(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
B01J 20/22
C01B 13/02
B01D 53/04

(45) 공고일자 1995년03월15일
(11) 공고번호 95-0002216

(21) 출원번호	특1992-0004326	(65) 공개번호	특1992-0017713
(22) 출원일자	1992년03월17일	(43) 공개일자	1992년10월21일
(30) 우선권주장	07/672711 1991년03월19일 미국(US)		

(71) 출원인 에어 프로덕츠 앤드 케미칼스, 인코오포레이티드 윌리암 에프. 마쉬
미합중국, 펜실베이니아 18195-1501, 알렌타운, 헤밀턴 뷸레바드 7201

(72) 발명자 도라이 람프라사드
미합중국, 펜실베이니아 18104, 알렌타운, 타마라크 드라이브 332
귀도 피터 페즈
미합중국, 펜실베이니아 18103, 알렌타운, 베일비유 드라이브 3705
로날드 마틴 펄슈타인
미합중국, 펜실베이니아 18062, 마큔기, 브룩필드 드라이브 118
잉그리드 크리스틴 메이어
미합중국, 펜실베이니아 18042, 이스턴, 세컨드 플로어, 하이 스트리트 401

(74) 대리인 나영환, 도두형

심사관 : 임창수 (책자공보 제3897호)

(54) 시아노코발테이트 산소 부가물

요약

내용 없음.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

시아노코발테이트 산소 부가물

[도면의 간단한 설명]

도면은 가역성 산소 수착제로서 $Li_3[Co(CN_5)\cdot 2DMF$를 사용하는 본 발명의 방법에 대한 중량 측정 산소/질소 사이클링 데이타의 그래프.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 공기 또는 기타 산소-함유 유체 스트림으로부터 산소의 선택분리 및 회수에 관한 것이다.

기체 분리는 저온 증류, 선택 투과막의 사용 및 기체 혼합물중 한 성분을 가역적으로 그리고 선택적으로 수착할 수 있는 조성물을 이용하는 방법을 포함한 다수의 방법에 의해 수행될 수 있다. 공기의 수착(sorption)에 기초한 분리를 위하여, 오늘날의 상업적인 기술은 N_2-선택 흡착제로서 제올라이트 분자체를 그리고 O_2-선택 흡착제로서 탄소 분자체(CMS) 재료를 이용한다. 매우 고순도의 N_2 또는 O_2 보다는 고농도 질소 또는 산소의 제조를 위해 일반적으로 이용되는 이 기술은 저온 및 막 분리 방법에 대한 이들의 경쟁성을 제한하는 몇가지의 고유한 한계를 갖고 있다.

합성 제올라이트는 산소에 우선하여 질소를 가역적으로 흡착한다. 예를 들어 공기 분리를 위한 압력-진동흡착(PSA) 공정에서 사용되는 때, 제올라이트층은 층의 감압 또는 배기(evacuation)에 의해 회수되는 질소를 선택적으로 흡착한다. 이 분리 방법에 있어서의 결점은 공기중의 주성분인 질소를 흡착하기 때문에 비효율적으로 수행된다는 것이다.

선택적 산소 수착제(sorbent)의 잠재적인 이점이 오랜동안 인식되어 왔고 물질의 합성에 관한 많은 연구 노력이 있었다. 오늘날 반응 속도론적으로 산소 선택 흡착제인 탄소 분자체(CMS)가 고농도 N_2

또는 O_2의 제조를 위한 PSA 공기 분리 공정에서 사용되고 있다. 몇가지의 인자들이 생산성을 제한하므로 이 기술의 비용 효과를 제한한다. 심지어는 가장 효과적인 오늘날의 DMS 수착제 조차도 PSA 공정에서 빈약한 O_2/N_2 선택성을 갖고 있다. PSA 공정의 필수적으로 짧은 사이클 시간 및 산소 흡착 반응속도의 제한은 흡착층의 빈약한 이용을 결과한다.

미합중국 특허 제4, 478, 418호는 산소 분리 공정에서 유용한 것으로 나타내고 있는 산소 선택 수착제인 $M_X[M'(CN)_6]_y$(여기서, m은 So,Mn, Fe,Co, Ni 등이고 M'은 엄밀하게 Cr, Mn, Fe,Co임)로서 정의되는 고체상 전이 금속 헥사시아노 화합물(시아노메탈레이트)을 개시하고 있다. 헥사시아노 메탈레이트 고체는 이 구조안에서 매우 작은 공극들을 함유하는 미세다공성일 수 있다.

