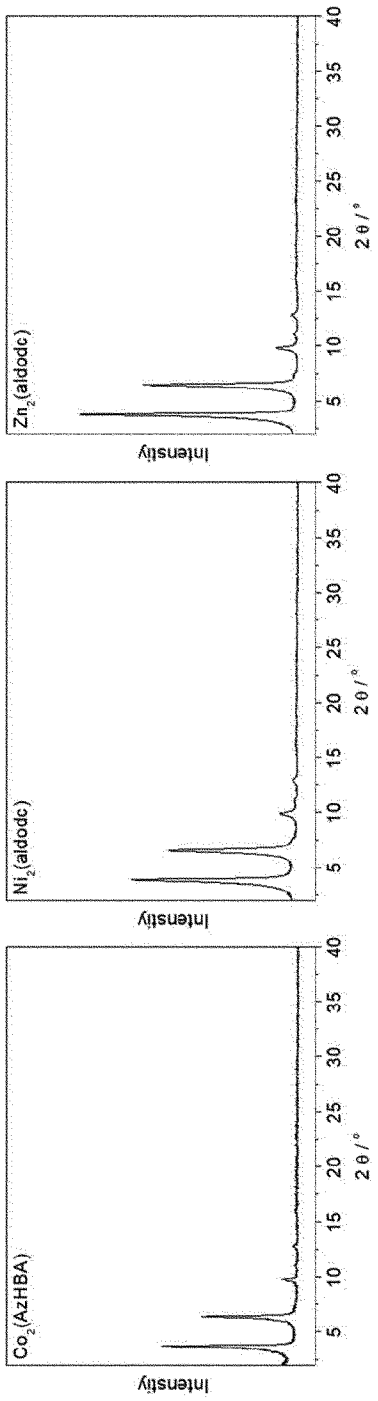
[도5]


25.2
27.3
Pore volume cm³/g
Pore width / Å
BET surface area: 3550 m²/g
N₂ adsorbed / cm³g⁻¹
P / P₀

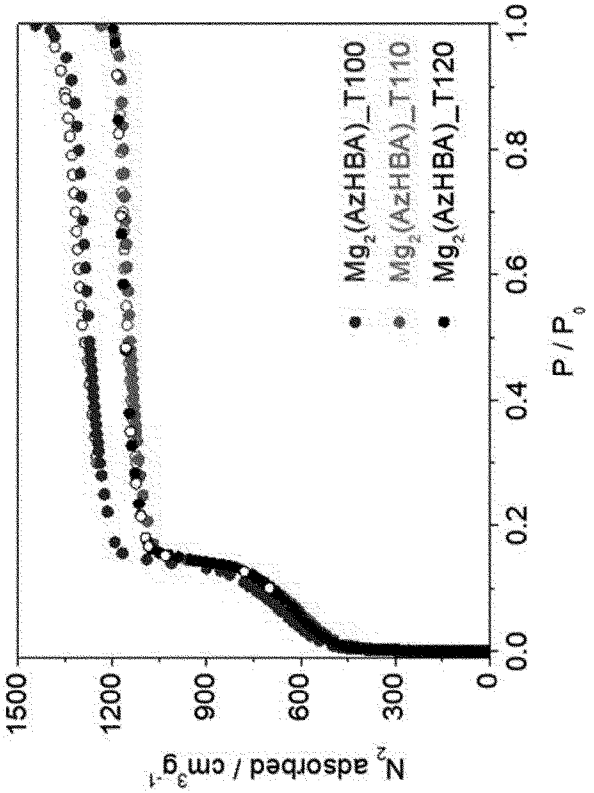
[도6]

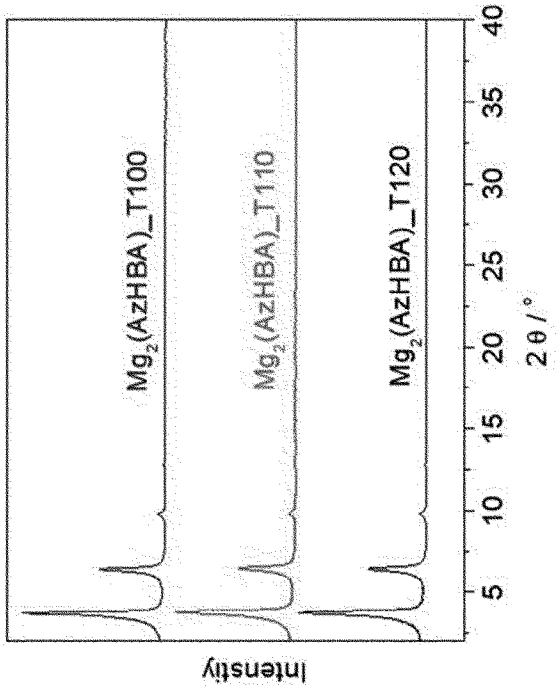

Mg2(AzHBA)_MW
BET surface area: 3533 m2/g
N2 adsorbed / cm3g-1
P / P0
Mg2(AzHBA)_MW
Intensity
2θ / °

