



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년10월20일  
(11) 등록번호 10-0864313  
(24) 등록일자 2008년10월13일

(51) Int. Cl.  
B01J 31/12 (2006.01) B01J 31/26 (2006.01)  
B01J 31/04 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2007-0049415  
(22) 출원일자 2007년05월21일  
심사청구일자 2007년05월21일  
(56) 선행기술조사문헌  
JP16285315 A\*  
JP18225579 A\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
한국화학연구원  
대전 유성구 장동 100번지  
(72) 발명자  
장종산  
대전광역시 중구 태평동 유등마을아파트 103-204  
황영규  
대전광역시 유성구 신성동 대림두레아파트  
110-101  
(뒷면에 계속)  
(74) 대리인  
권오식, 박창희

전체 청구항 수 : 총 16 항

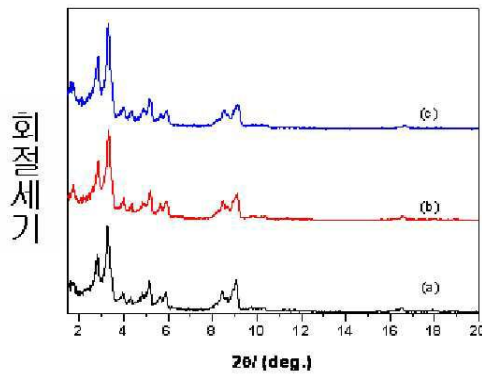
심사관 : 나영민

(54) 불포화 금속자리를 갖는 다공성 유-무기 혼성체 또는메조세공체의 표면 기능화 및 그의 응용

(57) 요약

본 발명은 높은 표면적을 갖는 나노세공체, 특히 다공성 유-무기 혼성체 (porous organic-inorganic hybrid materials 또는 MOFs) 또는 다공성 유-무기 메조세공체 등의 불포화 배위자리(coordinationally unsaturated metal site)에 선택적으로 유기물, 무기물, 이온성 액체(ionic liquid) 그리고 유-무기 혼성 물질을 단계적으로 기능화시켜, 흡착제, 기체 저장체, 센서, 멤브레인, 기능성 박막, 촉매 및 촉매 담체 등에 사용될 수 있는 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체의 표면 기능화 방법 및 이의 촉매 반응 응용에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

**정성화**

대전광역시 서구 삼천동 청솔아파트 5-1104

**홍도영**

경기도 용인시 처인구 삼가동 135-4 수정빌라 304호

**서유경**

부산광역시 북구 810 금곡주공아파트 801-1306

**제럴드페레이**

유니버시티 데 베르사유 스트리트 쿤티은  
이벨른스, 45에비뉴데스 에탈스 유니스 에프-78035  
베르사유 케텍스 프랑스

**크리스틴세레**

유니버시티 데 베르사유 스트리트 쿤티은  
이벨른스, 45에비뉴데스 에탈스 유니스 에프-78035  
베르사유 케텍스 프랑스

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

불포화 금속 자리를 갖는 다공성 유-무기 혼성세공체 또는 다공성 유-무기 메조세공체의 불포화 금속 자리에, 아미노기(NH<sub>2</sub>), 티올기(SH) 및 포스포리기(-PO(OH)<sub>2</sub>)로부터 선택되는 기능기를 갖는 유기물, 폴리옥소메탈레이트, 이온성 액체, 유기금속화합물 또는 이들의 혼합물을 결합시켜 제조되는, 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

**청구항 2**

제 1항에 있어서,

상기 다공성 유-무기 혼성체는 중심 금속 이온이 유기리간드와 결합하여 형성된 결정성 고분자 화합물이며 분자 크기 또는 나노 크기의 세공구조를 갖는 것이고, 상기 다공성 유-무기 메조세공체는 이중 금속이 치환되어 불포화 금속자리를 가지며 2~50nm의 기공을 갖는 분자체인 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

**청구항 3**

제 2항에 있어서,

상기 다공성 유-무기 혼성체의 중심 금속 전구체는 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb 또는 Bi 중에서 선택되어지는 하나 이상의 금속 또는 그 금속 화합물인 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

**청구항 4**

제 2항에 있어서,

상기 리간드로 작용할 수 있는 유기물은 카복실산기, 카복실산 음이온기, 아미노기, 이미노기, 아미드기, 술폰산기, 술폰산 음이온기, 메탄디티오산기, 메탄디티오산 음이온기, 피리딘기 또는 피라진기에서 선택되어지는 하나 이상의 작용기를 가지는 화합물 또는 그 혼합물인 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

**청구항 5**

제 4항에 있어서,

상기 카복실산기를 갖는 화합물은 벤젠디카복실산, 나프탈렌디카복실산, 벤젠트리카복실산, 나프탈렌트리카복실산, 피리딘디카복실산, 비피리딘디카복실산, 포름산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 헥사다이옥시산, 헵타다이옥시산, 또는 시클로헥실디카복실산에서 선택되는 어느 하나 이상인 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

**청구항 6**

제 2항에 있어서,

상기 다공성 유-무기 혼성체는 박막 또는 멤브레인 형태를 갖는 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

**청구항 7**

제 1항에 있어서,

상기 유기물은 하기 화학식 1 내지 3로 표시되는 화합물로부터 1종 이상의 화합물을 사용하는 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

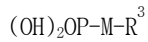
[화학식 1]



[화학식 2]



[화학식 3]



(상기 1~3식에서, M는 불포화탄화수소를 포함하거나 포함하지 않는 C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>의 알킬렌 또는 아르알킬렌기 이고, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> 또는 R<sup>3</sup>는 독립적으로 할로젠, 비닐기(-C=CH<sub>2</sub>), 아미노기(-NH<sub>2</sub>), 이미노기(-NHR<sub>14</sub>), 머캅토기(-SH), 히드록시기(-OH), 카르복실산기(-COOH), 술폰산기(-SO<sub>3</sub>H), 알콕시기(-OR) 또는 포스포릭기(-PO(OH)<sub>2</sub>), 로부터 선택되어지는 하나 이상으로 치환되거나 치환되지 않은 유기물질 알킬렌 또는 아르알킬렌기이다.