특정의 경우에 있어서, 특별한 구조식에 의존하여, 공극들이 분자의 치수를 갖는 경우, 그 화합물들은 특정의 유효 직경 보다 더 작은 분자만이 그 구조안에 흡착되므로 "분자체"로서 기술되었다. 미합중국 특허 제4, 477, 418호에서 제시된 실험 데이타는 다수의 열거된 헥사시아노메탈레이트가 N_2에 대한 O_2 흡착 선택성을 나타냄을 보여주고 있다. 선택성은 명백한 평형 조건일 때는 더욱 작은 정도이지만 짧은 접촉 시간에서 보여진다. 연구된 조성물 가운데서 산소 로우딩(loading), O_2/N_2 선택성비(산소 대 질소 로우딩의 비)의 시간 의존(즉, 반응 속도) 및 평형값에서와 산서흡착의 반응 과정에는 넓은 변화가 있다. 데이타는 분자체 또는 크기-선택 물리적 흡착 공정(이것은 더욱 작은 O_2 분자의 도입을 위해 더욱 바람직한 것임)과 일치하는 O_2/N_2 선택성과 산소 흡수 속도 사이의 대략적 역상관 관계를 보여준다.

비교적 제한된 수의 고체 상태 화학적 O_2-선택 수착제가 공지되어 있다. 가장 오래된 것중 하나는 다음 문헌[J. H. Hildebrand, J.Amer, Chem.Soc.,34 246(1912)]에 발표된 산화바륨/과산화물 시스템이며, 이것은 약 600℃에서의 가역성 평형 $BaO+_{1/2}O_2 \rightleftharpoons BaO_2$에 기초하여 공기의 분리를 위한 공업용 공정에서 과거에 사용된 것이다. 미합중국 특허 제3, 980, 763호는 O_2를 결합하여 산화물(O^{2-}) 이온으로 전환되는 산화 프라세오디뮴 물질을 개시하고 있다. 이 방법은 약 400℃-500℃에서 온도/압력 가역성이고 대기중의 이산화탄소에 의해 불활성화 되지 않는다는 점에서 BaO_2에 비해 유리한 것으로 나타내고 있다. 고체상 망간 포스핀 착물은 산소를 가역적으로 흡착하지만 얻어질 수 있는 가역성 사노 흡착 및 탈착 사이클의 수가 아주 제한되는 것으로 여겨진다는 것이 미합중국 특허 제4, 251, 452호에서 나타나 있다.

합성 제올라이트의 케이지(cage)내에 금속 착물의 혼입 또는 캡슐화에 의해 제조된 고체상 조성물은 가역상 산소 수착제로서 작용하는 것으로 밝혀졌다.

다음 문헌[R. S. Drago 등, J.Amer.Chem.Soc.,110, 304(1988)] 및 미합중국 특허 제4, 830, 999호는 결정형 알루미노실리케이트 제올라이트의 공극안에 이온쌍 종으로서 음이온 코발트(II) 시아나이드(시아노코발테이트(3-))착물 : $A^+_3[Co(CN)_5]^{3-}$ 또는 임의로 $A^+_2[Co(CN)_4]^{2-}$ (여기서 A^+는 Na^+, Cs^+ 등임)을 혼입하여 고체상 O_2-선택 수착제를 제조하는 것을 나타내고 있다. 물 또는 극성 유기 용매에 용해된 화합물 $A^+_3[Co(CN)_5]^{3-}$가 산소를 결합하여 조건에 의존하여 슈퍼옥소 또는 퍼옥소 착물을 생성하는 것으로 잘 알려져 있지만, O_2-결합은 항상 비가역성인 것으로 여겨진다. 참고 문헌[G.A.Kozlov 등, iTeoreticheskaya Eksperimental'naya Khimiya, 17(5) 686(1984)]. 따라서 예를들어, 진공중에 120℃에서 슈퍼옥소착물, $[NEt_4]^+_3[O_2Co(CN)_5]^{3-}$ 을 가열하면 분해 생성물(O_2, CO_2, 부텐 및 기타 탄화수소)의 혼합물만이 얻어진다.

미합중국 특허 제4, 830, 999호에서 기술된 바와 같이 제올라이트에서 동일한 단량체성 음이온 착물에 의한 O_2의 관측된 가역성 결합은 착물과 이것이 체류하는 제올라이트 공동부의 벽 사이의 여전히 특성화되지 않은 상호 작용 때문인 것으로 믿어진다. 이 상호 작용은 가역적으로 O_2-결합이 되도록 착물의 성질을 상당히 변화(조성물을 효과적으로 변화)시킨다.