[도7]

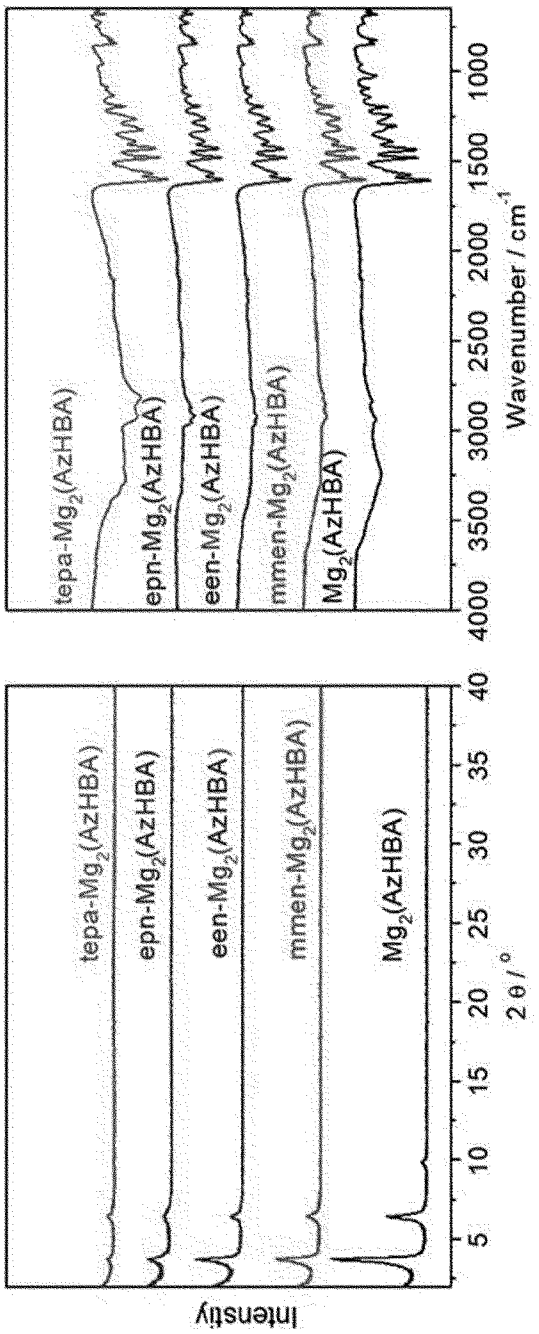

Zn2(aldodc)
Ni2(aldodc)
Co2(AzHBA)
Intensity
2θ/°
5
10
15
20
25
30
35
40

[도8]

