



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0041381
(43) 공개일자 2011년04월21일

(51) Int. Cl.
C07F 15/00 (2006.01) C07F 3/06 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-0125357
(22) 출원일자 2009년12월16일
심사청구일자 없음
(30) 우선권주장
1020090098159 2009년10월15일 대한민국(KR)

(71) 출원인
한화케미칼 주식회사
서울 중구 장교동 1번지
(72) 발명자
김종식
대전광역시 유성구 신성동 대림두레APT 108동 202호
김동욱
대전광역시 유성구 신성동 럭키하나APT 110동 201호
김동욱
서울특별시 서초구 반포2동 신반포3차APT 32동 702호
(74) 대리인
박창희, 권오식

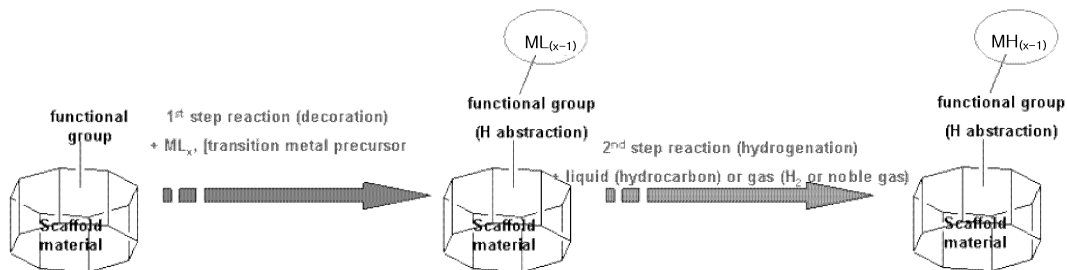
전체 청구항 수 : 총 25 항

(54) 탈수소화가능한 지지체에 전이금속을 도입한 지지체-전이금속하이드라이드 복합체의 개선된 제조방법 및 그의 중간체

(57) 요약

본 발명은 가스 저장, 중합 촉매, 광학 이성질체 분야에 응용되는 물질의 제조 방법 및 그의 중간체에 관한 것으로서, 1) 지지체의 구조 붕괴 가능성을 차단하고, 2) 종래 보고된 상기 응용 가능한 분야에서 제안된 물질들에 비하여 보다 간편한 제조 시스템에 의하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

대표도 - 도1



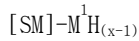
특허청구의 범위

청구항 1

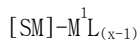
1) 표면에 형성된 기능기를 포함하는 지지체(SM)와, 하기 화학식3의 유기-전이 금속 전구체를 반응시켜 상기 기능기에 전이금속리간드가 결합되어 하기 화학식2의 구조를 가지는 지지체-전이금속 리간드 복합체를 형성하는 단계; 및

2) 상기 지지체-전이금속 리간드 복합체로부터 수소화반응을 통해 하기 화학식1의 구조를 가지는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체를 제조하는 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

[화학식1]



[화학식2]



[화학식3]



[상기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3에서 [SM]은 표면에 기능기를 갖는 지지체이고, M^1 는 원자가 2 이상의 전이금속을 나타내며, L은 유기 리간드로 서로 같거나 다를 수 있고 또한 서로 연결되어 바이덴테이트(bidentate) 또는 트리덴테이트(tridentate) 리간드로 금속에 킬레이션 될 수 있고, x은 M^1 의 원자가이다.]

청구항 2

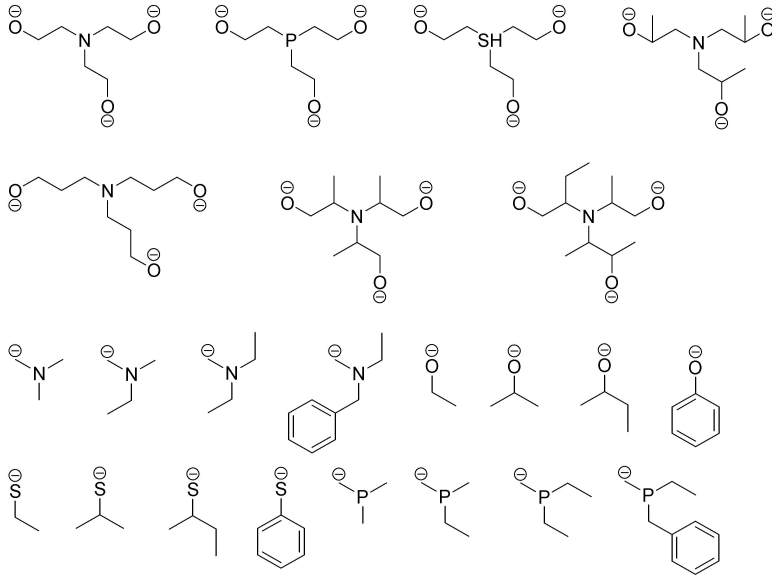
제 1항에 있어서,

상기 유기 리간드 L은 알킬(alkyl) 계열 리간드, 안트라네(atrane) 계열 리간드, 아미노(amino) 계열 리간드, 옥시(oxy) 계열 리간드, 티오(thio) 계열 리간드 또는 포스피노(phosphino) 계열 리간드로, $X-(A-Y)_3^{3-}$, $-NH_2$, $-NHR^1$, $-NR^1R^2$, $-OH$, $-OR^3$, $-SH$, $-SR^4$, $-PH_2$, $-PHR^5$, $-PR^5R^6$ 및 $-(CR^7R^8)_3R^9$ 으로부터 선택되고; X는 B, CR^{10} , N, SH 또는 N이고; R^{10} 은 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴이고; A는 (C1-C20)알킬렌, (C3-C8)사이클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬렌 또는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴렌이고; Y는 NH_2 , O 또는 S이고; R^1 내지 R^6 는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴이고; R^7 내지 R^9 는 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴, $-NH_2$, $-NHR^a$, $-NR^aR^b$, $-OH$, $-OR^c$, $-SH$, $-SR^d$, $-PH_2$, $-PHR^e$ 또는 $-PR^eR^f$ 이고; R^a 내지 R^f 는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴이고; y는 1 내지 30의 정수이고; 상기 A의 알킬렌, 사이클로알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 알킬아릴렌 및 R^1 내지 R^9 의 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 아르알킬 또는 알킬아릴은 $-NR^{11}R^{12}$, $-OR^{13}$, $-CR^{14}R^{15}R^{16}$, $-SR^{17}$ 및 $-PR^{18}R^{19}$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고; R^{11} 내지 R^{19} 는 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴인 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 3

제 2항에 있어서,

상기 유기 리간드 L은 하기 구조로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.



청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 기능기는 $-OH$, $-SH$, $-COOR^{21}$, $-NH_2$, $-NHR^{22}$, $-NR^{23}R^{24}$, $-PH_2$, $-PHR^{25}$, $-PR^{26}R^{27}$, $-SO_3R^{28}$, $-PO_3HR^{29}$ 및 $-PO_3R^{30}$ 으로 이루어지는 군으로부터 하나이상 선택되고, R^{21} , R^{28} 및 R^{29} 는 서로 독립적으로 수소 또는 알칼리금속이고, R^{22} 내지 R^{27} 은 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴기로부터 선택되며, R^{30} 은 알칼리토금속인 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 지지체는 무기산화물, 탄소물질 또는 금속유기골격(MOFs)인 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,

상기 무기산화물은 Ti, Al, Si, V, Zr, Nb, Hf 및 Ta로 이루어진 군으로부터 선택된 하나이상의 금속 산화물 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 무기산화물은 실리카, 티타니아, 지르코니아, 제올라이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 8

제 5항에 있어서,

상기 탄소물질은 탄소나노튜브(CNT), 흑연, 탄소나노섬유, 탄소나노혼, 풀러렌(fullerence) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 9

제 5항에 있어서,

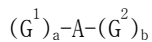
상기 금속유기골격(MOFs)은 골격 물질로서 금속(M^2) 및 유기리간드(L^1)를 포함하는 지지체인 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 유기리간드(L^1)은 금속유기골격 내 금속(M^2)이온과 결합하는 기능기(G^1) 및 전이금속하이드라이드($M^1H_{(x-1)}$)와 결합하는 기능기(G^2)를 가지는 하기 화학식 5의 화합물로부터 선택되는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

[화학식5]



[화학식 5에서 A는 (C1-C20)알킬렌, (C3-C8)사이클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬렌, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴렌 또는 (C8-C20)융합고리로부터 선택되고, 상기 (C2-C20)알킬렌은 불포화결합을 포함할 수 있고, 상기 아릴렌 및 알킬렌의 탄소원자는 N, O, S, Si로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있고, 상기 아릴렌 및 알킬렌은 $-(CO)R^{31}$, $-(S_2)R^{32}$, $-(CO_2)R^{33}$, $-SR^{34}$, $-NO_2$, $-Si(R^{35})(R^{36})(R^{37})$, $-BR^{38}$ 로부터 선택되는 치환체로 더 치환될 수 있으며;

G^1 은 카복실레이트($-COO^-$)이며, a는 2 내지 4의 정수이고;

G^2 는 $-OH$, $-SH$, $-COOR^{41}$, $-NH_2$, $-NHR^{42}$, $-NR^{43}R^{44}$, $-PH_2$, $-PHR^{45}$, $-PR^{46}R^{47}$, $-SO_3R^{48}$, $-PO_3HR^{49}$, $-PO_3R^{50}$ 로부터 선택되며, b는 1 내지 15의 정수이며;

상기 R^{31} 내지 R^{38} 및 R^{42} 내지 R^{47} 은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴기로부터 선택되고, 상기 R^{41} , R^{48} 및 R^{49} 는 각각 독립적으로 수소 또는 알칼리금속이며, R^{50} 은 알카리토금속이다.]