제올라이트내에 산소-담체 착물의 혼입은 O_2-선택 고체 수착제를 제공하지만, 이 방법에는 중요한 단점이 있다. 고정되고 일반적으로 매우 작은 치수의 제올라이트 케이지내에 Co^{2+} 이온뿐만 아니라 수반되는 유기 리간드(예, SALEN, CN^-등)을 일반적으로 이온-교환 방법에 의해 혼입하는 동시에 O_2에 의한 용이한 접근을 위해 구조체내에서 특별한 정도의 "개방성(openness)을 유지할 필요가 있기 때문에, 활성-O_2결합 Co(II) 종의 실제적인 로우딩 수준이 때때로 아주 작아지게 된다. 따라서, 다음 문헌[S.Imamura등, Langmuir, 1, 326(1985)]에서 나타난 바와 같이, LiY 제올라이트 조성물내의 코발트 착물인[Co^{II}(BPY)(TERRY)]-LiY에 있어서, Co^{II} 활성 중심부의 농도는 제올라이트 1g당 단지 1.05×10^{-2} mmole이므로 g당 약 0.022cc O_2의 용량이 얻어진다. 제올라이트 Y 수착제어에서의 $Co(CN)_5^{3-}/Co(CN)_4^{2-}$의 경우에 있어서, 비교적 고농도의 Co^{2+}(7.1중량% 이하 또는 1.2mmole/g)가 혼입될 수 있지만, 분광분석 측정에 의하면 이러한 코발트중 1.2% 이하가 활성 O_2-결합 배열에 있다.(참고 문헌 R.J. Taylor 등, J.Amer.Chem.Soc., 111, 6610(1989)). 제올라이트에 혼입된 금속 착물 수착제의 제2 의 결점은 공기 분리 이용시에 O_2/N_2 선택성을 제한하는 N_2에 대한 이들의 비교적 높은 "배경"(background) 흡착 용량이다.

400torr 압력일 때 제올라이트 Y에서의 $Co(CN)_5^{3-}/Co(CN)_4^{2-}$ 수착제가 상기의 참고 문헌에서 제시된 데

이타에 기초하여 ~1.3의 선택성($\alpha O_2/Ar$)을 갖지만, 수착제의 산소 대 질소 선택성은 질소의 높은 가역적 흡착성 때문에 1이하, 즉 약 0.7인 것으로 계산된다.

이 기술에서의 목적은 신속한 반응성과 산소에 대한 높은 가역성 평형 용량과 질소에 대한 비교적 낮은 친화성을 갖는 용이하게 합성된 고체상 금속착물 산소 담체를 개발하는데 있었다. 추가로, 이와 같은 흡착제는 O_2 회수를 위한 사용시에 오랜 기간에 걸쳐서 이들 성질을 유지해야 한다. 본 발명 이전에, 상기의 요건들을 모두 만족시키는 흡착제를 이용하는 방법은 언급되지 않았었다.

다음 문헌[S. J. Carter 등, Inorg. Chem. 25, 2888-2894(1986)]은 $Li_3[Co(CN)_5]\cdot 3DMF$인 것으로 믿어지는 것의 합성을 기술하고 있지만, 상기 착물의 합성 반응시에 생성된 물질을 정제할 수가 없었다. 상기의 문헌은 시안화 반응에 이 착물을 사용하는 것을 개시하고 있으며, 논문에 제시된 연구에 입각하여, 상기의 화합물은 이러한 반응을 위한 발마직한 선택이 아님을 상세하게 언급하고 있다. 산소를 가역적으로 결합하기 위한 상기의 화합물 또는 어떠한 유사한 화합물에 대한 언급은 이루어 지지않고 있다. 또한 상기 문헌의 저자 Carter는 다음 논문["Synthesis, Characterization and Reaction of New Organocyanocobaltates" Brandeis University, 1988]에서 유사한 발견을 보고했다.

본 발명은 유체 스트림을 하기 일반식으로 표시된 고체상 시아노코발테이트 착물과 접촉시킴으로써 산소-함유 유체 스트림으로부터 산소를 회수하기 위한 방법에 관한 것이다:

$$A^{z+}_{x/y}[Co(CN)_n]^{x-}\cdot pS$$

상기식에서, A는 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속, 또는 12족 금속 원자이고 ; z는 1, 2 또는 3이고 ; n은 3 내지 5의 임의의 수이고 ; x는 n-2이고 ; p는 1 내지 6중의 임의의 수이고 ; S는 A^{z+},Co 또는 이둘 모두와 배위할 수 있는 리간드이다.

이 방법에 있어서, 시아노코발테이트 착물은 산소를 선택적으로 결합(즉, 수착)하여 산소-함유 유체 스트림으로부터 산소를 제거한다. 이 착물은 산소와 화학적으로 반응하여, 상기의 시아노코발테이트 착물의 독특한 산소 첨가 생성물이고 또한 하기 일반식으로 표시될 수 있는 산화된 안정한 착물을 형성함으로써 작용한다 :

$$A^{z+}_{x/y}[Co(CN)_n\cdot O_2]^{x-}\cdot pS$$

상기식에서, A, x, z, n, p 및 S는 상기와 같다.

산소를 선택적으로 결합 또는 수착하기 위한 상기의 방법은 결합된 산소의 방출을 일으켜서 착물을 재생시키고 산소를 회수하도록 가역할 수 있다. 이것은 첨가 생성물을 가열하거나 또는 첨가 생성물 위에 스위프 가스(sweep gas)를 통과시키거나 배기하는 것과 같이 첨가 생성물 위에서 O_2의 부분압을 감소시키는 어떠한 수단에 의해서 달성될 수 있다.