### 청구항 8

제 1항에 있어서,

상기 폴리옥소메탈레이트는 케긴 구조(Keggin structure)의 음이온 [(XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)<sup>n-</sup>, n= 1~10; X=P, Si, H, Ga, Ge, V, Cr, Me 또는 Fe; M=W, Mo, Co 중에서 하나이상], 린드크비스트 구조(Lindqvist structure)의 음이온 [(M<sub>6</sub>O<sub>19</sub>)<sup>n-</sup>, n= 1~10; M=W, Mo, Ta, V 또는 W], 앤더슨-에반스 구조(Anderson-Evans structure)의 음이온 [(Mx(OH)<sub>6</sub>M<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)<sup>n-</sup>, n= 1~10; Mx= Cr, Ni, Fe, Mn; M =Mo, W] 또는 [(M<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>O<sub>56</sub>)<sub>2</sub>)<sup>n-</sup>, n= 1~10; M = Cu, Zn, Ni, Mn 등에서 선택되는 1종 이상의 전이금속 또는 전이금속 클러스터] 또는 더슨-웰스 구조(Dawson-Wells structure)의 (P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>O<sub>56</sub>)<sub>2</sub>에서 선택되어지는 1종 이상인 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

### 청구항 9

제 1항에 있어서,

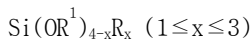
상기 이온성액체는 암모늄(ammonium), 포스포늄(Phosphonium), 설포늄(Sulphonium), 피롤리디늄(Pyrrolidinium), 이미다조늄(Imidazolium), 싸이아조늄(Thiazolium), 피리디늄(Pyridium) 또는 트리아조늄(Triazolium) 염에서 선택되어지는 1종 이상인 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

### 청구항 10

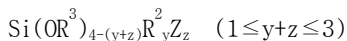
제 1항에 있어서,

상기 유기금속화합물은 하기 화학식 4내지 11로 표시되는 화합물로부터 선택되어지는 1종 이상인 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

[화학식 4]



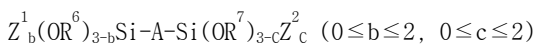
[화학식 5]



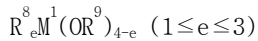
[화학식 6]



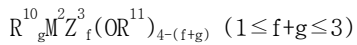
[화학식 7]



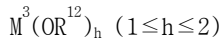
[화학식 8]



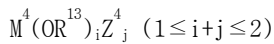
[화학식 9]



[화학식 10]



[화학식 11]



(상기 화학식 4~11에서, A는 불포화탄화수소를 포함하거나 포함하지 않는 C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>의 알킬렌 또는 아르알킬렌기이고, Z<sup>1</sup> 내지 Z<sup>4</sup>는 독립적으로 할로겐 원소에서 선택되며, M<sup>1</sup> 및 M<sup>2</sup>은 독립적으로 전이금속, 란탄 계열 및 악티늄 계열 금속으로부터 선택된 1종 이상의 원소이며, M<sup>3</sup> 및 M<sup>4</sup>는 독립적으로 알칼리토금속 또는 알칼리 금속에서 선택되는 1종 이상의 원소이고, R과 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>13</sup>은 독립적으로 할로겐 원소, 비닐기(-C=CH<sub>2</sub>), 아미노기(-NH<sub>2</sub>), 이미노기(-NHR<sup>14</sup>), 머캅토기(-SH), 히드록시기(-OH) 또는 카복실산기(COOH)로부터 선택되는 하나 이상으로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>의 알킬(alkyl)기, 알케닐(alkenyl)기 또는 알키닐(alkynyl)기이거나, 비닐기(-C=CH), 아미노기(-NH<sub>2</sub>), 이미노기(-NHR<sup>14</sup>), 머캅토기(-SH), 히드록시기(-OH) 또는 카복실산기(COOH)로부터 선택되며, 상기 R<sup>14</sup>는 할로겐, 아미노기, 머캅토기 또는 히드록시기로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>의 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기이다.)

### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법은

a) 불포화 금속 자리를 갖는 다공성 유-무기 혼성세공체 또는 다공성 유-무기 메조세공체의 불포화 금속 자리에, 아미노기(NH<sub>2</sub>), 티올기(SH) 및 포스포리크(-PO(OH)<sub>2</sub>)로부터 선택되는 기능기를 갖는 유기물 또는 유기금속화합물을 결합시키는 단계; 및

b) a) 단계에서 제조된 다공성 유-무기 혼성세공체 또는 다공성 유-무기 메조세공체에 이온성 액체 또는 폴리옥소메탈레이트를 담지하는 단계;

를 포함하는 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

### 청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 다공성 유-무기 혼성체는 전기 오븐 히팅 방식 또는 마이크로웨이브 히팅방식으로 제조된 것인 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

### 청구항 13

제 1항에 있어서,

상기 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체에 귀금속, 전이금속, 전형금속, 란탄족에서 선택되는 1종 이상의 금속 또는 그 산화물을 담지하는 단계를 더 포함하는 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

**청구항 14**

제 13항에 있어서,

상기 다공성 유-무기 혼성체는 크롬테레프탈레이트, 철테레프탈레이트 또는 바나듐테레프탈레이트, 알루미늄테레프탈레이트, 크롬벤젠트리카복실레이트, 철벤젠트리카복실레이트, 바나듐벤젠트리카복실레이트, 알루미늄벤젠트리카복실레이트인 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

**청구항 15**

제 14항에 있어서,

상기 다공성 유-무기혼성체는 MIL-101, MIL-100, MOF-500 구조를 갖는 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체의 제조방법.

**청구항 16**

삭제

**청구항 17**

제 1항 내지 제 15항으로부터 선택되는 어느 한 항의 제조방법으로 제조된 표면 개질된 다공성 유-무기 혼성체를 포함하며, 산 또는 염기 반응, 수소화 반응, 탈수소화 반응, 탄소-탄소 결합반응, 또는 산소, 공기, 과산화수소를 이용한 산화반응에 사용되는 촉매 조성물.

**명세서**

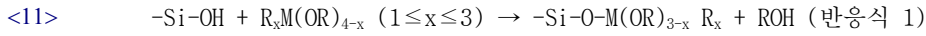
**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

- <6> 본 발명은 높은 표면적을 갖는 나노세공체에 관한 것으로, 나노세공체의 불포화금속자리에 선택적으로 유기, 무기, 이온성 액체 그리고 유-무기 혼성 물질을 단계적으로 기능화시키는 방법 및 이로부터 제조된 표면 기능화된 나노세공체의 촉매로의 응용에 관한 발명이다. 보다 구체적으로는, 다공성 유-무기 혼성체 (porous organic-inorganic hybrid materials 또는 metal-organic frameworks) 또는 다공성 유-무기 메조세공체의 불포화 금속 자리(coordinationally unsaturated metal site)(또는 열린 금속자리(open-metal site)라고도 함)에 선택적으로 유기물, 무기물, 이온성 액체 그리고 유-무기 혼성 물질을 단계적으로 기능화시켜, 흡착제, 기체 저장체, 센서, 멤브레인, 기능성 박막, 촉매 및 촉매 담체 등에 사용될 수 있는 다공성 유-무기 혼성체의 표면 개질 방법 및 이로부터 제조된 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 제조방법에 관한 것이다.
- <7> 일반적으로 불포화 금속 자리는 유-무기 혼성체 또는 메조세공체에서 물 또는 유기용매가 제거된 금속의 배위가 능 자리로서 유기금속화합물이 공유 결합 또는 배위결합을 형성할 수 있는 위치를 의미한다.
- <8> 본 발명에서 사용된 다공성 유-무기 혼성체는 중심금속 이온이 유기리간드와 결합하여 형성된 다공성 유-무기 고분자 화합물로 정의될 수 있으며, 골격구조 내에 유기물과 무기물을 모두 포함하고 분자크기 또는 나노크기의 세공구조를 갖는 결정성 화합물을 의미한다. 다공성 유-무기 혼성체는 광범위한 의미의 용어로서 일반적으로 다공성 배위고분자 (porous coordination polymers)라고도 하며(Angew. Chem. Int1. Ed., 43, 2334. 2004) 금속-유기 골격체 (metal-organic frameworks)라고도 한다(Chem. Soc. Rev., 32, 276, 2003). 이러한 물질에 대한 연구는 분자배위결합과 재료과학의 접목에 의해 최근에 새롭게 발전하기 시작하였으며, 이 물질들은 고표면적과 분자크기 또는 나노크기의 세공을 갖고 있어 흡착제, 기체 저장, 센서, 멤브레인, 기능성 박막, 촉매 및 촉매 담체 등에 사용될 뿐 수 있기 때문에 최근에 활발히 연구되고 있다.
- <9> 또한 본 발명에 사용된 다공성 유-무기 메조세공체는 이중금속이 치환되어 불포화 금속자리를 갖는 것으로서 2-50 nm 범위의 메조크기의 기공분포를 갖는, 규칙성있는 분자체로서 넓은 표면적과 매우 큰 세공크기 특성으로 촉매담체, 촉매, 흡착제 및 기능성 물질로서의 광범위한 응용성이 보고되었다(Chem. Rev. 97, 2373, 1997).