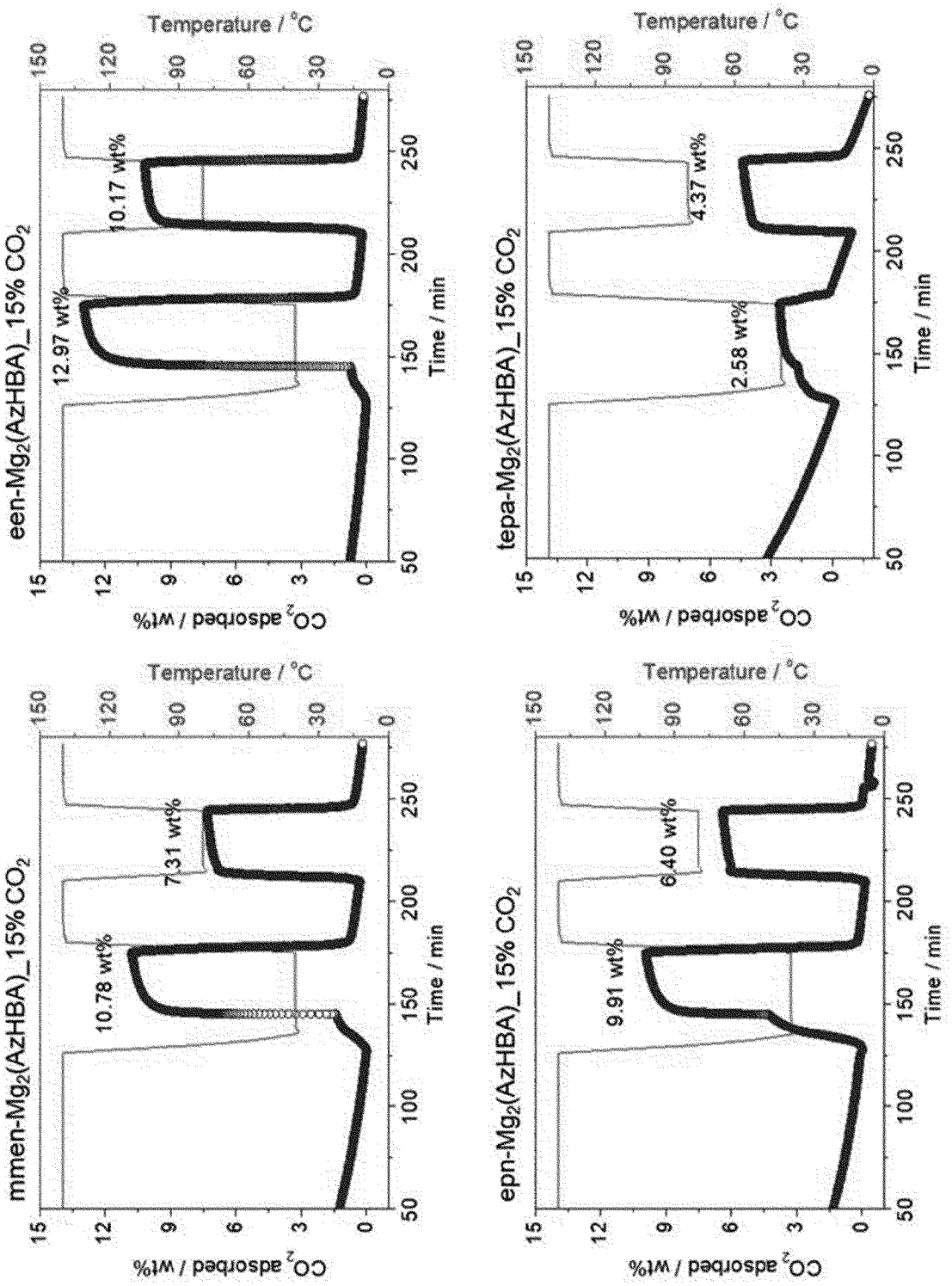

N2 adsorbed / cm3g-1
P / P0
Mg2(AzHBA)_T100
Mg2(AzHBA)_T110
Mg2(AzHBA)_T120


Intensity
2θ / °
Mg2(AzHBA)_T100
Mg2(AzHBA)_T110
Mg2(AzHBA)_T120

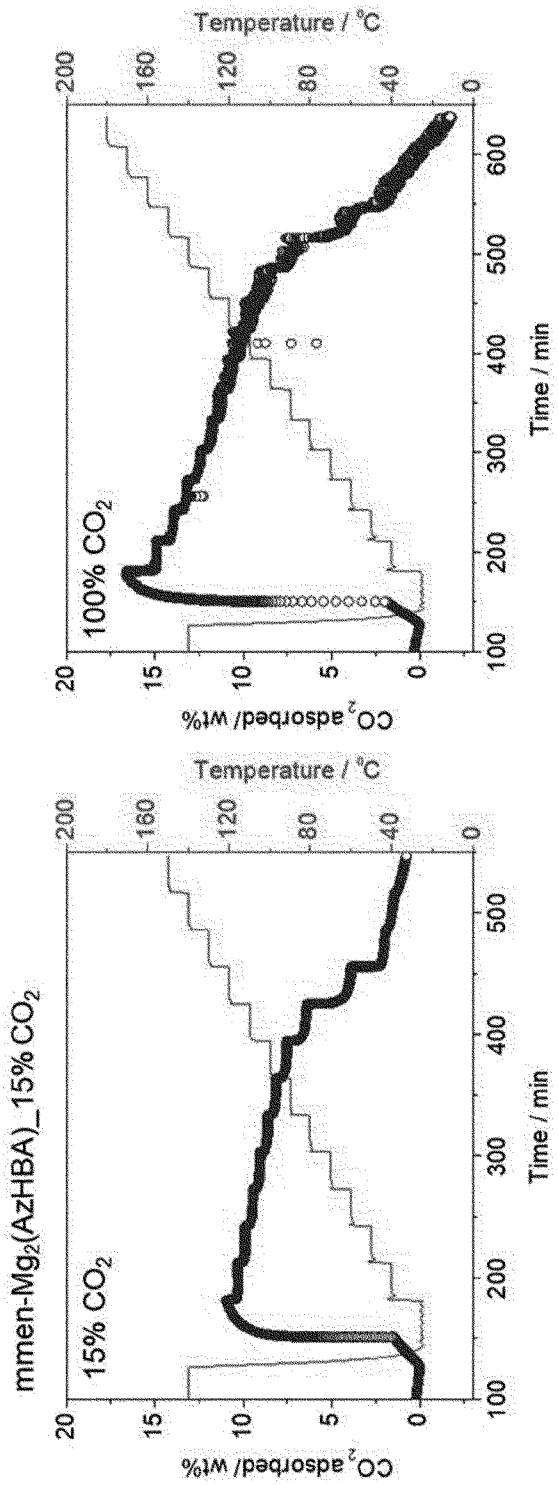
[도9]


tepa-Mg2(AzHBA)
epn-Mg2(AzHBA)
een-Mg2(AzHBA)
mmen-Mg2(AzHBA)
Mg2(AzHBA)
Intensity
5 10 15 20 25 30 35 40
2θ / °
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000
Wavenumber / cm-1