본 발명의 방법은 산소를 신속하게 수착하고 또한 평형일때 조차도 질소 및 기타 기체보다도 산소에 대하여 고용량 및 선택성을 갖는 고체상 물질이 이용된다는 점에서 종래의 산소 수착 방법보다 유리하다. 이것은 본 발명의 방법에서 사용된 시아노코발테이트 착물이 제올라이트 및 탄소 분자체의 경우와 마찬가지로 산소를 흡착하기 위한 물리적 성질에 주로 의지하기 보다는 산소에 대한 가역 가능한 친화력을 갖는다는 사실에 부분적으로 원인이 있다. 이러한 화학적 결합은 반응 속도에 의존하는 흡착 또는 평형 조건 근처에서의 빈약한 흡착에 관한 종래의 방법들에서 당면한 문제점들을 감소 또는배제시킨다. 본 발명의 착물을 사용하는데 있어서의 추가의 이점은 산소를 가역적으로 결합하기 위해 비-알루미나 실리케이트 환경에서 사용될 수 있다는 것이다. 즉, 이 착물은 제올라이트의 케이지에서 캡슐화될 필요가 없다.

본 발명은 산소와 화학적으로 반응하여 기체를 선택적으로 수착하므로 공기 또는 기타 유체 혼합물로부터 기체의 분리 및 회수를 가능하게 하는 고체상 착물을 사용하는 방법에 관한 것이다. 이 착물은 활성 O_2-가역 결합 종이 코발트의 음이온, 펜타시아노-, 테트라시아노- 및 더욱 낮은 시아나이드 배위수착물인 고체상 물질이다. 이 방법은 산소가 용해되어진 액체로부터 또는 기체 스트림으로부터 미량일 때 조차도 산소를 분리 및/또는 포착하기 위해 지정된 어떠한 분리 공정에서 본 발명의 방법이 사용될 수 있지만, 대표적인 온도 또는 압력 진동 흡착 공정에서와 같이 산소-함유 유체 스트림을 고체상 착물과 간단히 접촉시킴에 의해서 조작된다. 이 방법의 특별한 이용으로는 공기와 같은 산소 및 질소 함유 기체 스트림으로부터 산소의 분리 및 주로 알곤으로 이루어진 스트림으로부터 미량의 산소의 분리가 있다. 본 발명의 방법은, 산소를 가역적으로 결합하고, 가열하거나 또는 첨가 생성물 위에서 O_2 부분압을 감소시킴으로써 수착된 산소가 회수되고 수착제(착물)이 재생될 수 있게 하는 고체상 착물을 이용한다는 점에서 다른 종래의 기술보다 유리하다.

본 발명에서 사용된 산소-반응성 수착제는 코발트 중심 금속 원자 이온 근처에서 3개 이상 5개 이하의 시아나이드 리간드를 함유하며 하기 일반식으로 표시될 수 있는 코발트(II)의 시아노메탈레이트이다 :

$$A^{z+}_{x/z}[Co(CN)_n]^{x-}\cdot pS$$

상기식에서, A는 알칼리금속, 알칼리토금속, 전이금속, 또는 12족 금속 원자이고 ; z는 1, 2 또는 3이고 ; n은 3 내지 5의 임의의 수이고 ; x는 n-2이고 ; p는 1 내지 6중의 임의의 수이고 ; S는 A^{z+}, Co 또는 이 두개의 것과 배위할 수 있는 리간드이다.

상기의 일반식에 있어서, 시아나이드는 탄소를 통해 결합되는 한편 탄소원자당 시아나이드 리간드의 수는 최대 5에서 최소 3의 범위에 있다. 그 일반식은 n의 값에 의존하여 상이한 $[Co(CN)_n]^{x-}$ 단위체

를 함유할 수 있는 착물 고체상 구조의 전체 조성을 나타내므로, 상기의 일반식에서 n은 분수일 수 있다. A^{z+}는 알칼리(1족), 알칼리토금속(2족), 전이금속(3-11족), 또는 12족 금속 양이온이다. 이 족의 명명법은 Cotton and Wilkinson의 "Advanced Inorganic Chemistry" 5판 Wiley-Interscience에 나열된 원소 주기율표에서와 같다. 알칼리 금속 또는 토금속 양이온 중에서, 리튬 및 마그네슘과 같은 더욱 작고 높은 전하 밀도 양이온이 바람직하다. 전이 금속 중에서, Fe^{2+},Fe^{3+},및 Cu^{2+}가 바람직하다. 12족 계열 중에서, Zn^{2+} 및 Cd^{2+}가 바람직하다. 끝으로, 또한$A^{z+}_{x/z}$는 두개 또는 세개의 상이한 양이온을 구성할 수도 있으며, 이때 z는 각각 1 내지 3의 범위이고, 양이온의 수 및 전체 전하는 일반식에 대한 전체 전기적 중성이 유지되도록 선택된다.