<10> 상기의 고표면적 다공성 유-무기 메조세공체 물질의 응용성을 주기위한 표면 기능화 방법으로는 일반적으로 유기실란으로 대표되는 유기금속화합물과 이미 제조된 다공성 세공체 표면 수산기(-OH)의 공유결합을 통해 표면에 접합시키는 방법을 주로 사용하였다 (Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.. 3,71, 1998, Chem. Lett. 6, 624, 2000). 그 외에도 유기실란화합물과 메조세공체 전구체를 섞어 세공체 표면을 직접 기능화하는 방법이 보고되었다 (J. Mater. Chem. 16, 1125, 2006).



<12> 하지만, 표면에 수산기가 극소량이거나 수산기가 존재하지 않는 다공성 세공 불포화 금속 자리만을 함유한 유-무기 혼성체나, 이중금속이 치환된 다공성 유-무기 메조세공체의 불포화 금속자리에 선택적으로 기능화하는 방법은 아직까지 보고되지 않았다.

<13> 한편, 최근 다공성 유-무기 나노 혼성체 자체를 이용한 다양한 불균일 촉매 반응이 보고되었다. (J. Mater. Chem. 16, 626, 2006) 하지만, 아직까지는 다공성 유-무기 혼성체의 불포화 금속자리를 기능화하여 불균일 촉매 반응을 시도한 예는 보고되지 않았다.

**발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

<14> 이에 따라 본 발명에서는 상기와 같은 문제점을 해결하기 위해서, 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체 표면의 수산기가 아닌 불포화 금속 자리에 선택적으로 유기물, 무기물, 이온성 액체 그리고 유-무기 혼성물을 기능화 시킨 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체의 제조 방법 및 이들의 불균일 촉매 반응에 응용하는데 목적이 있다.

<15> 상기 제조방법에 의해 제조되어 흡착제, 기체 저장제, 센서, 멤브레인, 기능성 박막, 촉매 및 촉매 담체 등에 사용될 수 있는, 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 제조방법을 개발하는데 목적이 있다.

<16> 또한, 본 발명의 또 다른 목적은 상기 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체를 이용한 산 또는 염기 반응, 수소화, 탈수소화, 탄소-탄소 결합 반응, 또는 산화반응 촉매 조성물을 제공하는 데 있다.

**발명의 구성 및 작용**

<17> 본 발명은 불포화 금속 자리를 갖는 다공성 유-무기 혼성체 또는 메조세공체를 유기물, 무기물, 이온성 액체 그리고 유-무기 혼성물로부터 선택되는 1종 이상과 반응시키는 것을 특징으로 하는 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 제조방법과 이 방법으로 부터 제조된 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체를 이용한 촉매 및 이의 조성물에 관한 것으로, 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체 표면의 수산기가 아닌 불포화 금속 자리에 선택적으로 실란, 유기금속화합물 또는 폴리옥소메탈레이트로부터 선택되는 1종 이상을 배위 또는 공유 결합시켜, 다공성 유-무기 혼성체 표면에 기능화 하는 것을 특징으로 한다.

<18> 상기 다공성 유-무기 혼성체는 중심 금속 이온이 유기리간드와 결합하여 형성된 세공 구조의 결정성 고분자 화합물을 의미하며, 상기 다공성 유-무기 메조세공체는 이중 금속이 치환되어 불포화 금속자리를 갖는 메조크기의 기공을 갖는 분자체를 의미한다. 상기 다공성 유-무기 메조세공체는 2~50nm 정도의 기공분포를 갖는 규칙성 있는 분자체이고, 상기 다공성 유-무기 혼성체는 일반적으로 분자크기 또는 수 nm 정도의 세공을 갖는다.

<19> 또한, 본 발명은 유기물, 무기물, 이온성 액체 그리고 유-무기 혼성물로부터 선택되는 1종 이상으로 1차 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체의 표면을 기능화한 후에, 귀금속, 전이금속, 전형금속, 란타늄 또는 이의 금속산화물에서 선택되는 1종 이상을 담지하는 단계를 더 포함할 수 있다.

<20> 또한, 본 발명의 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체를 이용한 불균일 촉매 반응을 수행하는 단계를 더 포함할 수 있다.

<21> 본 발명에서 다공성 유-무기 혼성체는 특별히 한정하는 것은 아니지만, 금속 원(source), 리간드로 작용할 수 있는 유기물 및 용매를 포함하는 반응물 혼합액을 가열하는 방법을 통해 제조할 수 있다. 상기 가열은 그 방법의 제한이 없으며, 전기가열방법, 마이크로파조사, 전기분해 또는 음파를 조사하는 방법 등에서 선택하여 사용할 수 있으나, 나노크기의 다공성 유-무기 혼성체 결정을 제조하기 위해서는 전기 가열법 또는 마이크로파를 이용하는 방법이 보다 바람직하다.

<22> 다공성 유-무기혼성체의 하나의 구성원소인 금속 물질은 어떠한 금속이라도 가능하며 Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta,

Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi 등이 대표적인 금속 물질이다. 특히 배위화합물을 잘 만드는 전이금속이 적당하다. 전이금속 중에서도 크롬, 바나듐, 철, 니켈, 코발트, 구리, 티타늄, 알루미늄 및 망간 등이 바람직하며 크롬, 철, 알루미늄 및 바나듐이 보다 더욱 바람직하다. 전이금속 외에도 배위화합물을 만드는 전형 원소는 알루미늄 및 실리콘, 란탄족 금속인 세륨, 란타늄이 바람직하다. 금속 원으로는 금속 자체는 물론이고 금속의 어떠한 화합물도 사용할 수 있다.