청구항 11

제 10항에 있어서,

상기 화학식 5에서 A는 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌, 터페닐렌, 안트릴렌, 파이레닐렌, 또는 페릴레닐렌으로부터 선택되고, $-(CO)R^{31}$, $-(S_2)R^{32}$, $-(CO_2)R^{33}$, $-SR^{34}$, $-NO_2$, $-Si(R^{35})(R^{36})(R^{37})$, $-BR^{38}$ 로부터 선택되는 치환체로 더 치환될 수 있으며;

R^{31} 내지 R^{38} 은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴기로부터 선택되고;

a는 2 내지 3의 정수이며, b는 1 내지 10의 정수인 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 12

제 9항에 있어서,

상기 금속(M^2)은 Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Sc^{3+} , Y^{3+} , Ti^{4+} , Zr^{4+} , Hf^+ , V^{4+} , V^{3+} , V^{2+} , Nb^{3+} , Ta^{3+} , Cr^{3+} , Mo^{3+} , W^{3+} , Mn^{3+} , Mn^{2+} , Re^{3+} , Re^{2+} , Fe^{3+} , Fe^{2+} , Ru^{3+} , Ru^{2+} , Os^{3+} , Os^{2+} , Co^{3+} , Co^{2+} , Rh^{2+} , Rh^+ , Ir^{2+} , Ir^+ , Ni^{2+} , Ni^+ , Pd^{2+} , Pd^+ , Pt^{2+} , Pt^+ , Cu^{2+} , Cu^+ , Ag^+ , Au^+ , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , In^{3+} , Tl^{3+} , Si^{4+} , Si^{2+} , Ge^{4+} , Ge^{2+} , Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{4+} , Pb^{2+} , As^{5+} , As^{3+} , As^+ , Sb^{5+} , Sb^{3+} , Sb^+ , Bi^{5+} , Bi^{3+} , 또는 Bi^+ 로부터 선택되는 1종 이상인 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 전이금속(M^1)은 타이타늄(Ti), 바나듐(V) 또는 스칸듐(Sc)로부터 선택되는 1종 이상인 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 14

제 1항에 있어서,

1) 단계의 반응은 반응온도 $-80\sim 100^\circ C$, 반응시간 3~50시간인 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 15

제 1항에 있어서,

1) 단계 및 2) 단계의 반응 후 슈렝크 방법을 적용하여 진공상태에서 24시간 이상 건조시키거나 초임계 CO_2 화학적 추출 공정을 적용하는 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 16

제 1항에 있어서,

2) 단계의 수소화반응은 기상 또는 액상으로 이루어지는 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 17

제 16항에 있어서,

기상 반응은 수소 또는 수소와 1종 이상의 비활성 기체의 혼합 기체를 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 18

제 16항에 있어서,

액상 반응은 C1 내지 C10의 포화 지방족 하이드로카본 또는 C6 내지 C20의 방향족 하이드로카본 계열의 용매 1종 이상을 사용하여 수행되는 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 19

제 17항에 있어서,

기상 반응의 경우 반응온도 25~1000℃, 반응 압력 1~50atm, 반응시간 1~100시간인 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 20

제 17항에 있어서,

기상 반응의 경우 화학식2의 지지체-전이금속 리간드 복합체([SM]-M¹L_(x-1))의 반응기 부피당 로딩량이 0.001-1g/ml인 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 21

제 18항에 있어서,

액상 반응의 경우 반응온도 25~400℃, 반응시간 1~100시간인 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 22

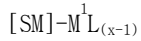
제 18항에 있어서,

액상 반응의 경우 화학식2의 지지체-전이금속 리간드 복합체([SM]-M¹L_(x-1))의 반응 용매 부피당 로딩량이 0.0001-1g/ml인 것을 특징으로 하는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조방법.

청구항 23

표면에 형성된 기능기를 포함하는 지지체(SM)와, 하기 화학식3의 유기-전이 금속 전구체를 반응시켜 상기 기능기에 전이금속리간드가 결합되어 지지체-전이금속 리간드 복합체를 형성하는 단계를 포함하는 하기 화학식 2의 지지체-전이금속 리간드 복합체 제조방법.

[화학식2]



[화학식3]

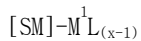


[상기 화학식 2 및 화학식 3 에서 [SM]은 표면에 기능을 갖는 지지체이고, M^1 는 원자가 2 이상의 전이금속을 나타내며, L은 유기 리간드로 서로 같거나 다를 수 있고 또한 서로 연결되어 바이덴테이트(bidentate) 또는 트리덴테이트(tridentate) 리간드로 금속에 킬레이션 될 수 있고, x은 M^1 의 원자가이다.]

청구항 24

지지체(Scaffold material;SM)와, 상기 지지체 표면에 형성된 기능기에 화학 결합된 전이금속리간드($M^1L_{(x-1)}$)로 이루어진, 하기 화학식 2로 표시되는 지지체-전이금속 리간드 복합체.

[화학식2]



[상기 화학식 2에서 [SM]은 표면에 기능을 갖는 지지체이고, M^1 는 원자가 2 이상의 전이금속을 나타내며, L은 유기 리간드로 서로 같거나 다를 수 있고 또한 서로 연결되어 바이덴테이트(bidentate) 또는 트리덴테이트(tridentate) 리간드로 금속에 킬레이션 될 수 있고, x은 M^1 의 원자가이다.]

청구항 25

제 24항에 있어서,

상기 전이금속(M^1)은 타이타늄(Ti), 바나듐(V) 또는 스칸듐(Sc)로부터 선택되는 1종 이상인 지지체-전이금속 리간드 복합체.

명세서

발명의 상세한 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 가스 저장, 중합 촉매, 광학 이성질체 분야에 응용되는 물질의 제조 방법 및 그의 중간체에 관한 것으로서, 1) 지지체의 구조 붕괴 가능성을 차단하고, 2) 종래 보고된 상기 응용 가능한 분야에서 제안된 물질들에 비하여 보다 간편한 제조 시스템에 의하여 제조되는 것을 특징으로 한다.

[0002] 대표적으로 수소 저장 물질로 적용되는 경우, 쿠바스 결합에 의하여 수소를 분자를 흡착할 수 있는 물질로서 적용 가능하되, 1) 선출원 특허 (한국 특허, 10-2008-0090445)의 제조 방법 적용 시 일어날 수 있는 지지체의 구조 붕괴 가능성을 차단하고, 2) 종래 보고된 다양한 수소 저장 물질들에 비하여 비교적 온화한 조건 (예를 들어, 흡착은 25℃와 30기압에서, 탈착은 100℃에서 2기압)에서 수소의 흡·탈착이 가능하므로, 중·소형의 연료 전지를 구동하기 위한 수소의 저장 매체로 사용될 수 있다.

배경기술

[0003] 수소 저장 물질 분야에서 쿠바스 흡착 메커니즘에 의하여 수소 분자를 흡착하는 물질의 경우, 종래 보고된 물리 흡착 또는 화학 흡착 메커니즘을 바탕으로 수소를 흡착하는 물질들과는 달리 상온·상압과 근접한 온도 및 압력 영역에서 수소 분자를 흡착할 수 있는 획기적인 저장 매체로 고려되고 있다.

[0004] 최근 한화석유화학 중앙연구소에 의하여 특허 출원된 monomeric or polymeric organometallic or coordination compound 및 지지체-전이 금속 하이드라이드 복합체의 경우 수소와 특정 전이 금속(Ti, Sc, V 등)의 쿠바스 흡착(Kubas binding)에 의하여 기존에 제안된 수소 저장 물질들보다 1) 고용량·고효율의 수소 저장이 가능하되, 2) 보다 온화한 조건 (예를 들어, 흡착은 25℃와 30기압에서, 탈착은 100℃에서 2기압)에서 수소의 흡·탈착이 가능하며, 3) 반복적인 수소 흡·탈착시 구조 붕괴 현상이 거의 없으므로 상용화에 적합하다. <한국특허 10-2007-0090753, 10-2007-0090755, 10-2008-0020467, 10-2008-0078334, 10-2008-0090445>

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0005] 본 발명은 지지체-전이 금속 하이드라이드 복합체의 개선된 제조 방법에 관한 것으로서, 1) 선출원 특허 (한국 특허, 10-2008-0090445)의 제조 방법 적용 시 일어날 수 있는 지지체의 구조 붕괴 가능성을 차단하고, 2) 보다 간편한 제조 시스템 구축을 위하여 제안된 것을 특징으로 한다.