상기 일반식에서 코발트 중심 금속 이온은 이가 상태이므로 x=n-2이다. 그러나, 상기 일반식으로 표시된 전체의 조성물은 상이한 값의 n을 갖는 $[Co(CN)_n]^{x-}$ 단위체를 함유하는 가능성이 있으므로, 일반식에서 n 및 x는 분수일 수 있다.

일반식에 있어서, S는 전체수 p의 리간드 또는 몇개의 상이한 리간드를 나타내며, 이때 상기의 p는 상기의 일반식으로 표시된 하나 이상의 구조체가 전체 착물을 형성하도록 결합될 수 있기 때문에 분수를 포함하여 0보다 크고 6이하인 임의의 수일 수 있다. 바람직한 구체예에 있어서, p는 2 내지 3이다. 이들 리간드(S)는 A^{z+} 이온에 또는 코발트 이온(n〈5인 경우에만)에, 또는 상기 두개의 이온에 배위할 수 있다.

리간드가 A^{z+} 이온에 결합되는 때 S의 대표적인 예로는 : N, N-디알킬 포름아미드(바람직하게 DMF), N, N-디알킬아미드 및 알킬 락탐(바람직하게 N, N-디메틸아세트아미드, N-메틸-2-피롤리디논 및 N-메틸 피페리돈), N-알킬 아미드 예컨대 N-메틸 숙신이미드, 암모니아 및 잠재적인 킬레이트화 3차 아민 예컨대 N, N, N', N'-테트라메틸 에틸렌디아민 및 헥사메틸렌테트라민, 또한 유기 탄산염, 황-산소, 및 인-산소 화합물이 있다.

리간드가 코발트 원자에 결합되는 때 S의 대표적인 예로는 N-헤테로사이클 예컨대 피리딘, 알킬 또는 퍼플루오로알킬 링-치환된 피리딘, N-메틸이미다졸 및 1, 2 ; 1, 3 및 1,4-디아진 ; 비피리딜 및 알킬 또는 퍼플루오로알킬 링-치환된 디피리딜 ; 유기 니트릴 예컨대 디시아노겐, N≡C-C≡N, 아세토니트릴, 벤조니트릴, t-부틸니트릴, 및 디시클로알칸 : $N\equiv C(CH_2)_n C\equiv N$(상기식중, n=1 내지 4) ; 디시안아미드 음이온과 같은 시안아미드, N≡C-N≡N ; 디시아노메탄(음이온), $N\equiv C-CH_2-C\equiv N$; 및 할라이드 및 유사할라이드 이온, 예컨대 Cl^-, F^-, SCN^- 및 NCS^- 가 있다.

적절하다면, 상기의 리간드는 산화에 대한 더욱 큰 안정성을 위하여 할로겐화, 특히 플루오르화될 수 있으며, 추가로 상기의 리간드는 상기의 것들중 어떤 것의 중합체성 유사체일 수 있다. 착물에 결합된 일부의 리간드(S)가 존재할 필요가 있지만, 상기의 화합물들중 어떤 것에 대응하는 추가의 분자들은 비결합된 용매화물 분자로서 존재할 수 있다.

일반적으로 이 조성물들은 일반식에서의 리간드(S)에 보통 대응하는 극성 분자중에서 1 Co^{2+} : nCN^-의 몰비로서 코발트(II) 할라이드 또는 유사 할라이드를 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속 시아나이드 염과 반응시킴으로써 제조된다. 이렇게 형성된 고체는 그 자체로 O_2에 대하여 반응성일 수 있거나, 또는 리간드 S의 일부분이 배제되도록 적당히 가열하거나 또는 진공을 뽑아내거나 또는 용매 치환에 의해 리간드를 변경시킴으로써 O_2의 가역성 결합을 위해 활성화될 수 있다. 이가 또는 3가(z=2, 3) 이온을 함유하는 조성물은 Co(II) 할라이드를 상기 이온의 시아나이드 화합물로서 직접 환원시키거나 또는 $[Co(CN)_n]^{x-}$종을 함유하는 용액을 A^{z+} 양이온의 적당한 소오스로서 복분해시킴으로써 제조될 수 있다.