<23> 다공성 유-무기 혼성체의 또 하나의 구성원소인 유기물은 링커(linker)라고도 하며 배위할 수 있는 작용기를 가진 어떠한 유기물도 가능하며, 배위할 수 있는 작용기는 카복실산기, 카복실산 음이온기, 아미노기(-NH<sub>2</sub>), 이미노기(=N-), 아미드기(-CONH<sub>2</sub>), 술폰산기(-SO<sub>3</sub>H), 술폰산 음이온기(-SO<sub>3</sub><sup>-</sup>), 메탄디티오산기(-CS<sub>2</sub>H), 메탄디티오산 음이온기(-CS<sub>2</sub><sup>-</sup>), 피리딘기 또는 피라진기 등이 예시될 수 있다. 보다 안정한 유무기혼성체를 유도하기 위해서는 배위할 수 있는 자리가 2개 이상인, 예를 들면 바이덴테이트 또는 트리덴테이트인 유기물이 유리하다. 유기물로는 배위할 자리가 있다면 비피리딘, 피라진 등의 중성 유기물, 테레프탈레이트, 나프탈렌디카복실레이트, 벤젠트리카복실레이트, 글루타레이트, 숙신네이트 등으로 예시될 수 있는 카복실산의 음이온 등의 음이온성 유기물은 물론 양이온 물질도 가능하다. 카복실산 음이온의 경우, 예를 들면 테레프탈레이트 같은 방향족 링을 갖는 것 외에 포르메이트 같은 선형의 카복실산의 음이온은 물론이고 시클로헥실디카보네이트와 같이 비방향족 링을 갖는 음이온 등 어느 것이라도 가능하다. 배위할 수 있는 자리를 가진 유기물은 물론이고 잠재적으로 배위할 자리를 가져 반응 조건에서 배위할 수 있게 변화되는 것도 가능하다. 즉, 테레프탈산 같은 유기산을 사용하여도 반응 후에는 테레프탈레이트로 금속 성분과 결합할 수 있다. 사용할 수 있는 유기물의 대표적인 예로는 벤젠디카복실산, 나프탈렌디카복실산, 벤젠트리카복실산, 나프탈렌트리카복실산, 피리딘디카복실산, 비피리딘디카복실산, 포름산, 옥살산, 말론산, 숙신산, 글루타르산, 헥사다이오익산, 헵타다이오익산, 또는 시클로헥실디카복실산에서 선택되는 유기산 및 그들의 음이온, 피라진, 비피리딘 등이다. 또한, 하나 이상의 유기물을 혼합하여 사용할 수도 있다.

<24> 금속 원과 유기물 외에 유-무기 혼성체의 합성에는 적당한 용매가 필요하며 물, 메탄올, 에탄올, 프로판올 등의 알콜류, 아세톤, 메틸에틸케톤 등의 케톤 류, 헥산, 헵탄, 옥탄 등의 탄화수소류, 이온성액체 등 어떠한 물질도 사용 가능하며 두 가지 이상의 용매를 섞어 사용할 수도 있으나 물이 가장 적합하다.

<25> 다공성 유-무기혼성체의 대표적인 예로는 크롬테레프탈레이트, 바나듐테레프탈레이트, 철테레프탈레이트, 알루미늄테레프탈레이트를 들 수 있으며, 그 중에서도 MIL-100 (Angew. Chem. Int. Ed. 43, 6296, 2004), MIL-101 (Science, 309, 2040, 2005) 또는 MOF-500 (Angew. Chem. Int. Ed. 45, 2528, 2006)등의 거대 세공을 갖는 다공성 유-무기 혼성체가 가장 적합하다.

<26> 상기 다공성 유-무기 혼성체는 박막 또는 멤브레인 형태를 가질 수 있으며, 상기 박막 또는 멤브레인 형태의 다공성 유무기혼성체는 알루미늄, 실리콘, 유리, 인듐틴옥사이드(ITO), 인듐아연옥사이드(IZO), 내열성 폴리머 재질 또는 상기 재질로 표면 처리된 기판을 반응물 혼합액에 침지하여 제조할 수 있다.

<27> 또한, 불포화 금속자리를 갖는 다공성 유-무기 메조세공체는 이중금속이 치환된 물질로서 기공의 배열 구조가 육방정계인 MCM-41, SBA-15, MSU-H 또는 3차원 입방정계 SBA-16, SBA-1, FDU-1, MCM-48 등이 적합하다.

<28> 불포화 금속자리에 결합시킬 수 있는 표면기능화 화합물로는 유기물, 무기물, 이온성 액체 그리고 유-무기 혼성물에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

<29> 상기 유기물은 하기 화학식 1 내지 3로 표시되는 화합물로부터 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.

<30> [화학식 1]

<31> H<sub>2</sub>N-M-R1

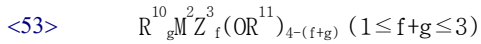
<32> [화학식 2]

<33> HS-M-R2

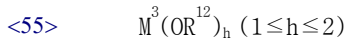
<34> [화학식 3]