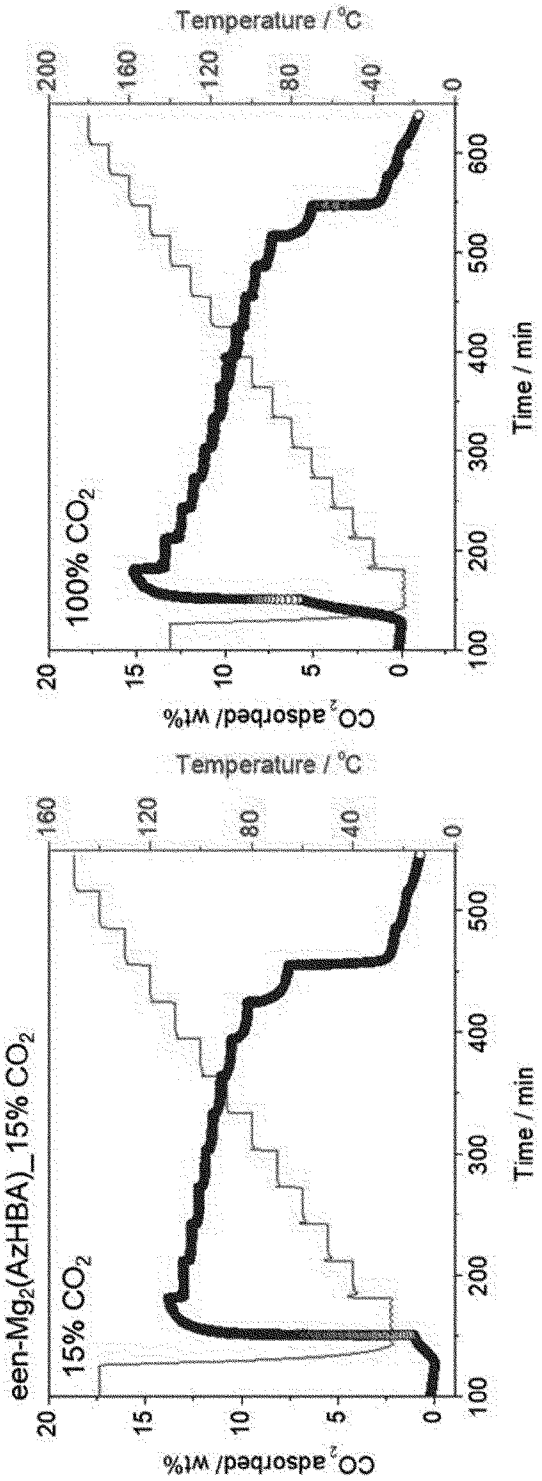
[도10]


een-Mg2(AzHBA)_15% CO2
mmen-Mg2(AzHBA)_15% CO2
tepa-Mg2(AzHBA)_15% CO2
epn-Mg2(AzHBA)_15% CO2
Temperature / °C
Time / min
CO2 adsorbed / wt%
12.97 wt%
10.17 wt%
10.78 wt%
7.31 wt%
2.58 wt%
4.37 wt%
9.91 wt%
6.40 wt%

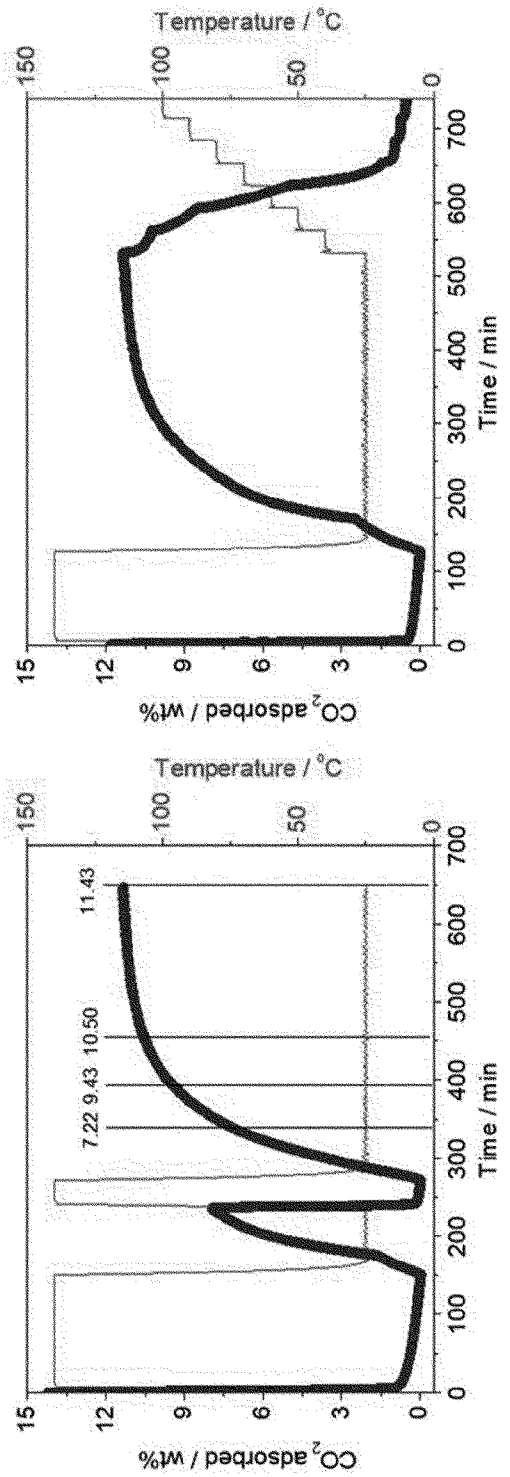
[도11]


mmen-Mg2(AzHBA)_15% CO2
100% CO2
15% CO2
Temperature / °C
Time / min
CO2 adsorbed/ wt%