본 발명의 방법에 있어서, 상기의 조성물은, 수착된 산소가 코발트(II)에 부착되어 고체상 시아노메탈레이트 착물의 산소 첨가 생성물을 형성하는, 산소에 대한 화학적 수착제로서 작용한다. 개개의 착물의 산소첨가 생성물을 혀엉하기 위한 상기의 착물과 산소의 화학적 결합은 착물의 UV/가시 스펙트럼의 변화, 가체상(또는 물리적으로 흡착된) 산소가 없는 것에 비해 상당히 더 낮은 O-O 신축 주파수(νO-O)의 출현의 변화, 그리고 CN진동에서의 청색 이동에 의해 달성된다. 이러한 분석 기술은 종래의 헥사시아노메탈레이트와는 다르게 본 발명에서 사용된 조성물이 산소를 화학적으로 그리고 가역적으로 결합한다는 것을 측정하기 위해 사용되었다. 이론에 구속됨이 없이, 산소를 가역적으로 결합하기 위해 본 발명의 방법에서 사용된 착물의 능력은 시아나이드 리간드의 질소와 상호작용하여 Co^{II}-CN-A^{z+}-NC-Co^{II} 결합을 형성할 수 있는 카운터-양이온 A^{z+}의 사용을 통해 코발트 상에서 전자 밀도를 감소시킴으로써 가능하게 되는 것으로 믿어진다. 이 효과는 양이온 A^{z+}에 결합함으로써 -CN-A^{z+} 상호 작용을 약하게 할 수 있는 배위 리간드 S의 사용에 의해 완화된다. 따라서 코발트상의 전자 밀도를 조절함으로써 $[Co^{II}(CN)_n]^{3-}$ 단위체상에 O_2의 결합이 가역성이 될 뿐만 아니라 산소에 대한 그 친환성(O_2에 대한 평형 결합 상수)가 변화될 수 있는 것으로 예상된다.

금속 착물 O_2-선택 수착 조성물은 산소 또는 질소 또는 양쪽 모두를 회수하기 위하여 공기 분리를 위한 압력 진동 흡착(PSA) 및 온도 진동 흡착(TSA) 공정에 사용하기에 특히 적당하다.

압력 진동 방법에 있어서, 주위 온도 및 1 내지 약 10atm의 압력에서의 공기(바람직하게 건조됨)는 상기의 시아노코발테이트 고체 흡착제로서 채워져 있는 고정층을 함유하는 컬럼을 통과한다. 산소는 패키드층(packed bed)에 의해 선택적으로 흡착되어 거의 순수한 질소 유물물이 얻어진다. 흡착제는 1g당 2.3mmole와 같이 많은 양의 O_2를 흡착할 수 있다. 이 흡착 단계의 종료시에 층내의 결과되는 산화된 고체는 재생된다. 이것은 흡착층위의 분위기의 압력을 약 주위 조건까지 저하시키거나 또는

0.1atm과 같이 낮은 압력까지 부분적으로 배기시킴으로써 달수행될 수 있다. 선택적으로, 탈착은 층을 가압시킨 후 생성 질소중의 일부로서 층을 퍼어즈함으로써 달성될 수 있다. 여기에 기술된 PSA 방법은 공기로부터 산소 또는 질소의 대규모 제조를 위해서 뿐만 아니라 시아노코발테이트 흡착제에 대하여 불활성인 질소, 아르곤 및 기타 가스로부터 낮은 잔류 수준의 산소의 제거를 위해서도 사용될 수 있다.

온도-진동 방법에 있어서, 약 1 내지 10atm에서 산소-함유 기체 혼합물, 바람직하게 건조 혼합물은 흡착 컬럼을 통과하여, 상기와 같이 산소의 선택적 흡착을 결과한다. 그렇지만 이 경우에 있어서 흡착제의 재생은 가열에 의해서 달성된다. 또한, O_2의 탈착은 0.1 내지 0.3atm까지 감압, 부분적 소개에 의해 흡착제 위의 대기중의 O_2의 유효 부분압을 감소시킴으로써, 또는 층을 불활성 기체 생성물 중 일부의 예비 가열된 스트림으로서 청소함으로써 도움을 받을 수 있다. 본질적으로 이것은 결합된 PSA/TSA 방법이다. 평형O_2 선택 수착제를 사용하지 않긴 하지만 PSA 및 TSA 방법의 특별한 예가 당해 기술분야에 잘 알려져 있다.

모든 이러한 방법들에 있어서 시아노코발테이트 착물은 고체 상태이고 분말, 단일 결정체, 펠릿, 슬러리, 또는 특별한 사용을 위한 어떠한 다른 적당한 형태와 같은 여러가지의 형태로서 사용될 수 있다.

이 방법동안에 형성된 시아노메칼레이트 착물의 얻어지는 산소 첨가 생성물은 하기 일반식으로 표시될 수 있는 독특한 구조이다.

$$A^{z+}_{x/z}[Co(CN)_n \cdot O_2]^{x-} \cdot pS$$

상기식에서, A, x, z, n, p 및 S는 대응하는 시아노코발테이트 착물에 대하여 위에서 기술한 바와 같다. 상기의 일반식이 상기의 착물과 회합한 하나의 산소 분자를 보여주고 있지만, 일부의 경우에 있어서, 전체 조성물이 몇몇의 이와 같은 단위체에 결합된 단일 산소 분자와 함께 하나 이상의 상기의 구조적 단위체를 함유할 수 있으므로, 상기의 착물 부분에 하나 이하의 산소 분자가 있을 수도 있다.

하기의 실시예들은 본 발명을 더욱 더 예시하기 위해서 제시된 것으로써 제한을 의미하지는 않는다.