<35> (OH)<sub>2</sub>OP-M-R3

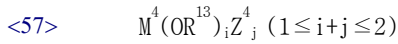
- <36> (상기 식에서, M는 불포화탄화수소를 포함하거나 포함하지 않는 C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>의 알킬렌 또는 아르알킬렌기 이고, R1, R2 또는 R3는 독립적으로 할로젠, 비닐기(-C=CH<sub>2</sub>), 아미노기(-NH<sub>2</sub>), 이미노기(-NHR<sup>14</sup>), 머캅토기(-SH), 히드록시기(-OH), 카르복실산기(-COOH), 술폰산기 (-SO<sub>3</sub>H), 알콕시기(-OR) 또는 포스포릭기(-PO(OH)<sub>2</sub>), 로부터 선택되어지는 하나 이상으로 치환되거나 치환되지 않은 유기물질 알킬렌 또는 아르알킬렌기이다.
- <37> 또한 무기물은 [Al<sub>10</sub>Al<sub>12</sub>(OH)<sub>24</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>12</sub>]<sup>7+</sup> 또는 [PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>4-</sup> 등의 폴리옥소메탈레이트들이 사용 될 수 있으며, 상기 폴리옥소메탈레이트 화합물에 케긴 구조(Keggin structure)의 음이온 [(XM<sub>12</sub>O<sub>40</sub>)<sup>n-</sup>, n= 1~10; X=P, Si, H, Ga, Ge, V, Cr, Me 또는 Fe; M=W, Mo, Co 중에서 하나이상], 린드크비스트 구조(Lindqvist structure)의 음이온 [(M<sub>6</sub>O<sub>19</sub>)<sup>n-</sup>, n= 1~10; M=W, Mo, Ta, V 또는 W], 앤더슨-에반스 구조(Anderson-Evans structure)의 음이온 [(M<sub>x</sub>(OH)<sub>6</sub>M<sub>6</sub>O<sub>18</sub>)<sup>n-</sup>, n= 1~10; M<sub>x</sub>= Cr, Ni, Fe, Mn; M =Mo, W] 또는 [(M<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>O<sub>56</sub>)<sub>2</sub>)<sup>n-</sup>, n= 1~10; M = Cu, Zn, Ni, Mn 등에서 선택되는 1종 이상의 전이금속 또는 전이금속 클러스터] 또는 더슨-웰스 구조(Dawson-Wells structure)의 (P<sub>2</sub>W<sub>15</sub>O<sub>56</sub>)<sub>2</sub> 등이 포함될 수 있다.
- <38> 상기 이온성액체로는, 암모늄(ammonium), 포스포늄(Phosphonium), 설퍼늄(Sulphonium), 피롤리디늄(Pyrrolidinium), 이미다조늄(Imidazolium), 싸이아조늄(Thiazolium), 피리디늄(Pyridium), 트리아조늄(Triazolium) 염에서 1종 이상을 선택하여 사용할 수 있다.
- <39> 또한 상기 유-무기 혼성물로는 유기금속화합물을 사용할 수 있다. 유기금속 화합물 중에서 유기 실란화합물로는 유기실리콘을 함유한 화합물을 주로 사용하며, 구체적인 예로는 실릴화제, 실란 커플링제, 실란 폴리머 또는 이들의 혼합물 등이 있다.
- <40> 상기 표면 기능화 물질 중에서 유기 실란 화합물이 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유무기 메조세공체의 불포화 금속자리에 결합이 용이할 뿐만 아니라 결합 후에 안정적으로 존재하여 더욱 바람직하고, 상기 유기 실란 화합물 중에서도 알콕시기를 가지며, 다른 쪽에는 아미노기 또는 머캅토기에서 선택되는 작용기를 갖는 알킬, 알케닐, 알키닐기를 갖는 경우 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체와의 안정적인 결합을 형성함과 동시에 촉매로서의 활성이 높아 더욱 바람직하다.
- <41> 또한, 유-무기 혼성물질로서 유기금속화합물을 하기 화학식 4내지 11로 표시되는 화합물로부터 선택되어지는 1종을 선택하여 사용 될 수 있다.
- <42> [화학식 4]
- <43> Si(OR<sup>1</sup>)<sub>4-x</sub>R<sub>x</sub> (1≤x≤3)
- <44> [화학식 5]
- <45> Si(OR<sup>3</sup>)<sub>4-(y+z)</sub>R<sup>2</sup><sub>y</sub>Z<sup>2</sup><sub>z</sub> (1≤y+z≤3)
- <46> [화학식 6]
- <47> Si(OR<sup>4</sup>)<sub>4-a</sub>R<sup>5</sup><sub>a</sub>Si (1≤a≤3)
- <48> [화학식 7]
- <49> Z<sup>1</sup><sub>b</sub>(OR<sup>6</sup>)<sub>3-b</sub>Si-A-Si(OR<sup>7</sup>)<sub>3-c</sub>Z<sup>2</sup><sub>c</sub> (0≤b≤2, 0≤c≤2)
- <50> [화학식 8]
- <51> R<sup>8</sup><sub>e</sub>M<sup>1</sup>(OR<sup>9</sup>)<sub>4-e</sub> (1≤e≤3)
- <52> [화학식 9]



<54> [화학식 10]



<56> [화학식 11]



<58> (상기 식에서, A는 불포화탄화수소를 포함하거나 포함하지 않는 C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>의 알킬렌 또는 아르알킬렌기이고, Z<sup>1</sup> 내지 Z<sup>4</sup>는 독립적으로 할로젠 원소에서 선택되며, M<sup>1</sup> 및 M<sup>2</sup>은 독립적으로 전이금속, 란탄 계열 및 악티늄 계열 금속으로부터 선택된 1종 이상의 원소이며, M<sup>3</sup> 및 M<sup>4</sup>는 독립적으로 알칼리토금속 또는 알칼리 금속에서 선택되는 1종 이상의 원소이고, R과 R<sup>1</sup> 내지 R<sup>13</sup>은 독립적으로 할로젠 원소, 비닐기(-C=CH<sub>2</sub>), 아미노기(-NH<sub>2</sub>), 이미노기(-NHR<sup>14</sup>), 머캅토기(-SH), 히드록시기(-OH) 또는 카복실산기(COOH)로부터 선택되는 하나 이상으로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>1</sub>~C<sub>20</sub>의 알킬(alkyl)기, 알케닐(alkenyl)기 또는 알키닐(alkynyl)기이거나, 비닐기(-C=CH), 아미노기(-NH<sub>2</sub>), 이미노기(-NHR<sup>14</sup>), 머캅토기(-SH), 히드록시기(-OH) 또는 카복실산기(COOH)로부터 선택되며, 상기 R<sup>14</sup>는 할로젠, 아미노기, 머캅토기 또는 히드록시기로 치환되거나 치환되지 않은 C<sub>1</sub>~C<sub>10</sub>의 알킬기, 알케닐기 또는 알키닐기이다.)

<59> 유기물, 무기물, 이온성 액체 그리고 유-무기 혼성물에서 2종 이상을 선택하여 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체를 기능화 하는 경우에는 2종 이상의 물질을 혼합하여 사용할 수도 있고, 순차적으로 1종의 물질을 먼저 기능화한 후, 다른 종의 물질을 나중에 기능화 하는 방법을 사용할 수도 있다. 바람직하게는 유기물 또는 유기금속화합물과 1차 반응시킨 후, 이온성 액체 또는 무기 폴리옥소메탈레이트, 귀금속, 전이금속, 전형금속 또는 란탄족 금속과 반응와 2차 반응시켜 2종 이상의 물질로 표면 기능화 된 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조 세공체를 제조할 수 있다. 이러한 방법은 활성물질인 금속을 작용기에 2차 담지할 때 금속의 용해를 억제할 수 있는 장점이 있다.

<60> 상기 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체의 표면 기능화 전에 불포화 금속 자리에 결합된 물 또는 용매성분을 제거하는 전처리 단계를 진행하는 것이 더욱 바람직하다. 상기 전처리는 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체의 변형을 유발하지 않고 물 또는 용매성분을 제거할 수 있으면 어떠한 방법도 사용가능하며, 보다 구체적으로는 감압 하에 100℃ 이상의 온도에서 2시간 이상 가열하는 것이 좋으며, 150℃ 이상의 온도에서 4시간 이상 가열하는 것이 보다 바람직하다.

<61> 본 발명에 따른 표면 기능화 된 다공성 유-무기 세공체 또는 다공성 유-무기 메조 세공체의 제조방법의 실시 형태를 들면 (a) 다공성 유-무기혼성체 또는 이종금속이 치환된 다공성 유-무기 메조 세공체의 표면의 불포화 금속자리에 배위되어 있는 물(H<sub>2</sub>O) 또는 알코올 등의 유기용매를 제거하는 단계, (b) 유기물, 무기물, 이온성 액체 그리고 유-무기 혼성물을 용매에 용해시켜 제조한 용액에 상기 전처리된 다공성 유-무기 세공체 또는 다공성 유-무기 메조 세공체를 투입하여 환류 반응시켜 기능화 하는 단계, 및 (c) 상기 유기금속화합물이 기능화 된 다공성 유-무기 세공체 또는 다공성 유-무기 메조 세공체를 정제하는 단계를 포함할 수 있다.

<62> 또한, 휘발성이 좋은 유기물, 실란 또는 유기금속화합물을 이용하여 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체를 표면 기능화 하는 경우에는 화학 기상 증착법과 같은 방법으로 기체 상태의 실란 또는 유기금속화합물을 다공성 유-무기 혼성체 또는 메조세공체와 접촉시켜 다공성 유-무기 혼성체 또는 메조세공체의 불포화 금속 자리에 선택적으로 결합시킬 수 있다.