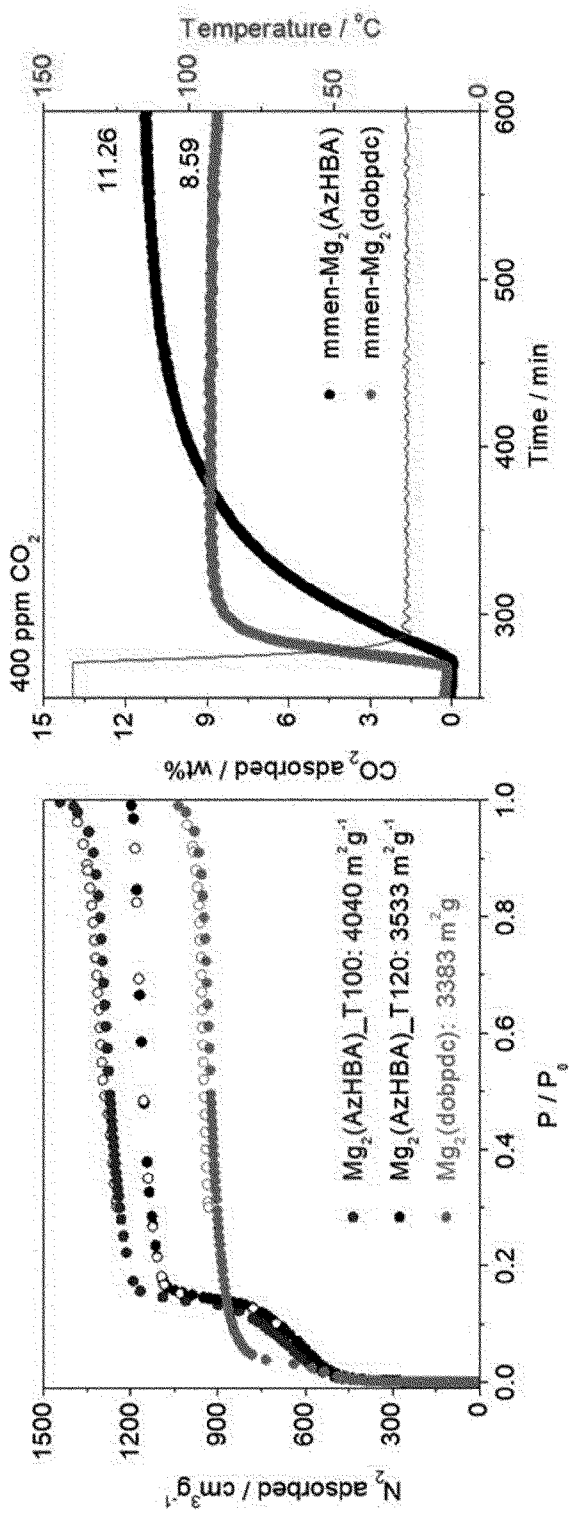
[도12]


Temperature / °C
200
160
120
80
40
0
100% CO2
CO2 adsorbed/ wt%
20
15
10
5
0
100
200
300
400
500
600
Time / min
Temperature / °C
160
120
80
40
0
een-Mg2(AzHBA)_15% CO2
15% CO2
CO2 adsorbed/ wt%
20
15
10
5
0
100
200
300
400
500
Time / min