[실험]

하기의 실시예들에 있어서 모든 화학적 합성 및 산소 수착제 취급 조작은 별도의 언급이 없는 한, 표준 Schlenk 라인, 고진공라인, 또는 불활성 분위기 건조 박스 기법을 사용하여 질소 또는 아르곤의 분위기하에서 수행하였다. 반응 용매는 조심스럽게 건조되었고 CaH_2 (N, N-디메틸포름아미드, (DMF))로부터, 또는 소듐 벤조페논 케틸(디에틸-에테르)로부터의 증류에 의해 정제되었다.

N_2 또는 O_2 분위기에서의 측정을 수행하기 위해 구비된 Perkin Elmer TG52 및 DuPont 2950 기구를 사용하여 열무게법 (TGA) 분석실험이 수행되었다. Nicolet 510 또는 Perkin-Elmer 6000 시리즈 FTIR 분광계를 사용하여 적외선 스펙트럼을 얻었으며, 보고된 진동 주파수는 $\pm 2cm^{-1}$ 내에서 정확한 것으로 여겨진다.

[실시예 1]

$Li_3[Co(CN)_5] \cdot p$DMF(여기서 p는 5, 4 및 3, 5임)의 제조

무수 염화코발트(1.25g, 9.6mmole)(Aldrich)를 가온하면서 30ml의 DMF에 녹였다. 이 용액을 탈기시킨 후 스테인레스스틸 캐뉼라를 통해, DMF중의 150ml의 0.5M(50mmole) LiCN(Aldrich 0.5M 용액, 접수된 대로 사용함)을 함유하는 또 다른 플라스크에 옮겼다. 결과의 녹색 용액을 10℃까지 냉각하고 이 온도에서 밤새 유지했다. 플라스크의 바닥부에서 녹색 결정체를 형성했다. 상청액을 캐뉼라 트랜스퍼를 통해 제거하고 버렸다. 나머지 녹색 결정체를 2×30ml 부분의 디에틸에테르로서 신속히 세정한 후 실온에서 몇시간 동안 진공(ca 10^{-3} torr) 건조시켰다. 암 녹색 청크(chunk)가 산재된 담녹색 고체를 얻었다. 생성물(1A로 표지된 화합물)의 수득량=2.63g. 이 화합물의 한가지 제제의 원소 분석은 일반식 $Li_3[Co(CN)_5] \cdot 5$DMF(1A)와 가장 일치했다.

$C_{20}H_{35}N_{10}Li_3O_5Co$에 대한

계산값(%) : C ; 41.74, H ; 6. 08, N ; 24. 35, Li ; 3. 62, Co ; 10. 24

실측값(%) : C ; 41. 46, H ; 5. 98, N ; 23. 58, Li ; 3. 72, Co ; 10. 17

적외선 : (누졸 멀) 시아나이드 영역, $2104cm^{-1}$(S), $2125cm^{-1}$(m)

X-선 구조 측정을 위하여, DMF중의 0.125M 염화코발트 용액을 DMF중의 0.25M의 LiCN용액에 매우 느리게 부가하여 1 : 5.2의 최종의 전체 Co^{2+}/CN^- 몰비까지 상기의 혼합물의 단일 결정체를 성장시켰다. 이 결정체를 여과하고 N_2 분위기하에 수거했다. N_2하에 -120℃에서의 결정체에 대한 X-선 회절데이타를 수집했다. X-선 결정체 구조는 물질의 조성이 $Li_3[Co(CN)_5] \cdot 4$DMF(화합물 1)임을 명백하게 나타냈다. 본 발명의 발명자들은 처음의 생성물 즉 상기의 화합물 1A는 DMF의 여분의 분자를 구성하는 빈약하게 흡착된 용매로서 여전히 젖어 있는 것으로 판단한다.

상기의 합성의 약간의 변화에 있어서, 1 : 5.2몰비의 $CoCl_2$ 및 LiCN을 실온에서 DMF 용액중에서 반응시켜 밝은 녹색 분말의 침전을 얻었다. 이것을 매우 많은 양의 에테르로 여과하고 25℃에서 2일간 진공중에서 펌핑하여 건조시켰다. 밝은 녹색 분말 생성물을 원소 분석하여 이것이 일반식

$Li_3[Co(CN)_5]\cdot 3.5DMF$(화합물 2)에 해당하는 것임을 알았다.

$C_{15.5}H_{24.5}N_{8.5}O_{3.5}CoLi_3$에 대한

계산값(%) : Co ; 12.65, Li ; 4.47

실측값(%) : Co ; 12.8, 12.9, Li ; 4.61, 4.63

[실시예 2]

$Li_3[Co(CN)_5]\cdot 3.5DMF$(화합물 2)와 산소와의 반응을 통해 $Li_3[CO(CN)_5\cdot OO_2]\cdot 3.5DMF$를 형성하는 성질

N_2하에서 화합물 2의 샘플(54.50mg)을 DuPont 2950 열무게 분석 장치의 칭량 팬에 옮겼다. O_2를 도입하면서 10분에 걸쳐서 0.877wt%(0.27mmole O_2/g)의 매우 느린 흡수를 관측했다. 25분간 N_2로 플러싱할 때 0.486wt%(0.15mmole O_2/g)의 느린 O_2 탈착이 관측되었다.