[0006] 또한, 본 발명은 상기 분야에 응용 가능 물질들의 제조를 위한 신규한 특정 중간체를 제공하는데 다른 목적이 있다.

과제 해결수단

[0007] 본 발명은 탈수소화가능한 지지체에 전이금속을 도입한 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체의 신규한 제조방법 및 그의 중간체로서 지지체-전이금속 리간드 복합체 및 이의 제조방법을 제공한다.

[0008] 이하, 본 발명을 보다 상세히 설명한다.

[0009] 이때, 사용되는 기술 용어 및 과학용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 가진다. 또한 종래와 동일한 기술적 구성 및 작용에 대한 반복적인 설명은 생략하기로 한다.

[0010] 본 발명의 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체를 제조하는 방법은 2단계로 진행되며, 구체적으로 1) 표면에 형성된 기능기를 포함하는 지지체(Scaffold material; SM)와, 하기 화학식3의 유기-전이 금속 전구체를 반응시켜 상기 기능기에 전이금속리간드가 결합된 하기 화학식2의 구조를 가지는 지지체-전이금속 리간드 복합체를 형성하는 단계; 및 2) 상기 지지체-전이금속 리간드 복합체로부터 수소화반응을 통하여 하기 화학식1의 구조를 가지는 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체를 제조하는 단계로 구성되는 것을 특징으로 한다.

[0011] [화학식1]

[0012] $[SM]-M^1H_{(x-1)}$

[0013] [화학식2]

[0014] $[SM]-M^1L_{(x-1)}$

[0015] [화학식3]

[0016] M^1L_x

[0017] [상기 화학식 1, 화학식 2 및 화학식 3에서 [SM]은 표면에 기능기를 갖는 지지체이고, M^1 는 원자가 2 이상의 전이금속을 나타내며, L은 유기 리간드로 서로 같거나 다를 수 있고 또한 서로 연결되어 바이덴테이트(bidentate) 또는 트리덴테이트(tridentate) 리간드로 금속에 킬레이션 될 수 있고, x은 M^1 의 원자가이다.]

[0018] 본 발명에 대한 구체적인 사항은 다음과 같다.

[0019] 1단계에서 적용되는 유기-전이 금속 전구체는 Ti, Sc, V 등의 전이 금속 (M^1 , transition metal)과 안트란 (atrane) 계열 리간드, 아미노(amino) 계열 리간드, 옥시(oxy) 계열 리간드, 티오(thio) 계열 리간드 또는 포스

피노(phosphino) 계열 리간드를 1종, 또는 2종 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0020] 상기 화학식3의 유기-전이 금속 전구체(ML_x)이 용해된 용액을 표면에 형성된 기능을 포함하는 지지체(SM)이 분산된 용액에 투입하여 반응시킴으로써 상기 화학식2의 구조를 가지는 지지체-전이금속 리간드 복합체($[SM]-M^1_{(x-1)}$)를 제조할 수 있다. 단, 유기-전이 금속 전구체(ML_x)의 경우, 공기나 수분에 민감하게 반응하여 비가역적인 구조를 가지는 올리고머(oligomer) 형태(tetramer, hexamer 등)로의 변형이 우려되므로, 모든 반응 및 정제 과정은 아르곤, 질소, 헬륨 중 하나 이상의 기류 하에서 행하고, 유기 용매는 적절한 방법의 정제과정을 거쳐 사용하는 것이 바람직하다. 반응 종료 후 반응 용매 및 반응 부산물을 제거하기 위한 과정으로서, 하기 제시된 2가지 과정 중 1가지, 또는 2가지를 선택하여 적용하여, 상기 화학식2의 지지체-전이금속 리간드 복합체($[SM]-M^1_{(x-1)}$)를 수득한다:

[0021] a) 바람직한 유기 용매로 정제 단계를 진행하되, 슈렌크 방법(Schlenk method) 적용 하에서 잔존 반응 용매 및 정제 유기 용매들을 제거하기 위하여, 진공상태에서 24시간 이상, 보다 좋게는 48시간 이상 건조하는 과정

[0022] b) 초임계 CO_2 화학적 추출(chemical extraction) 공정 (한국 특허 10-2008-0044633)을 적용하는 과정.

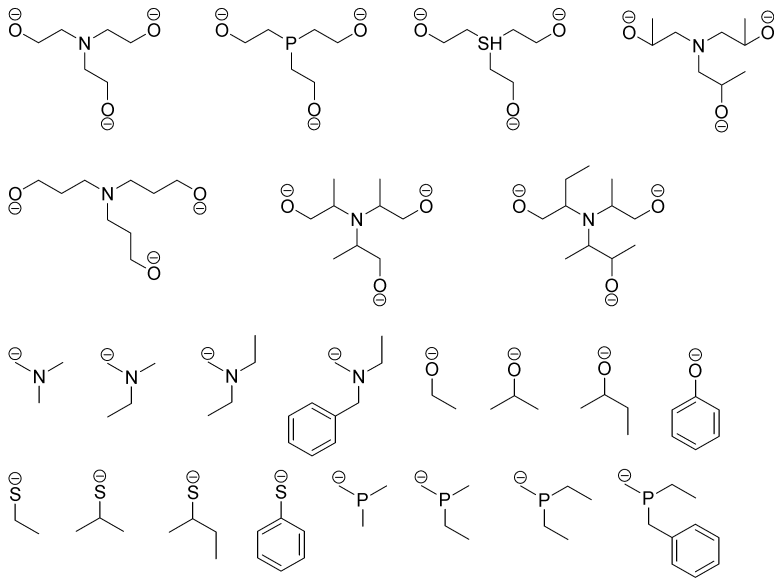
[0023] 본 발명에서 상기 지지체 표면에 형성된 기능기는 지지체 제조과정 중에 자연적으로 형성되거나 추가적인 개질 반응을 통하여 형성될 수 있으며, 그 구체적인 종류로는 $-OH$, $-SH$, $-COOR^{21}$, $-NH_2$, $-NHR^{22}$, $-NR^{23,24}$, $-PH_2$, $-PHR^{25}$, $-PR^{26,27}$, $-SO_3R^{28}$, $-PO_3HR^{29}$ 및 $-PO_3R^{30}$ 으로 이루어지는 군으로부터 하나이상 선택되고, R^{21} , R^{28} 및 R^{29} 는 서로 독립적으로 수소 또는 알칼리금속이고, R^{22} 내지 R^{27} 은 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴기로부터 선택되며, R^{30} 은 알칼리토금속인 것이 바람직하다. 보다 구체적으로 상기 기능기는 탈수소화 반응에 의해 전이금속 화합물과의 반응이 용이한 $-OH$, $-SH$, $-COOH$, $-NH_2$ 중에서 선택되는 1종 이상일 수 있다.

[0024] 상기 화학식 1에서 M^1 은 원자가 2이상의 전이금속으로서 한 화합물 내에 단일 금속원소 또는 다른 종류의 금속원소를 포함할 수 있으며, 쿠바스 결합이 가능한 타이타늄(Ti), 바나듐(V) 또는 스칸듐(Sc)로부터 선택되는 1종이상인 것이 보다 바람직하다. 상기 x는 2 내지 6의 정수이고, 상기 (x-1)은 구체적으로는 1 ~ 5 정수이며, 보다 구체적으로 2 ~ 4의 정수이고, 가장 구체적으로 3이다.

[0025] L은 유기 리간드로서 서로 같거나 다를 수 있고 또한 서로 연결되어 바이덴테이트(bidentate) 또는 트리덴테이트(tridentate) 리간드로 금속에 킬레이션 될 수 있고, 구체적으로는 알킬(alkyl) 계열 리간드, 안트라네(atrane) 계열 리간드, 아미노(amino) 계열 리간드, 옥시(oxy) 계열 리간드, 티오(thio) 계열 리간드 또는 포스피노(phosphino) 계열 리간드로, $X-(A-Y)_3^{3-}$, $-NH_2$, $-NHR^1$, $-NR^1R^2$, $-OH$, $-OR^3$, $-SH$, $-SR^4$, $-PH_2$, $-PHR^5$, $-PR^5R^6$ 및 $-(CR^7R^8)_3R^9$ 으로부터 선택되고; X는 B, CR^{10} , N, SH 또는 N이고; R^{10} 은 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴이고; A는 (C1-C20)알킬렌, (C3-C8)사이클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬렌 또는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴렌이고; Y는 NH_2 , O 또는 S이고; R^1 내지 R^6 는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴이고; R^7 내지 R^9 는 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴, $-NH_2$, $-NHR^a$, $-NR^aR^b$, $-OH$, $-OR^c$, $-SH$, $-SR^d$, $-PH_2$, $-PHR^e$ 또는 $-PR^eR^f$ 이고; R^a 내지 R^f 는 서로 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴이고; y는 1 내지 30의 정수이고; 상기 A의 알킬렌, 사이클로알킬렌, 아릴렌, 아르알킬렌 또는 알킬아릴렌 및 R^1 내지 R^9 의 알킬, 사이클로알킬, 아릴, 아르알킬 또는 알킬아릴은 $-NR^{11}R^{12}$, $-OR^{13}$, $-CR^{14}R^{15}R^{16}$, $-SR^{17}$ 및 $-PR^{18}R^{19}$ 으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 치환기로 더 치환될 수 있고; R^{11} 내지 R^{19} 는 서로 독립적으로 수소, (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬 또는 (C1-C20)알킬(C6-

C20)아틸이다.