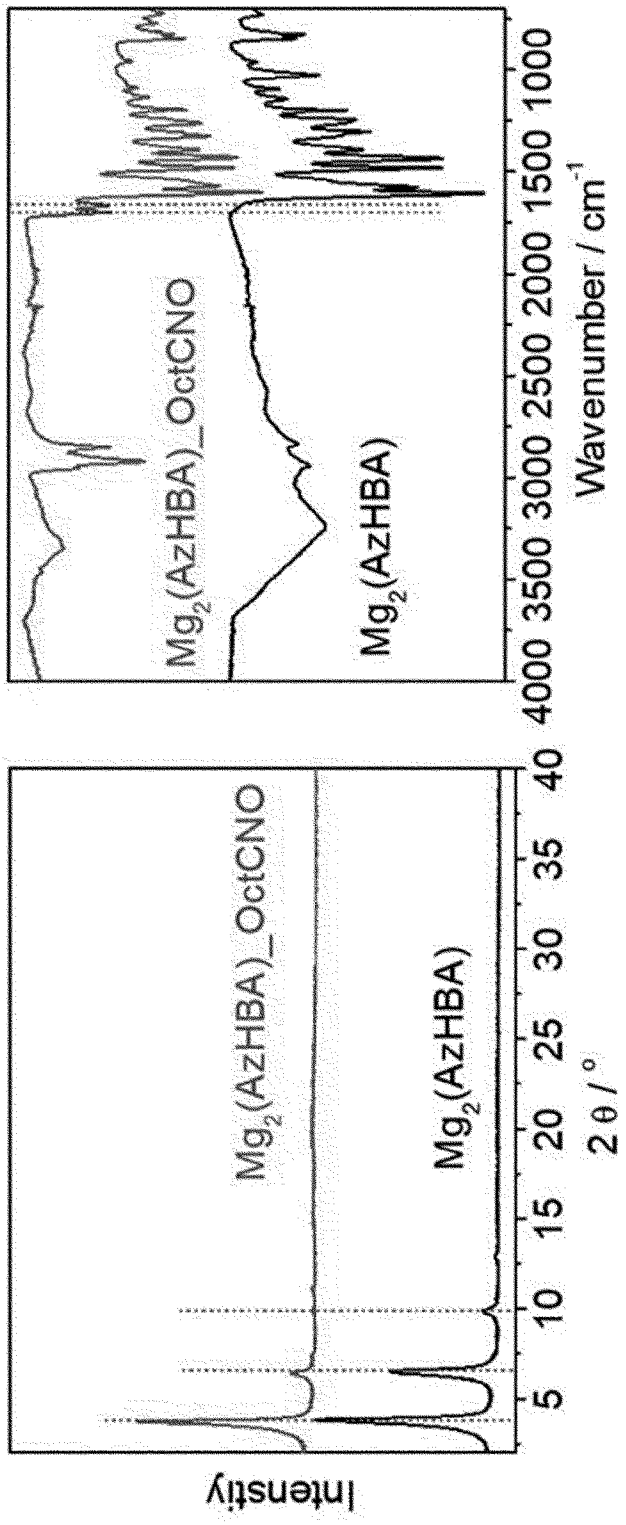
[도13]


Temperature / °C
150
100
50
0
700
600
500
400
300
200
100
0
Time / min
15
12
9
6
3
0
CO2 adsorbed / wt%
11.43
10.50
9.43
7.22

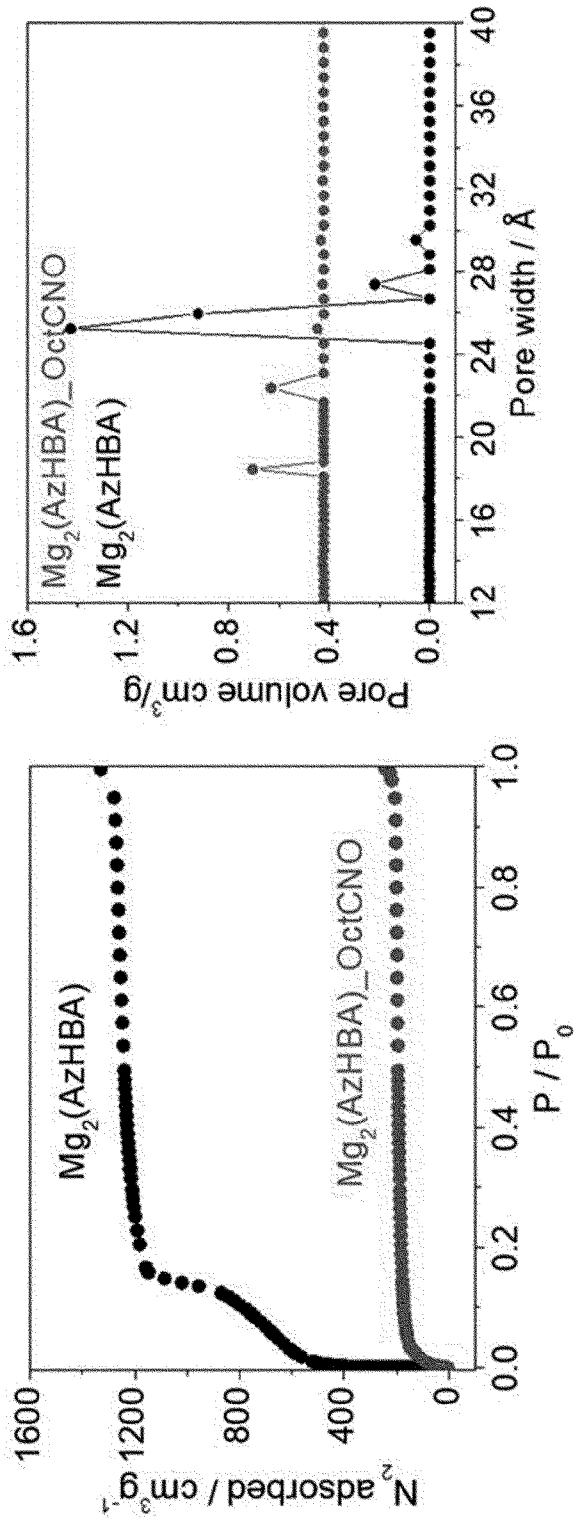
[도14]