<63> 또한, 본 발명에 따른 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체의 제조방법은 불균일 촉매, 센서, 그 외 응용성을 부여하기 위해서 유기기, 실란, 유기 금속화합물, 이온성 액체 또는 폴리옥소메탈레이트로 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 또는 메조세공체에 귀금속, 전이금속, 전형금속, 란탄족 또는 이의 산화물에서 선택되는 1종 이상을 담지하여 고정화시킬 수 있다. 상기 귀금속으로는, Pd, Au, Pt, Ru 등의 단일 또는 복합금속이 일반적으로 사용될 수 있다. 또한 상기 전이금속으로는 Ti, Zr, V, Fe, Ni, Nb, W,

Mo, Ta, Mn 등이 바람직하게 사용될 수 있다.

<64> 상기 귀금속, 전이금속, 전형금속, 란탄족 또는 이의 산화물에서 선택되는 1종 이상을 담지하여 고정화 시키는 방법은 통상적인 방법에 의하여 이루어질 수 있으며, 귀금속, 전이금속 또는 란탄족 원소가 포함된 화합물을 용액 상에서 환원제로 환원한 후 환원 상태로 담지하거나, 화합물을 환원하지 않은 상태로 담지하는 방법을 사용할 수 있으며, 산소와 결합된 금속산화물 형태로 담지될 수 있다.

<65> 본 발명은 상기의 제조방법에 의해 제조된 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체를 제공하며, 또한 본 발명은 상기 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체를 이용한 산 또는 염기 반응용 촉매 조성물 또는 수소화, 탈수소화 또는 탄소-탄소 결합반응용 촉매 조성물, 폴리머화 반응용 촉매조성물 또는 산소, 공기 및 과산화수소를 이용한 산화반응용 촉매 조성물을 제공한다. 상기 수소화, 탈수소화 또는 탄소-탄소 결합반응용 촉매 조성물 또는 상기 산화반응용 촉매조성물은 상기 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체 중에서 1차로 유기기, 실란, 유기금속화합물, 이온성 액체 또는 폴리옥소메탈레이트에 의해 표면 기능화하고, 2차로 귀금속, 전이금속, 전형금속, 란탄족 또는 이의 금속산화물에서 선택되는 1종 이상이 담지된 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체를 사용하는 것이 적합하다.

<66> 본 발명에 따른 촉매 조성물은 상기 제조방법에 의해 제조된 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체를 함유하는 조성물로서, 상기 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체를 단독으로 사용할 수도 있고, 다른 촉매 성분과 혼합하여 사용할 수도 있으며, 기재 물질에 상기 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체를 혼합하여 제조된 것일 수도 있고, 기재 상에 상기 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체를 코팅한 것일 수도 있다.

<67> 이하, 아래의 비제한적 실시예에서 본 발명을 보다 자세하게 설명한다.

<68> <제조예 1> 다공성 유-무기 혼성체(MIL-101)의 제조

<69> 세공크기가 1nm 이상인 다공성 유-무기 혼성체 MIL-101을 제조하였다 (Science, 309, 2040, 2005). 제조방법은, 테프론 반응기에 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, HF 수용액 및 1,4-벤젠디카복실산 (BDCA)을 더한 후 증류수를 가하되 반응물의 최종의 몰비는 Cr:HF:BDCA:H<sub>2</sub>O=1:1:1:275가 되도록 하였다. 상기 혼합 반응물을 220 °C 오븐에서 8시간 유지하여 반응을 시킨 후 실온으로 냉각 후 원심 분리, 증류수를 이용한 세척, 110°C에서 건조하여 유-무기혼성체 MIL-101을 얻었다. 고체의 X-선 회절 형태는 보고된 기존 연구 결과 (Science 2005, 309, 2040)와 일치하였다. 얻어진 결정의 XRD 패턴 및 질소흡착등온선을 [도 1] (a) 및 [도 2] (a)에 각각 나타내었다.

<70> <제조예 2> 아미노가 기능화된 APS-SBA-15 및 염기 촉매반응

<71> 육방정계 실리카 메조세공체인 SBA-15는 문헌에 공지된 방법( J. Phys. Chem. 106, 255, 2002)에 의해서 제조하였다. 소성한 실리카 SBA-15는 문헌에 보고된 XRD 형태와 동일함을 확인 하였다. 실시예 1과 유사하게 아미노기가 기능화된 세공체를 제조하였으나, 기능화 대상 담지체를 다공성 유-무기 혼성체가 아닌 메조세공체 SBA-15를 사용하였다. 노베나겔(Knoevenagel condensation) 반응 결과 동일한 반응시간에서 NH<sub>2</sub>-MIL-101에 비해서 낮은 촉매반응성을 나타내었다. 이것은 상대적으로 APS-SBA-15에 비해서 NH<sub>2</sub>-MIL-101의 -NH<sub>2</sub> 그룹이 활성화되었기 때문인 것으로 설명할 수 있다.(표 1)

<72> <실시예 1> 아미노기가 기능화된 ED-MIL-101

<73> 제조예 1에서 제조된 MIL-101 1g을 불포화 금속자리에 배위 결합된 수분을 탈수시키기 위해 200°C 진공오븐에서 12시간 동안 전처리하였다. 상기 탈수된 MIL-101 1g을 에틸렌디아민(Ethylenediamine, ED) 2ml와 톨루엔 48ml 가 섞여있는 용액에 넣는다. 상기 용액을 110 °C에서 12시간 환류반응 시킨 후 종이필터를 사용하여 분리하고 110°C 오븐에서 건조시켜 불포화 금속자리에 아미노 작용기를 배위시킨 다공성 유-무기 혼성체를 제조하였다. 에틸렌디아민을 담지하기 전후의 X-선 회절 형태로부터 다공성 유-무기 혼성체의 구조에 변화가 순수한 MIL-101과 동일한 구조의 물질이 얻어짐을 알 수 있었다([도1](b)). 질소흡착결과 표면기능화 후에 흡착량이 감소함을 알 수 있었다 ([도2] (b)). 또한 에틸렌디아민이 배위되었음은 적외선 분광법을 통하여 에틸렌디아민의 아미노 그룹(-NH<sub>2</sub>) 및 에틸그룹 (-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-)을 2800~3000 cm<sup>-1</sup> 와 3200~3400 cm<sup>-1</sup> 영역에서 존재를 확인함으로써 알 수 있으며[도3], 에틸렌디아민의 배위 전후의 다공성 유-무기 혼성체의 -OH기(3550~3650cm<sup>-1</sup>영역)는 거

의 변화하지 않은 것으로부터 유무기 혼성체([도3] (a))에 에틸렌다이아민이 불포화금속자리에 선택적으로 반응한 것임을 알 수 있다. ([도3](b))