[0026] 상기 유기 리간드 L은 하기 구조로부터 선택되며, 이에 한정되는 것은 아니다.



[0027]

[0028] 본 발명에서 지지체는 무기산화물, 탄소물질 또는 금속유기골격(MOFs)으로부터 선택될 수 있다. 상기 무기산화물 또는 탄소물질은 전이금속하이드라이드 또는 전이금속하이드라이드가 응집(agggregation)되지 않을 정도의 기공 크기를 가지되, 세공크기는 비교적 제한받지 않으며, 마이크로포어(미세기공, micropore, 2nm이하), 메조포어(중형기공, 2 ~ 50nm), 매크로포어(macropore, 50nm)등을 가질 수 있다. 또한 비교적 강한 산화 환원반응조건에서 구조가 붕괴되지 않을 정도로 안정하고 극성 및 무극성 용매 하에서의 용해도가 매우 작아 분리 및 정제가 용이한 것이 바람직하다.

[0029] 상기 무기산화물은 Ti, Al, Si, V, Zr, Nb, Hf 및 Ta로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 금속 산화물 또는 이의 혼합물로부터 선택될 수 있고, 구체적으로는 실리카, 티타니아, 지르코니아, 제올라이트 등이 있으며, 바람직한 예로서 메조포러스 실리카(mesoporous silica)를 들 수 있다.

[0030] 상기 탄소물질은 상기 탄소물질은 탄소나노튜브(CNT), 흑연, 탄소나노섬유, 탄소나노혼, 풀러렌(fullerence) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택하여 사용할 수 있으며, 바람직한 예로써 다중벽탄소나노튜브(MWCNT)를 들 수 있다.

[0031] 상기 무기산화물 또는 탄소물질로부터 선택된 지지체는 B, P, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, F, Cl, Br, I 및 전이금속으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 물질이 도핑(doping) 또는 혼입(incorporation)된 것일 수 있다. 상기 도핑 또는 혼입은 무기산화물 또는 탄소물질의 물리적 특성을 변화시키기 위한 용도에 적합하도록 물질의 종류를 정하고, 물리적 안정성에 문제가 되지 않는 범위 내에서 도핑 또는 혼입량을 조절할 수 있으며, 도핑 및 혼입 방법은 통상적인 방법에 의해 수행될 수 있다. 본 발명에서는 도핑 또는 혼입에 의해 상기 적용 가능 분야에서의 성능을 보다 향상시킬 수도 있다.

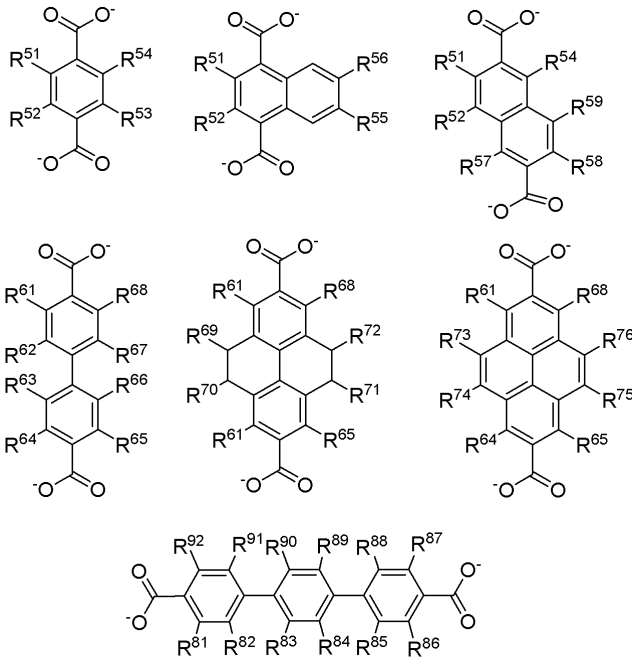
[0032] 상기 금속유기골격은 나노세공체로서 매우 잘 정의된 크기의 세공은 물론, 매우 높은 표면적과 세공 부피, 단단한 구조를 가진다. 또한 적당한 유기 리간드(linker), 즉, 두자리(bidentate)화합물, 세자리(tridentate)화합물 또는 그 이상의 결합이 가능한 폴리덴테이트(polydentate)화합물을 선택하여 그 세공 크기 및 세공 내의 화학적 환경을 쉽게 조절할 수 있으며, 내열성 및 내화학적성이 우수하다.

[0033] 상기 금속유기골격(MOFs)은 골격을 이루는 성분으로서 금속(M²) 및 유기리간드(L¹)을 포함하는 것을 특징으로 한다. 또한 산소원자는 구조 및 조성에 따라 포함될 수도 있고 포함되지 않을 수도 있다. 이는 구체적으로 하기 화학식 4로 표현될 수 있다.

[0034] [화학식4]



- [0036] 상기 화학식 4에서 M^2 는 금속이온이고, O는 산소원자이고, L^1 은 탈수소화 가능한 작용기를 갖는 유기리간드(Linker, L^1)이다. q는 금속유기골격의 구조에 따라 결정되며, 0 내지 10의 정수이고, 일반적인 입방정(cubic) 구조의 경우 1이다. p 및 r은 1 내지 10의 정수로서 M^2 의 원자가, L^1 의 결합 자리수에 따라 결정된다. 예를 들면 금속이온으로 원자가 2인 아연이온(Zn^{2+})와 두자리 리간드(bidentate)를 사용하여 제조되는 금속유기골격은 Zn_4OI_3 의 분자식으로 표현될 수 있다. 그러나, 본 발명에서 사용되는 금속유기골격재료는 전이금속하이드라이드 복합체의 구조 지지체를 제공하는데 그 목적이 있기 때문에 전이금속과 화학 결합을 할 수 있는 추가적인 기능을 가진 유기리간드(Linker, L^1)을 포함하는 금속유기골격재료라면 어떠한 것이든 사용할 수 있다.
- [0037] 본 발명에 따른 금속유기골격재료의 금속(M^2)간 연결 고리 역할을 하는 유기리간드(linker, L^1)는, 금속이온(M^2)과 결합할 수 있는 두 자리 이상의 기능기, 예를 들면, 다이카르복실레이트 등의 기능기를 가지며, 금속-유기골격 형성 후, 전이금속(M^1) 화합물과 반응할 수 있는 추가적인 반응자리를 한 가지 이상 가진다.
- [0038] 구체적으로 유기리간드(L^1)는 금속(M^2)이온과 결합하는 골격 내 기능기(G^1) 및 이후 공정에서 전이금속하이드라이드($M^1H_{(x-1)}$)의 전이금속(M^1)과 결합하는 골격 표면 기능기(G^2)를 가지는 하기 화학식 5의 화합물로부터 선택될 수 있다.
- [0039] [화학식5]
- [0040] $(G^1)_a-A-(G^2)_b$
- [0041] [화학식 5에서 A는 (C1-C20)알킬렌, (C3-C8)사이클로알킬렌, (C6-C20)아릴렌, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬렌, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴렌 또는 (C8-C20)융합고리로부터 선택되고, 상기 (C2-C20)알킬렌은 불포화결합을 포함할 수 있고, 상기 아릴렌 및 알킬렌의 탄소원자는 N, O, S, Si로부터 선택되는 헤테로원소로 치환될 수 있고, 상기 아릴렌 및 알킬렌은 $-(CO)R^{31}$, $-(S_2)R^{32}$, $-(CO_2)R^{33}$, $-SR^{34}$, $-NO_2$, $-Si(R^{35})(R^{36})(R^{37})$, $-BR^{38}$ 로부터 선택되는 치환체로 더 치환될 수 있으며;
- [0042] G^1 은 카복실레이트($-COO^-$)이며, a는 2 내지 4의 정수이고;
- [0043] G^2 는 $-OH$, $-SH$, $-COOR^{41}$, $-NH_2$, $-NHR^{42}$, $-NR^{43}R^{44}$, $-PH_2$, $-PHR^{45}$, $-PR^{46}R^{47}$, $-SO_3R^{48}$, $-PO_3HR^{49}$, $-PO_3R^{50}$ 로부터 선택되며, b는 1 내지 15의 정수이며;
- [0044] 상기 R^{31} 내지 R^{38} 및 R^{42} 내지 R^{47} 은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴기로부터 선택되고, 상기 R^{41} , R^{48} 및 R^{49} 는 각각 독립적으로 수소 또는 알칼리금속이며, R^{50} 은 알칼리토금속이다.]
- [0045] 상기 화학식 5에서 A는 페닐렌, 나프틸렌, 비페닐렌, 터페닐렌, 안트릴렌, 파이레닐렌, 또는 페릴레닐렌으로부터 선택되고, $-(CO)R^{31}$, $-(S_2)R^{32}$, $-(CO_2)R^{33}$, $-SR^{34}$, $-NO_2$, $-Si(R^{35})(R^{36})(R^{37})$, $-BR^{38}$ 로부터 선택되는 치환체로 더 치환될 수 있으며;
- [0046] R^{31} 내지 R^{38} 은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴기로부터 선택되고;
- [0047] a는 2 내지 3의 정수이며, b는 1 내지 10의 정수인 것이 보다 바람직하다.
- [0048] 상기 금속유기골격내의 유기리간드(L, linker)로써 바람직하게 사용되는 유기 화합물의 구조는 아래와 같으며, 아래의 예들은 본 명세서의 내용 및 범위를 한정하는 것은 아니다.