Temperature / °C
150
100
50
0
11.26
8.59
mmen-Mg2(AzHBA)
mmen-Mg2(dobpdc)
400 ppm CO2
600
500
400
300
Time / min
15
12
9
6
3
0
CO2 adsorbed / wt%
Mg2(AzHBA)_T100: 4040 m2g-1
Mg2(AzHBA)_T120: 3533 m2g-1
Mg2(dobpdc): 3383 m2g
1500
1200
900
600
300
0
0.0
0.2
0.4
0.6
0.8
1.0
P / P0
N2 adsorbed / cm3g-1

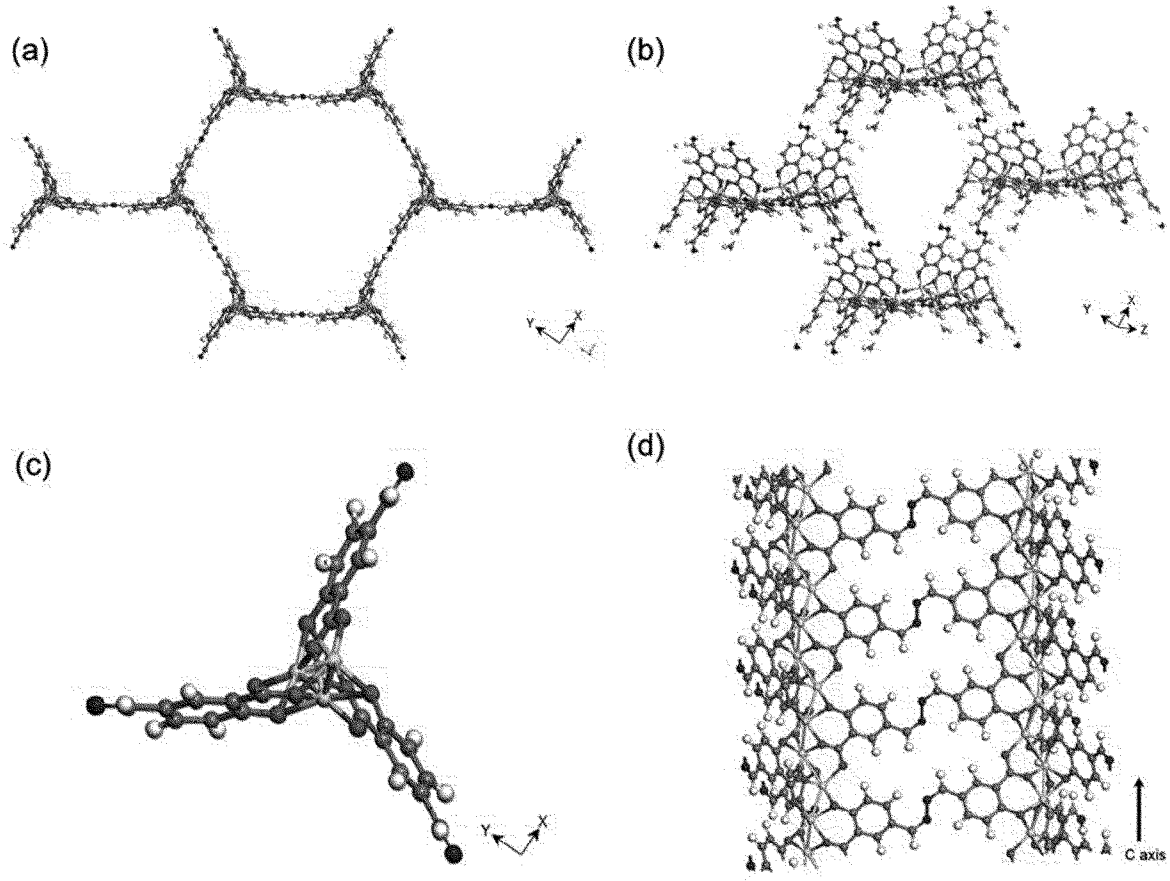
[도15]


Mg2(AzHBA)_OctCNO
Mg2(AzHBA)
4000 3500 3000 2500 2000 1500 1000
Wavenumber / cm-1
Mg2(AzHBA)_OctCNO
Mg2(AzHBA)
5 10 15 20 25 30 35 40
2θ / °
Intensity

[도16]


Mg2(AzHBA)_OctCNO
Mg2(AzHBA)
Pore volume cm3/g
Pore width / Å
N2 adsorbed / cm3g-1
P / P0