<74> <실시예 2> 트리아미노기가 기능화된 DETA-MIL-101

<75> 제조예 1에서 제조된 MIL-101을 사용하고 실시예 1에서 사용된 에틸렌다이아민 대신 디에틸렌트리아민(Diethylenetriamine)을 아미노 전구체로 사용하였다. 불포화 금속자리에 선택적 기능화 방법은 실시예 1에서와 같이 MIL-101 1g을 200 °C 진공오븐에서 12시간 동안 전처리한 후 3.8ml의 디에틸렌트리아민(DETA)이 섞여 있는 50ml의 톨루엔 용액에 넣는다. 상기 용액을 110 °C에서 12시간 환류반응 시킨 후 종이필터를 사용하여 분리하고 110°C 오븐에서 건조시켜 불포화 금속자리에 아미노 작용기를 배위시킨 다공성 유-무기 혼성체 DETA-MIL-101 를 제조하였다. 적외선 분광법을 이용하여 에틸렌기와 아미노 그룹을 (-NH<sub>2</sub>) 확인할 수 있었다.([도1](c) 및 [도2](c))

<76> <실시예 3> 티올기가 도입된 HS-MIL-101 제조

<77> 표면기능화 작용기로 1,2-다이머캡토에탄(1,2-Dimercaptoethane)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법에 의해서 유무기 나노세공체의 불포화금속자리에 기능화 하였다. 적외선 분광법을 이용하여 에틸렌기와 티올 그룹을 (-SH) 확인할 수 있었다.

<78> <실시예 4> 아미노기와 술폰기를 동시에 갖는 AMS-MIL-101 제조

<79> 제조예 1에서 제조된 MIL-101을 200 °C 진공오븐에서 12시간 동안 전처리하였다. 0.18g의 아미노메탄술폰산(Amionmethansulfonic acid, AMS)을 톨루엔 50ml에 넣었다. 전처리된 MIL-101 0.5g을 상기 용액에 넣고 질소를 흘려주면서 110 °C에서 12시간 환류 반응을 시켜 불포화 금속자리에 아미노기를 붙이고 술폰산을 기능화 시킨 AMS-MIL-101을 제조하였다. 적외선 분광법을 이용하여 3200-3400 cm<sup>-1</sup> 영역에서 아미노 그룹이 (-NH<sub>2</sub>) 존재함을 확인하였으며, 1150 cm<sup>-1</sup> 영역에서 S=O 대칭 결합을 확인 하였다.

<80> <실시예 5> 팔라듐이 담지된 Pd-DETA-MIL-101 제조

<81> 실시예 2에서 제조된 DETA-MIL-101 1g 을 150 °C에서 진공 전처리 하고, 상기 유-무기 혼성체(DETA-MIL-101)와 1 중량% Pd를 담지시키기 위해서, 0.016g의 PdCl<sub>2</sub>를 에탄올 30ml 용액에 분산시킨다. 상기 혼합물에 환원제인 NaBH<sub>4</sub> 0.9g 을 가하여 Pd이 담지된 Pd-DETA-MIL-101을 제조하였다. XRD 분석결과 강한 환원제인 NaBH<sub>4</sub>을 사용해도 결정구조가 유지됨을 확인할 수 있었다. Pd의 입자가 MIL-101 세공안에 분포함을 TEM/EDX 분석 을 통하여 확인할 수 있었다 ([도4],[도5]).

<82> <실시예 6> 금이 담지된 Au-DETA-MIL-101 제조

<83> PdCl<sub>2</sub> 대신에 HAuCl<sub>4</sub>을 사용하는 것을 제외하고는 실시예 4와 동일하게 제조하여 1 중량% Au가 담지된 Au-DETA-MIL-101을 제조하였다. XRD 분석결과 강한 환원제인 NaBH<sub>4</sub>을 사용해도 결정구조가 유지됨을 확인할 수 있었다.

<84> <실시예 7> 헤테로폴리음이온이 담지 된 PWA-NH<sub>2</sub>-MIL-101 제조

<85> 실시예 1에서 제조된 0.5g ED-MIL-101을 PWA(10ml of 0.01M H<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> · 12H<sub>2</sub>O, MWPW = 2882)에 섞고 12시간 동안 상온에서 교반하여 헤테로폴리음이온이 NH<sub>3</sub><sup>+</sup>-MIL-101 양이온과 이온결합에 의해서 담지된 PWA-NH<sub>2</sub>-MIL-101 유-무기 혼성체를 제조하였다. ICP 원소분석 결과 PWA가 50 중량 %로 담지된 것을 확인하였다.

<86> <실시예 8> 술폰산기가 기능화된 HO<sub>3</sub>S-MIL-101 제조

<87> 4-아미노벤젠사이올을(ABT) 양쪽성 작용기를 사용하는것을 제외하고 실시예 1과 동일한 방법에 의해서 유무기 나노세공체의 불포화 금속 자리에 환류 반응을 시켜 아미노기를 붙이고 술폰산을 기능화 시킨 MIL-101을 제조하였다.

<88> 적외선 분광법을 이용하여 3200-3400 cm<sup>-1</sup> 영역에서 아미노 그룹이 (-NH<sub>2</sub>) 존재함을 확인하였으며, 1150 cm<sup>-1</sup> 영역에서 S=O 대칭 결합을 확인 하였다.

<89> <실시예 9> 염기 촉매 반응

<90> 실시예 2, 실시예 3 및 제조예 2에서 얻어진 아미노실란 작용기를 포함되고 알콕시기가 배워진 다공성 유-무기 혼성체 (NH<sub>2</sub>-MIL-101)를 사용하여, 염기성 촉매반응인 벤즈알데하이드 (benzaldehyde, BZA, 10 mmol) 와 에틸 시아노아세테이트(ethyl cyanoacetate, ECA)를 반응물로 사용하여 에틸트렌스시아노신네메이트(ethyl *trans*-α-cyanocinnamate) 형성하는 노베나겔 축합(Knoevenagel condensation) 반응을 수행하였다. 반응 결과를 표 1에 도시하였다. 표 1에 도시한 것 같이, 반응결과 150 °C에서 전처리 하여 표면 기능화한 제조예 2의 APS-SBA-15에 비해서 월등한 염기촉매로서의 활성이 뛰어난을 확인할 수 있었다.

<91> [표 1] 노베나겔 축합(Knoevenagel condensation) 반응의 촉매 활성 비교

샘플	표면적 (m <sup>2</sup> /g)	Yield (%) <sup>a</sup>	TOF <sup>b</sup> (h <sup>-1</sup> )
실시예 2	2216	97.7	370.5
실시예 3	1792	97.7	211.7
제조예 2	340	73.3	32.1

<92>

<93> a. ECA의 전환율, 반응시간 16hr, 촉매 사용량 20mg

<94> b. TOF(Turnover Frequency): 생성물 몰(mole)/(촉매 몰(mole), 반응시간 20min)

<95> <실시예 10> 귀금속을 이용한 촉매 반응

<96> 실시예 5에서 얻어진 Pd이 담지된 Pd-NH<sub>2</sub>-MIL-101를 사용하여, 아이오도벤젠(iodobenzen) 과 스티렌(styrene)으로부터 트랜스스틸벤(trans-stilbene)을 형성하는 C-C 결합 형성 반응(Heck reaction)을 수행하였다. 반응결과 Pd-APS-SBA-15 에 비해서 불포화 금속자리에 귀금속인 Pd를 기능화 시킴으로 2배 이상의 높은 탄소-탄소 결합반응에 활성을 갖는 것을 확인하였다.