[0049]

[0050]

상기 구조에서 치환체인 R⁵¹ 내지 R⁵⁹, R⁶¹ 내지 R⁷⁶ 및 R⁸¹ 내지 R⁹²는 상기 각각의 구조에서 어느 하나 이상은 골격 표면 기능기(G²)로서 -OH, -SH, -COOR⁴¹, -NH₂, -NHR⁴², -NR^{43,44}, -PH₂, -PHR⁴⁵, -PR^{46,47}, -SO₃R⁴⁸, -PO₃HR⁴⁹, -PO₃R⁵⁰로부터 선택되며,

[0051]

R⁴² 내지 R⁴⁷은 각각 독립적으로 (C1-C20)알킬, (C3-C8)사이클로알킬, (C6-C20)아릴, (C6-C20)아르(C1-C20)알킬, (C1-C20)알킬(C6-C20)아릴기로부터 선택되고, 상기 R⁴¹, R⁴⁸ 및 R⁴⁹는 각각 독립적으로 수소 또는 알칼리금속이며, R⁵⁰은 알칼리토금속이다.

[0052]

상기 금속유기골격의 제조법은 널리 알려진 통상적인 방식을 따르며, 용매 하에 금속이온 화합물 및 유기리간드의 반응에 의해 제조된다. 이때 사용되는 금속이온 화합물의 금속이온(M²)은 1족에서 16족까지 포함하며, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, Be²⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, Sc³⁺, Y³⁺, Ti⁴⁺, Zr⁴⁺, Hf⁴⁺, V⁴⁺, V³⁺, V²⁺, Nb³⁺, Ta³⁺, Cr³⁺, Mo³⁺, W³⁺, Mn³⁺, Mn²⁺, Re³⁺, Re²⁺, Fe³⁺, Fe²⁺, Ru³⁺, Ru²⁺, Os³⁺, Os²⁺, Co³⁺, Co²⁺, Rh²⁺, Rh⁺, Ir²⁺, Ir⁺, Ni²⁺, Ni⁺, Pd²⁺, Pd⁺, Pt²⁺, Pt⁺, Cu²⁺, Cu⁺, Ag⁺, Au⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Hg²⁺, Al³⁺, Ga³⁺, In³⁺, Tl³⁺, Si⁴⁺, Si²⁺, Ge⁴⁺, Ge²⁺, Sn⁴⁺, Sn²⁺, Pb⁴⁺, Pb²⁺, As⁵⁺, As³⁺, As⁺, Sb⁵⁺, Sb³⁺, Sb⁺, Bi⁵⁺, Bi³⁺, 또는 Bi⁺로부터 선택되는 1종 이상이 반드시 반응에 참여한다.

[0053]

그리고 상기 금속이온화합물은 금속염 형태일 수 있으며, 금속염에서 금속이온과 결합하는 음이온은 통상적인 음이온으로, 바람직하게는 14족에서 17족에 속한 음이온이며, 상기 금속염으로는 금속질산염, 금속황산염, 금속인산염, 금속염산염 등의 금속 무기산염을 예로 들 수 있으나 이에 한정하는 것은 아니다.

[0054]

상기 1 단계의 반응온도는 -80 내지 100°C, 보다 바람직하게는 -20 내지 30°C에서 진행한다. 반응 온도가 -80°C 미만일 경우, 유기-전이 금속 전구체(ML_x)의 데코레이션(decoration)이 용이하게 진행되지 않을 가능성이 존재하고, 100°C 초과할 경우, 유기-전이 금속 전구체(ML_x) 및 생성된 지지체-전이금속 리간드 복합체([SM]-M¹L_(x-1))의 분해가 일어날 수 있다. 반응시간은 3 내지 50시간, 보다 바람직하게는 10 내지 30시간으로 진행한다. 반응 시간이 3시간 미만일 경우, 유기-전이 금속 전구체(ML_x)의 데코레이션(decoration)이 완벽하게 진행되지 않을 가능성이 존재하고, 50시간 초과할 경우, 용매 하에서 비교적 불안정한 유기-전이 금속 전구체(ML_x)의 유기리간드 L이 변형될 가능성이 존재한다. 바람직한 유기 정제 용매는 화학식 내에 산소를 포함하지 않는 벤젠, 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 톨루엔, 자일렌, 펜탄, 헥산, 헵탄 등의 반응은 C1 내지 C10의 포화 지방족 하이드로카본 또는 C6 내지 C20의 방향족 하이드로카본 계열의 용매 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 적용

하는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 톨루엔, 펜탄 또는 이들의 혼합물을 적용한다. 화학식 내에 산소를 포함하는 유기 용매의 경우, 유기-전이 금속 전구체(ML_x)의 유기리간드 L과의 치환 반응 등의 부반응이 일어날 가능성이 존재한다.

[0055] 2단계는 화학식 2의 지지체-전이금속 리간드 복합체($[SM]-M^1L_{(x-1)}$)에 수소 공급원을 적용하여 수소화반응 (hydrogenation)시켜 화학식 1의 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체($[SM]-M^1H_{(x-1)}$)를 제조하는 단계로, 수소 공급원의 종류에 따라 기상 또는 액상으로 반응이 이루어지는 것을 특징으로 한다. 더욱 구체적으로, 기상 반응은 수소 또는 수소와 1종 이상의 비활성 기체의 혼합 기체를 수소공급원으로 반응에 적용하여 이루어지는 것을 특징으로 하고, 액상 반응은 수소, 비활성 기체의 수소, 또는 비활성 기체 (1종 이상)과의 혼합 기체를 반응에 적용하되, 산소를 포함하지 않는 C1 내지 C10의 포화 지방족 하이드로카본 또는 C6 내지 C20의 방향족 하이드로카본 계열의 용매(예를 들면, 톨루엔, 벤젠, 자일렌, 펜탄, 헥산 헵탄 등) 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 수소 공급원으로 반응에 적용하는 것을 특징으로 한다.

[0056] 기상 반응법을 적용하는 경우, 회분식 또는 연속식 반응기에 화학식 2의 지지체-전이금속 리간드 복합체($[SM]-M^1L_{(x-1)}$)를 로딩하고, 25 내지 1000℃, 바람직하게는 25 내지 400℃ 온도 영역 하에 반응을 진행한다. 반응 온도가 25℃ 미만인 경우, 수소화(hydrogenation) 반응이 용이하게 진행되지 않고, 반응 온도가 1000℃ 초과할 경우, 화학식 2의 지지체-전이금속 리간드 복합체($[SM]-M^1L_{(x-1)}$) 및 생성된 화학식 1의 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체($[SM]-M^1H_{(x-1)}$)의 분해가 일어난다. 반응 압력은 1 내지 50atm, 바람직하게는 1 내지 20atm, 보다 바람직하게는 5 내지 15atm 을 적용한다. 반응 압력이 1atm 미만인 경우, 수소화(hydrogenation) 반응이 용이하게 진행되지 않고, 반응 압력이 50atm 초과할 경우, 화학식 2의 지지체-전이금속 리간드 복합체($[SM]-M^1L_{(x-1)}$) 및 생성된 화학식 1의 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체($[SM]-M^1H_{(x-1)}$)의 분해가 일어난다. 반응 시간은 1 내지 100시간, 바람직하게는, 1 내지 50시간, 보다 바람직하게는 3 내지 10시간을 적용한다. 반응 온도가 1시간 미만인 경우, 수소화(hydrogenation) 반응이 용이하게 진행되지 않고, 반응 온도가 100시간 초과할 경우, 화학식 2의 지지체-전이금속 리간드 복합체($[SM]-M^1L_{(x-1)}$) 및 생성된 화학식 1의 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체($[SM]-M^1H_{(x-1)}$)의 분해가 일어난다. 화학식 2의 지지체-전이금속 리간드 복합체($[SM]-M^1L_{(x-1)}$)의 반응기 부피당 로딩량은 0.001 내지 1g/ml, 바람직하게는 0.005 내지 0.5g/ml, 보다 바람직하게는 0.01 내지 0.1g/ml을 적용한다. 반응기 부피당 로딩량이 0.001g/ml미만인 경우, 화학식 2의 지지체-전이금속 리간드 복합체($[SM]-M^1L_{(x-1)}$) 및 생성된 화학식 1의 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체($[SM]-M^1H_{(x-1)}$)의 분해가 일어나고, 반응기 부피당 로딩량이 1g/ml초과할 경우, 수소화(hydrogenation) 반응이 용이하게 진행되지 않는다.