[도17]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2024/004147

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07C 251/88(2006.01)i; **C07C 251/86**(2006.01)i; **C07D 487/04**(2006.01)i; **C07F 3/02**(2006.01)i; **B01J 20/22**(2006.01)i; **B01D 53/02**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07C 251/88(2006.01); B01D 53/04(2006.01); B01J 20/22(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal), STN (Registry, Caplus) & keywords: 아진 화합물(azine compound), 리간드(ligand), 금속 이온(metal ion), 배위결합(coordinate bond), 금속-유기 골격체(metal-organic framework), 가스 흡착제(gas absorbent)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	SUENAGA, Y. et al. Binuclear complexes of Co(III) containing extended conjugated bis(catecholate) ligands. Inorganic chemistry. 2005, vol. 44, pp. 6183-6191. See abstract; pages 6183, 6187 and 6189; and formula 1.	1,3-6 7,8 2
Y	KR 10-2023-0038269 A (EXXONMOBIL TECHNOLOGY AND ENGINEERING COMPANY) 17 March 2023 (2023-03-17) See paragraphs [0032], [0047] and [0111].	7,8
X	SUENAGA, Y. et al. Effect of nitrogen-donor ancillary ligand on oxidation behavior of Co(III) binuclear complexes with conjugated bis(catecholate) ligands. Inorganica chimica acta. 2008, vol. 361, pp. 2941-2949. See abstract; pages 2941, 2942 and 2944; figures 2 and 3; and formula 1.	1,3-6
X	ANBALAGAN, V. et al. Spectral and photophysical properties of mono and dinuclear Pt(II) and Pd(II) complexes: an unusual emission behaviour. Polyhedron. 2004, vol. 23, pp. 3173-3183. See abstract; page 3176, 3.1. section; formula 2; and figure 2.	1,3-6

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 July 2024	**17 July 2024**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	PINTOS, V. et al. Structural and theoretical studies of (E,E)-benzaldehyde azine and its rhenium(IV) complex. Journal of molecular structure. 2010, vol. 963, pp. 9-15. See abstract; pages 9 and 10; and formula 1.	1,3-6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2024/004147

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
KR 10-2023-0038269 A	17 March 2023	AU 2021-324828 A1	09 March 2023
		AU 2021-324828 A8	30 March 2023
		CA 3188927 A1	17 February 2022
		CN 116472112 A	21 July 2023
		EP 4196261 A1	21 June 2023
		JP 2023-538549 A	08 September 2023
		US 11891407 B2	06 February 2024
		US 2022-0048929 A1	17 February 2022
		WO 2022-036094 A1	17 February 2022
		WO 2022-036094 A8	10 November 2022
		WO 2022-036094 A9	29 December 2022

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2024/004147

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C07C 251/88(2006.01)i; **C07C 251/86**(2006.01)i; **C07D 487/04**(2006.01)i; **C07F 3/02**(2006.01)i; **B01J 20/22**(2006.01)i; **B01D 53/02**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C07C 251/88(2006.01); B01D 53/04(2006.01); B01J 20/22(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템), STN(Registry, Caplus) & 키워드: 아진 화합물(azine compound), 리간드(ligand), 금속 이온(metal ion), 배위결합(coordinate bond), 금속-유기 골격체(metal-organic framework), 가스 흡착제(gas absorbent)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	SUENAGA, Y. 등, "Binuclear complexes of Co(III) containing extended conjugated bis(catecholate) ligands", Inorganic chemistry, 2005, 제44권, 페이지 6183-6191 초록; 페이지 6183, 6187, 6189; 도식 1	1,3-6
Y		7,8
A		2
Y	KR 10-2023-0038269 A (엑손모빌 테크놀로지 앤드 엔지니어링 컴퍼니) 2023.03.17 단락 [0032], [0047], [0111]	7,8
X	SUENAGA, Y. 등, "Effect ofnitrogen-donor ancillary ligand on oxidation behavior of Co(III) binuclear complexes with conjugated bis(catecholate) ligands", Inorganica chimica acta, 2008, 제361권, 페이지 2941-2949 초록; 페이지 2941, 2942, 2944; 도면 2, 3; 도식 1	1,3-6
X	ANBALAGAN, V. 등, "Spectral and photophysical properties of mono and dinuclear Pt(II) and Pd(II) complexes: an unusual emission behaviour", Polyhedron, 2004, 제23권, 페이지 3173-3183 초록; 페이지 3176, 3.1. 섹션; 도식 2; 도면 2	1,3-6

☑ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2024년07월16일(16.07.2024)	**2024년07월17일(17.07.2024)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**허주형**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5373**

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
X	PINTOS, V. 등, "Structural and theoretical studies of (E,E)-benzaldehyde azine and its rhenium(IV) complex", Journal of molecular structure, 2010, 제963권, 페이지 9-15 초록; 페이지 9, 10; 도식 1	1,3-6

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2024/004147

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
KR 10-2023-0038269 A	2023/03/17	AU 2021-324828 A1	2023/03/09
		AU 2021-324828 A8	2023/03/30
		CA 3188927 A1	2022/02/17
		CN 116472112 A	2023/07/21
		EP 4196261 A1	2023/06/21
		JP 2023-538549 A	2023/09/08
		US 11891407 B2	2024/02/06
		US 2022-0048929 A1	2022/02/17
		WO 2022-036094 A1	2022/02/17
		WO 2022-036094 A8	2022/11/10
		WO 2022-036094 A9	2022/12/29