<97> <실시예 11> 산 촉매반응

<98> 실시예 4에서 얻어진 0.05g AMS-MIL-101를 사용하여 산촉매 반응으로 아세트산(Acetic acid, 0.03mol)와 에탄올(ethanol, 0.3mol) 반응물로부터 에틸아세테이트를 생성하는 에스테르화 반응을 수행하였다. 반응조건은 70 °C에서 내부 표준물질로 도데칸(n-dodecane, 0.015mol)을 사용하였다. 제조예 1의 MIL-101 보다 불포화 금속자리에 산성을 띠는 작용기를 기능화 시킴으로 에스테르화 반응에 3배 이상의 높은 촉매활성을 보이는 것을 확인하였다.

<99> <실시예 12> 아미노기가 기능화된 다공성 유-무기 혼성체 MIL-101 박막 제조

<100> 테프론 반응기에 Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O, HF 수용액 및 1,4-벤젠디카복실산 (BDCA)을 더한 후 증류수를 가하되 반응물의 최종의 몰비는 Cr:HF:BDCA:H<sub>2</sub>O=1:1:1:275가 되도록 하였다. 상기 용액에 알루미늄 기판을 수직으로 정렬시켜 알루미늄 기판 함유 반응물을 함유한 테프론 반응기를 마이크로파 반응기 (CEM사, Mars-5)에 장착하고 마이크로파를 조사하여 3분에 걸쳐 180 °C로 승온 시켰다. 그 후 180 °C에서 30분 유지하여 반응을 시킨 후 실온으로 냉각, 증류수를 이용한 세척, 건조하여 유-무기혼성체, MIL-101를 얻었다. 박막의 X-선 회절 형태는 220 °C에서 10시간 전기 오븐에서 합성하여 얻어진 기존 분말합성 연구 결과 (Science 2005, 309, 2040)와 잘 일치하였다. 상기 MIL-101 박막을 3-아미노프로필트리에톡시실란((3-aminopropyl)triethoxysilane, APS) 1 ml가 녹아있는 톨루엔용액 50 ml가 담지된 환류반응기 바닥에 거리를 두고 수직으로 고정시켰다. 상기 용액을 110 °C에서 12시간 환류반응을 시켜 불포화 금속자리에 에톡시 작용기를 배워시킨 다공성 유-무기 혼성체 박막을 제조하였다.

**발명의 효과**

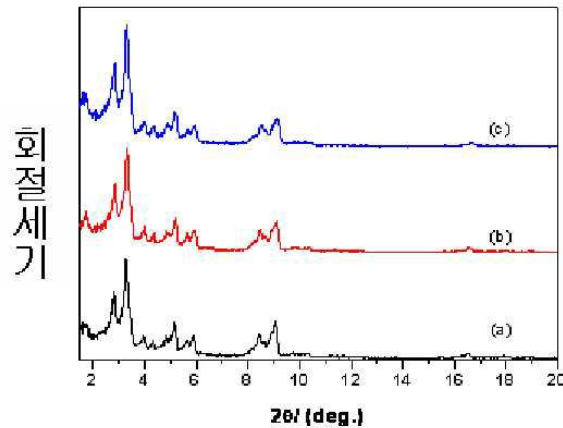
- <101> 상술한 바와 같이, 본 발명에 따라 다공성 유-무기 혼성체 및 메조세공체의 불포화 금속자리에 표면기능화를 이루어, 하이드록시 그룹이 표면에 미량 또는 전혀 존재하지 않는 혼성체의 표면을 유기, 무기, 유-무기 하이브리드 작용기로 기능화 할 수 있다는 것을 확인할 수 있었다. 상기 방법은 기존에 세공체의 표면 하이드록시 그룹에 유-무기화합물을 기능화하는 방법에 비해서 속도론적으로 매우 빠르고 선택성이 매우 뛰어난 방법임을 확인할 수 있었다.
- <102> 이러한 표면 기능화된 다공성 유무기혼성체 또는 다공성 유-무기 메조세공체는 다양한 촉매, 촉매 담체, 흡착제, 기체 저장, 이온교환 및 나노 반응기 및 나노 물질 제조에 활용될 수 있었다. 특히 표면 기능화된 다공성 유무기혼성체는 향후 전자소재, 키랄촉매, 센서, 광전 재료 및 의료용 재료로 사용될 수 있을 것이다.

**도면의 간단한 설명**

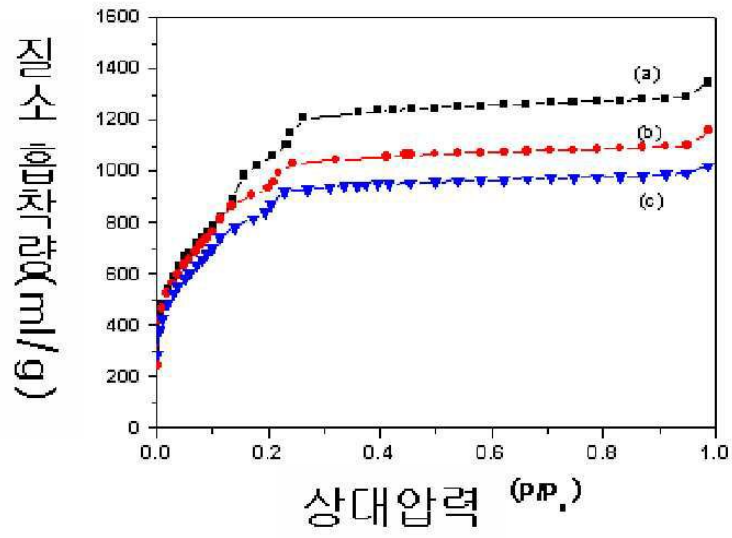
- <1> 도 1은 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체의 XRD 패턴을 나타낸 것으로 (a)는 제조예 1의 MIL-101, (b)는 실시예1의 DE-MIL-101, (c)는 실시예 2의 DETA-MIL-101의 XRD 패턴을 나타낸다.
- <2> 도 2은 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체의 질소흡착등온선을 나타낸 것으로 (a)는 제조예 1의 MIL-101, (b)는 실시예1의 DE-MIL-101, (c)는 실시예 2의 DETA-MIL-101의 질소흡착등온선을 나타낸다.
- <3> 도 3는 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체의 적외선 분광 스펙트럼을 나타낸 것으로 (a)는 제조예 1의 MIL-101, (b)는 실시예1의 ED-MIL-101의 적외선 분광스펙트럼이다.
- <4> 도 4은 실시예 5에서 제조된 표면 기능화된 다공성 유-무기 혼성체(Pd-EDTA-MIL-101)의 TEM 사진 결과이다.
- <5> 도 5는 실시예 5에서 제조된 표면 기능화 된 다공성 유-무기 혼성체(Pd-EDTA-MIL-101)의 EDX 원소분석 결과이다.

**도면**

**도면1**



도면2



도면3