[0057] 액상 반응법을 적용하는 경우, 2구 둥근 플라스크 용기 하에 화학식 2의 지지체-전이금속 리간드 복합체($[SM]-M^1L_{(x-1)}$) 및 반응 용매를 로딩시키고, 수소 또는 수소와 1종 이상의 비활성 기체의 혼합 기체를 상압으로 흘려주면서 반응을 진행시킨다. 반응 종료 후 반응 용매 및 반응 부산물을 제거하기 위한 과정으로서, 하기 제시된 2가지 과정 중 1가지, 또는 2가지를 선택하여 적용하여, 최종적으로 상기 화학식1의 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체($[SM]-M^1H_{(x-1)}$)를 수득한다:

[0058] a) 바람직한 유기 용매로 정제 단계를 진행하되, 슈렌크 방법(Schlenk method) 적용 하에서 잔존 반응 용매 및 정제 유기 용매들을 제거하기 위하여, 진공상태에서 24시간 이상, 보다 좋게는 48시간 이상 건조하는 과정

[0059] b) 초임계 CO₂ 화학적 추출(chemical extraction) 공정 (한국 특허 10-2008-0044633)을 적용하는 과정.

[0060] 상기 액상 반응 온도는 25 내지 400℃, 바람직하게는 25 내지 200℃이고, 반응 온도가 25℃ 미만인 경우, 수소화(hydrogenation) 반응이 용이하게 진행되지 않고, 반응 온도가 400℃ 초과할 경우, 화학식 2의 지지체-전이금속 리간드 복합체([SM]-M^L_(x-1)) 및 생성된 화학식 1의 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체([SM]-M^H_(x-1))의 분해가 일어난다. 반응 시간은 1 내지 100시간, 바람직하게는, 1 내지 50시간, 보다 바람직하게는 3 내지 24시간으로, 반응 온도가 1시간 미만인 경우, 수소화(hydrogenation) 반응이 용이하게 진행되지 않고, 반응 온도가 100시간 초과할 경우, 화학식 2의 지지체-전이금속 리간드 복합체([SM]-M^L_(x-1)) 및 생성된 화학식 1의 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체([SM]-M^H_(x-1))의 분해가 일어난다.

[0061] 상기 액상 반응 용매의 경우, 화학식 내에 산소를 포함하지 않는 C1 내지 C10의 포화 지방족 하이드로카본 또는 C6 내지 C20의 방향족 하이드로카본 계열의 용매 1종 또는 2종 이상의 혼합물을 적용하는 것이 바람직하고, 구체적인 예로는 벤젠, 클로로포름, 메틸렌클로라이드, 톨루엔, 자일렌, 펜탄, 헥산, 헵탄 등이 있다. 비교적 높은 끓는점을 가지는 톨루엔, 헵탄 또는 이들의 혼합물을 적용하는 것이 보다 바람직하다. 화학식 내에 산소를 포함하는 유기 용매의 경우, 화학식 1의 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체([SM]-M^H_(x-1))의 H와 치환 반응 등의 부반응이 일어나고, 용매가 전이 금속 주위에 배위(coordination)되어 수소 저장량이 감소된다. 화학식 2의 지지체-전이금속 리간드 복합체([SM]-M^L_(x-1))의 반응 용매 부피당 로딩량은 0.0001 내지 1g/ml, 바람직하게는 0.001 내지 0.05g/ml, 보다 바람직하게는 0.001 내지 0.01g/ml으로, 반응 용매 부피당 로딩량이 0.0001g/ml 미만인 경우, 화학식 2의 지지체-전이금속 리간드 복합체([SM]-M^L_(x-1)) 및 생성된 화학식 1의 지지체-전이금속 하이드라이드 복합체([SM]-M^H_(x-1))의 분해가 일어나고, 반응기 부피당 로딩량이 1g/ml초과할 경우, 수소화(hydrogenation) 반응이 용이하게 진행되지 않는다.

[0062] 상기 1 단계 및 2 단계의 모든 반응은 글로브 박스 내에서 실시하고, 비활성 기체들 (아르곤, 질소, 헬륨) 중 1종 이상의 기류 하에서 슈렌크 방법(Schlenk technology)를 바탕으로 수행되므로 반응물 또는 생성물의 분해 가능성을 차단된다.

효과

[0063] 본 발명에서 개시된 제조 방법을 적용하여 제조된 지지체-전이 금속 하이드라이드 복합체의 경우, 1) 선출원 특허 (한국 특허, 10-2008-0090445)의 제조 방법 적용 시 일어날 수 있는 지지체의 구조 붕괴 가능성을 차단하였고, 2) 보다 간편한 제조 시스템으로 구성되는 장점을 가진다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0064] 이하 본 발명의 바람직한 실시예에 대한 구성 및 작용을 상세히 설명한다. 다만 이러한 설명은 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시하게 하기 위함이지, 이로써 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

[0065] 지지체로써, 1) 지지체에 데코레이션(decoration)된 전이 금속 하이드라이드 결합들이 서로 응집(aggregation)되지 않을 정도의 거리를 가지고 존재하고, 2)물리·화학적 안정성이 뛰어나며, 3) 탄화수소 계열 용매 하에서의 용해도가 매우 작아 분리 및 정제가 용이한 메조포러스 실리카(mesoporous silica) 및 Zn계-MOF (도면 3)를 사용하였다.

[실시예 1]

[0067] (1) 메조포러스실리카-0-지지체-전이금속 리간드 복합체 제조[지지체: 표면에-OH기를 갖는 메조포러스실리카

(mesoporous silica, -OH group: 1mmol/g, Grace-davison)]

[0068] 아르곤 기류 하에서 2구 둥근 플라스크 250ml의 용기 내에 표면에 -OH기를 갖는 메조포러스실리카(mesoporous silica, -OH group 1mmol/g) (GRACE DAVISON사, XPO-2410) 0.5g을 50ml 톨루엔에 분산시켜 반응물 I을 제조하였다. 아르곤 기류 하에서 1구 둥근 플라스크 100ml의 용기 내에 이소프로폭시티탄안트란(isopropoxytitanatrane) (도 3) 5mmol를 30ml 톨루엔에 용해시켜 반응물 II를 제조하였다. 반응물 I을 1시간 교반 후 반응물 II을 반응물 I에 천천히 떨어뜨리면서 25℃에 18시간 동안 환류시켰다. 아르곤 분위기에서 슈랭크 방법(Schlenk method)로 반응 용매인 톨루엔을 제거한 다음, 정제 유기 용매로서 톨루엔을 적용하여 미반응 이소프로폭시티탄안트란(isopropoxytitanatrane)를 걸러내었다. 이후 슈랭크 방법(Schlenk method)으로 반응 용매이자 정제 유기 용매인 톨루엔을 제거하여 생성물 A을 99%의 수율로 얻었다.

[0069] Yield: 99%. Anal. Calc.(XRF): Si, 46.17; Ti, 4.01. Anal. Found(XRF): Si, 46.14; Ti, 3.81%. Anal. Calc.(EA): C, 6.04; H, 0.92; N, 1.17%. Anal. Found(EA): C, 6.50; H, 1.13; N, 1.12.%.

[0070] 상기 제조된 생성물 A의 ¹H-NMR (solution, CDCl₃)분석 결과, 반응 용매이자 정제 유기용매인 톨루엔만이 미량 검출되었는데, 이는 미반응물이 생성물 내에 존재하고 있지 않음을 의미한다. 이소프로폭시티탄안트란(isopropoxytitanatrane)에 의한 실리카(silica) 구조 붕괴 가능성을 규명하기 위하여 SEM(scanning electron microscope) 및 XRD(X-ray diffraction) 분석을 수행하였고, 그 결과 반응 후에도 실리카 고유 형태(morphology) 및 결정 구조를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 반응의 완벽한 진행 여부를 규명하기 위하여 IR 분석을 수행하였고, 그 결과, 3880cm⁻¹ (실리카의 -OH group)이 반응 종료 후 사라짐을 알 수 있었다. 함량 분석(XRF, EA) 및 IR 분석 결과를 바탕으로, 생성물 A가 도 4의 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

[0071] (2) 메조포러스실리카-0-지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조[지지체: 표면에-OH기를 갖는 메조포러스실리카(mesoporous silica, -OH group: 1mmol/g, Grace-davison)] [기상 반응, 도 7]

[0072] 연속식 반응기(반응기 부피: 10ml)에 상기 생성물 A 0.1g을 로딩하고, 상압에서 수소 기체를 흘려주면서, 반응기 내부의 온도를 70℃로 승온시킨 후 1시간동안 유지시켰다. 1시간이 지난 후, 반응기 내부의 수소 기체 압력을 10atm으로 가압시킨 후, 6시간동안 유지시켰다. 6시간이 지난 후 반응기 내부의 수소 압력을 상압으로 변환시키고, 반응기 내부의 온도를 상온으로 변환시킨 후 반응을 종료하여 생성물 B을 98.5%의 수율로 얻었다.

[0073] Yield: 98.5%. Anal. Calc.(XRF): Si, 52.46; Ti, 4.56. Anal. Found(XRF): Si, 51.13; Ti, 4.28%.

[0074] 상기 제조된 생성물 B 및 부산물을 종합적으로 규명하기 위하여, GC-MASS, SEM, XRD, ESR(Electron Spin Resonance Spectrometer :전자스핀공명분광계), EA 분석을 수행하였고, 이에 관한 결과 분석 결과들은 하기와 같다.

[0075] GC-MASS 분석 결과, 트리에탄올아민(triethanolamine)이 수소화(hydrogenation) 반응의 부산물로 생성됨을 알 수 있었고, SEM 및 XRD 분석 결과, 실리카 고유의 형태(morphology) 및 결정 구조를 유지하되, Ti(금속) 또는 TiO_x 형태의 결정 구조가 관찰되지 않았다. 이는 TiH₃가 응집(aggregation)되지 않고, 실리카에 원자-스케일(atomic-scale)로 매우 잘 테코레이션(decoration)되어 있음을 의미한다. 또한, 생성물 B의 ESR 분석 결과, Ti의 산화수가 +4임을 알 수 있었다. 또한, 생성물 B의 EA 분석 결과 [C (0.05wt.%), H (0.25wt.%) 및 N (0.01wt.%)]를 바탕으로 수소화(hydrogenation) 반응이 완벽하게 일어났음을 알 수 있었고, 반응 부산물인 트리에탄올아민이 생성물 B에 거의 존재하고 있지 않음을 알 수 있었다.

[0076] [실시예 2]

[0077] (1) 금속유기골격 -0-지지체-전이금속 리간드 복합체 제조[지지체: 표면에-OH기를 갖는 금속유기골격재료 (Zn계-MOF, Zn₄O(C₂₀H₁₂O₅)₃, -OH group)(도 2)]

[0078] 아르곤 기류 하에서 1구 둥근 플라스크 50ml의 용기 내에 Zn계-MOF 0.1g을 20ml 톨루엔에 분산시켜 반응물 III을 제조하였다. 아르곤 기류 하에서 1구 둥근 플라스크 100ml의 용기 내에 테트라키스디메틸아미노티타늄(tetrakisdimethylaminotitanium, Ti(NMe₂)₄) (도 5) 0.24mmol를 20ml 톨루엔에 용해시켜 반응물 IV를 제조하였다. 반응물 IV을 반응물 III에 천천히 떨어뜨리면서 25℃에 24시간 동안 방치한 다음 반응을 종료시켰다. 초임계 CO₂ 화학적 추출(chemical extraction) 공정 (50℃, 200bar, 3시간)을 적용 (한국 특허, 10-2009-

0044633)하여 반응 용매 및 미반응물을 제거한 후 생성물 C을 98%의 수율로 얻었다.

[0079] Yield: 98%. Anal. Calc.(XRF): Zn, 15.59; Ti, 8.56. Anal. Found(XRF): Zn, 15.51; Ti, 8.37%. Anal. Calc.(EA): C, 51.48; H, 4.11; N, 5.01%. Anal. Found(EA): C, 50.11; H, 4.78; N, 4.62.%.

[0080] 상기 제조된 생성물 C의 ¹H-NMR (solution, CDCl₃)분석 결과, NMR 용매인 CDCl₃만이 미량 검출되었는데, 이는 미 반응물이 생성물 내에 존재하고 있지 않음을 의미한다. 또한, 생성물 C의 ¹H-NMR (solution, CDCl₃)분석 결과, 유기 리간드 피크가 검출되지 않았는데, 이는 테트라키스디메틸아미노티타늄(tetrakisdimethylaminotitanium)이 Zn계-MOF의 구조를 붕괴시키지 않음을 의미한다. 테트라키스디메틸아미노티타늄에 의한 Zn계-MOF의 구조 붕괴 가능성을 추가적으로 규명하기 위하여 SEM 및 XRD 분석을 수행하였고, 그 결과, 반응 후에도 Zn계-MOF 고유의 형태(morphology) 및 결정 구조를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 반응의 완벽한 진행 여부를 규명하기 위하여 IR 분석을 수행하였고, 그 결과, 3750cm⁻¹ (Zn계-MOF의 -OH group)이 반응 종료 후 사라짐을 알 수 있었다. 함량 분석 (XRF, EA) 및 IR 분석 결과를 바탕으로, 생성물 C가 도면 6의 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

[0081] (2) 금속유기골격 -O-지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조[지지체: 표면에-OH기를 갖는 금속유기골격재료 (Zn계-MOF, Zn₄O(C₂₀H₁₂O₅)₃, -OH group)(도 2)] [액상 반응]

[0082] 2구 둥근 플라스크 (반응기 부피: 250ml)에 상기 생성물 C 0.1g을 로딩하고, 50ml의 톨루엔을 채운 후, 상압의 수소/아르곤 혼합 기체 흘려주었다. 이 후 반응기 내부의 온도를 100℃로 승온시킨 후 10시간 동안 유지시켰다. 그 후 반응기 내부의 온도를 상온으로 변환시킨 후 반응을 종료시켰다. 이후 초임계 CO₂ 화학적 추출(chemical extraction) 공정 (50℃, 200bar, 2시간)을 적용 (한국 특허, 10-2009-0044633)하여 반응 용매 및 미반응물을 제거한 후 생성물 D을 98%의 수율로 얻었다.

[0083] Yield: 98%. Anal. Calc.(XRF): Zn, 18.38; Ti, 10.09. Anal. Found(XRF): Zn, 18.11; Ti, 9.97%. Anal. Calc.(EA): C, 50.59; H, 2.95; N, 0%. Anal. Found(EA): C, 50.09; H, 3.11; N, 0.08%.

[0084] 상기 제조된 생성물 D 및 부산물을 종합적으로 규명하기 위하여, GC-MASS, SEM, XRD, ESR, EA 분석을 수행하였고, 이에 관한 결과 분석 결과들은 하기와 같다.

[0085] GC-MASS 분석 결과, 디메틸아민이 수소화 반응의 부산물로 생성됨을 알 수 있었고, SEM 및 XRD 분석 결과, Zn계-MOF 고유의 형태(morphology) 및 결정 구조를 유지하되, Ti(금속) 또는 TiO_x 형태의 결정 구조가 관찰되지 않았다. 이는 TiH₃가 응집(aggregation)되지 않고, Zn계-MOF에 원자-스케일(atomic-scale)로 매우 잘 데코레이션(decoration)되어 있음을 의미한다. 또한, 생성물 D의 ESR 분석 결과, Ti의 산화수가 +4임을 알 수 있었다. 또한, 생성물 D의 EA 분석 결과, 생성물 D가 이론치에 근접한 함량을 가지고 있음을 알 수 있었다. 이는, 수소화(hydrogenation) 반응이 거의 완벽하게 일어났으며, 반응 부산물인 디메틸아민이 생성물 D에 거의 존재하고 있지 않음을 알 수 있었다.

[0086] [실시예 3]

[0087] (1) 메조포러스실리카-O-지지체-전이금속 리간드 복합체 제조[지지체: 표면에-OH기를 갖는 메조포러스실리카(mesoporous silica, -OH group: 1mmol/g, Grace-davison)]

[0088] 아르곤 기류 하에서 2구 둥근 플라스크 250ml의 용기 내에 표면에 -OH기를 갖는 메조포러스실리카(mesoporous silica, -OH group 1mmol/g) (GRACE DAVISON사, XPO-2410) 0.5g을 50ml 벤젠에 분산시켜 반응물 V을 제조하였다. 아르곤 기류 하에서 1구 둥근 플라스크 100ml의 용기 내에 테트라프로필티타늄(tetrapropyltitanium) (도 8) 5mmol를 30ml 벤젠에 용해시켜 반응물 VI를 제조하였다. 반응물 V을 1시간 교반 후 반응물 VI을 반응물 V에 천천히 떨어뜨리면서 25℃에 20시간 동안 환류시켰다. 아르곤 분위기에서 슈랭크 방법(Schlenk method)로 반응 용매인 벤젠을 제거한 다음, 정제 유기 용매로서 벤젠을 적용하여 미반응 테트라프로필티타늄(tetrapropyltitanium)을 걸러내었다. 이후 슈랭크 방법(Schlenk method)으로 반응 용매이자 정제 유기 용매인 벤젠을 제거하여 생성물 E을 98%의 수율로 얻었다.

[0089] Yield: 98%. Anal. Calc.(XRF): Si, 46.80; Ti, 4.07. Anal. Found(XRF): Si, 46.52; Ti, 4.11%. Anal. Calc.(EA): C, 9.18; H, 1.70; N, 0%. Anal. Found(EA): C, 9.03; H, 1.17; N, 0.03.%.

[0090] 상기 제조된 생성물 E의 $^1\text{H-NMR}$ (solution, CDCl_3) 분석 결과, 반응 용매이자 정제 유기용매인 벤젠만이 미량 검출되었는데, 이는 미반응물이 생성물 내에 존재하고 있지 않음을 의미한다. 테트라프로필티타늄 (tetrapropyltitanium)에 의한 실리카(silica) 구조 붕괴 가능성을 규명하기 위하여 SEM(scanning electron microscope) 및 XRD(X-ray diffraction) 분석을 수행하였고, 그 결과 반응 후에도 실리카 고유 형태 (morphology) 및 결정 구조를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 반응의 완벽한 진행 여부를 규명하기 위하여 IR 분석을 수행하였고, 그 결과, 3880cm^{-1} (실리카의 -OH group)이 반응 종료 후 사라짐을 알 수 있었다. 함량 분석(XRF, EA) 및 IR 분석 결과를 바탕으로, 생성물 E가 도 9의 구조를 가지고 있음을 알 수 있었다.

[0091] (2) 메조포러스실리카-0-지지체-전이금속 하이드라이드 복합체 제조[지지체: 표면에 -OH기를 갖는 메조포러스실리카(mesoporous silica, -OH group: 1mmol/g, Grace-davison)] [기상 반응]

[0092] 연속식 반응기(반응기 부피: 10ml)에 상기 생성물 E 0.13g을 로딩하고, 상압에서 수소 기체를 흘려주면서, 반응기 내부의 온도를 400°C 로 승온시킨 후 1시간 동안 유지시켰다. 1시간이 지난 후, 반응기 내부의 수소 기체 압력을 10atm으로 가압시킨 후, 5.5시간 동안 유지시켰다. 5.5시간이 지난 후 반응기 내부의 수소 압력을 상압으로 변환시키고, 반응기 내부의 온도를 상온으로 변환시킨 후 반응을 종료하여 생성물 F를 99.5%의 수율로 얻었다.

[0093] Yield: 99.5%. Anal. Calc.(XRF): Si, 52.46; Ti, 4.56. Anal. Found(XRF): Si, 51.01; Ti, 4.11%.

[0094] 상기 제조된 생성물 F 및 부산물을 종합적으로 규명하기 위하여, GC-MASS, SEM, XRD, ESR(Electron Spin Resonance Spectrometer :전자스핀공명분광계), EA 분석을 수행하였고, 이에 관한 결과 분석 결과들은 하기와 같다.

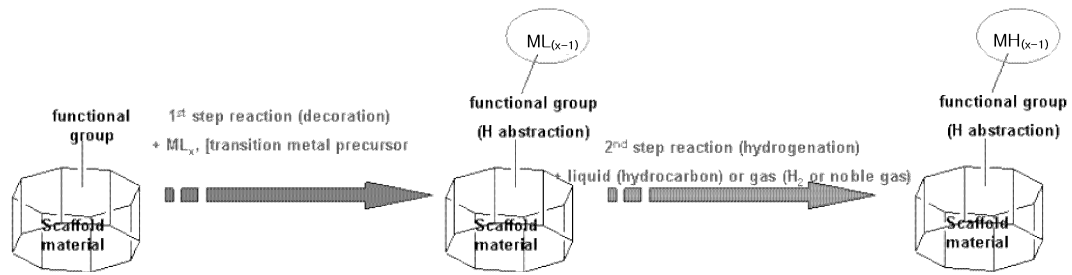
[0095] GC-MASS 분석 결과, 프로판 (propane) 기체가 수소화(hydrogenation) 반응의 부산물로 생성됨을 알 수 있었고, SEM 및 XRD 분석 결과, 실리카 고유의 형태(morphology) 및 결정 구조를 유지하되, Ti(금속) 또는 TiO_x 형태의 결정 구조가 관찰되지 않았다. 이는 TiH_3 가 응집(aggregation)되지 않고, 실리카에 원자-스케일(atomic-scale)로 매우 잘 데코레이션(decoration)되어 있음을 의미한다. 또한, 생성물 F의 ESR 분석 결과, Ti의 산화수가 +4임을 알 수 있었다. 또한, 생성물 F의 EA 분석 결과 [C (0.01wt.%), H (0.00wt.%) 및 N (0.02wt.%)]를 바탕으로 수소화(hydrogenation) 반응이 완벽하게 일어났음을 알 수 있었고, 반응 부산물인 프로판 기체가 생성물 F에 거의 존재하고 있지 않음을 알 수 있었다.

도면의 간단한 설명

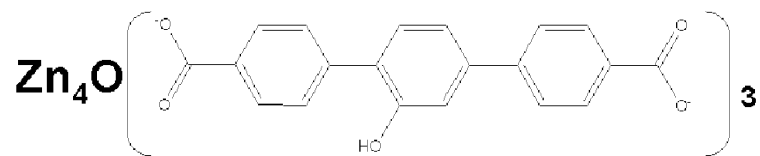
- [0096] 도 1 - 반응 개략도
- [0097] 도 2 - Zn계-MOF의 base unit (1274.57g/B.U.)
- [0098] 도 3 - 실시예 1의 유기-전이 금속 전구체 (isopropoxytitanatrane)
- [0099] 도 4 - 실시예 1의 생성물 A
- [0100] 도 5 - 실시예 2의 유기-전이 금속 전구체 (tetrakisdimethylaminotitanium)
- [0101] 도 6 - 실시예 2의 생성물 C
- [0102] 도 7 - 실시예 1의 2단계 수소화(hydrogenation) 반응 개략도
- [0103] 도 8 - 실시예 3의 유기-전이 금속 전구체 (tetrapropyltitanium)
- [0104] 도 9 - 실시예 3의 생성물 E

도면

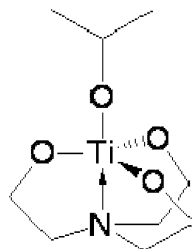
도면1



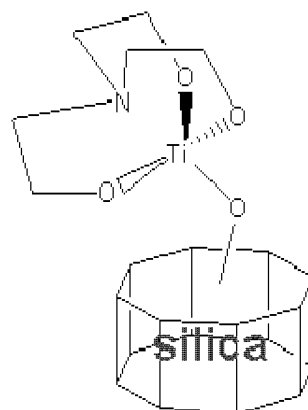
도면2



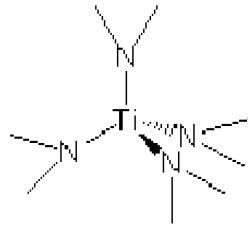
도면3



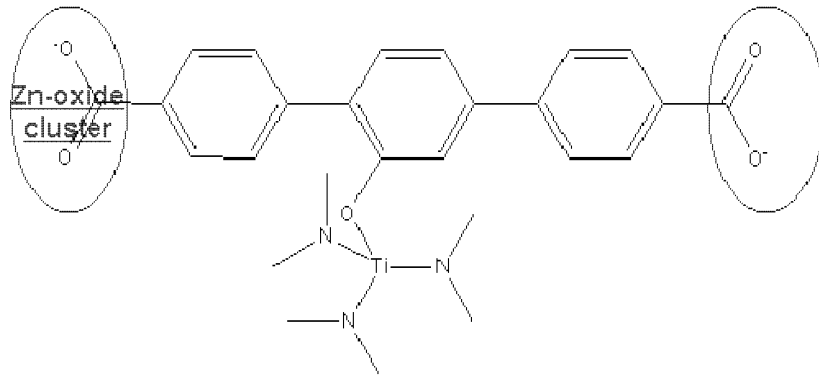
도면4



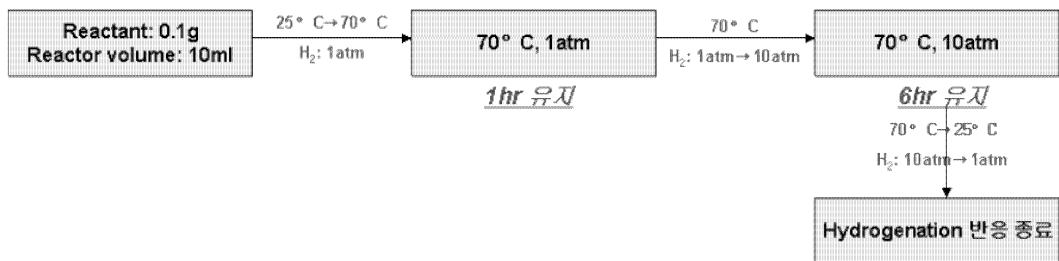
도면5



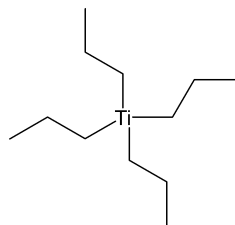
도면6



도면7



도면8



도면9