[실시예 3]

1A의 열리분해 및 $Li_3[Co(CN)_5]\cdot$~2DMF(화합물 3)의 제조

화합물 1A(즉, 여분의 1몰의 DMF를 갖는 화합물 1, $Li_3[Co(CN)_5]\cdot 5DMF$로 분석됨)를 공기에 대한 최소 노출과 함께 Perkin Elmer TGA의 팬에 적재했다. N_2(100cc/min)의 퍼어즈하에서 5℃/min의 속도로 160℃까지 가열한 후 이 온도에서 20분간 유지했다. ~100℃에서 1/5의 느슨하게 흡착된 DMF의 손실에 대응하는 12.4%의 손실이 관측되었다. 130℃와 160℃ 사이에서 약2(더욱 타이트하게 유지됨)의 DMF 분자의 제거에 해당하는 그밖의 24.81% 손실이 관측되었다. 이것은 조성물 $Li_3[Co(CN)_5]\cdot$~2DMF $Li_3[Co(CN)_5]\cdot 3.5DMF$(2)에 더욱 가깝고 160℃까지 가열할 때 ~2DMF 분자의 제거에 해당하는 130℃ 내지 160℃ 사이의 31% 중량 손실을 일으켜서 상기의 화합물 3과 동일한 조성의 물질(화합물 3A)가 얻어진다. 이 경우에 있어서 "1/5"의 빈약하게 흡착된 DMF 분자 때문에 ~100℃에서 초기 중량 손실이 나타나지 않는다. 양자의 경우에 있어서, 160℃에서 얻은 물질의 최종 조성은 $Li_3[Co(CN)_5]\cdot$~2DMF(화합물 3 및 3A)였다. 이 조성물을 원소 분석으로 확인했다.

$Li_3[Co(CN)_5]\cdot 1.8DMF$에 대한

계산값(%) : C ; 36. 56, H ; 3. 69, N; 27. 89, Li ; 6. 40, Co ; 17. 26

실측값(%) : C ; 36. 19, H ; 3. 36, N ; 27. 43, Li ; 6. 19

시아나이드 영역에서 화합물 3 및 3A의 적외선 스펙트럼은 화합물 1의 하나의 강한 IR 흡수가 세개로 분할됨을 보여주고 또한 2087.5, 2102.3 및 2117.1cm^{-1}에서 진한 띠를 보여주므로 이것이 화합물 1과 차이가 있음을 보여준다. 화합물 3 및 3A는 이들의 조성, 구조 및 O_2 반응성에서는 동일하지만 1atm의 Hg 침입에 의해 측정했을 때 각각 0.472g/cc 및 0.619g/cc의 상이한 체적 밀도를 가졌다.

[실시예 4]

$Li_3[Co(CN)_5]\cdot$~2DMF(3)의 가역성 산소 결합 성질 및 $Li_3[Co(CN)_5\cdot O_2]\cdot 2DMF$(3)의 제조

화합물 3을 실시예 3에서 기술된 바와 같이 제조했다. 30℃에서 TGA 발렌스팬(balance pan)에 함유된 화합물 3의 샘플을 산소와 접촉시켰을 때 그 샘플은 5분 이내에 산소의 중량(1.5mmole/g)만큼 ca 5.0%를 흡착함에 따라 담녹색에서 적색으로 변했다. 샘플 위에서 산소가 N_2의 흐름으로 대체되는 때 그 샘플은 15분 이내에 1.2mmole/g의 O_2를 탈착했다. 또한, 공기 및 습기로부터 샘플을 보호하기 위해 N_2-함유 글로브 백에 동봉된 TGA 기구상에 적재된 화합물 3의 샘플에 관한 실험도 수행했다. O_2의 가역성 흡수는 ~2.3mmole/g까지 극적으로 증가했고 사이클링 동안에 샘플의 안정성 또한 증가하는 것으로 밝혀졌다. O_2/N_2 사이클링의 예는 첨부도면의 그래프에서 도시되며, 여기서 착물은 O_2와의 접촉시에 중량이 증가하고 O_2가 N_2로 대체되는 때에는 중량이 감소한다. 매우 건조한 질소 스트림을 이용하는 TGA 기구에서는 산소/질소 사이클링 실험은 O_2 (10분) 및 N_2 (25분)하에서 40사이클에 걸쳐서 활성도의 약간의 손실만을 보여준다.

이 실시예는 상기의 O_2-선택 수착제(화합물 3)가 매우 건조한 공기와 함께 사용되는 것이 바람직하지만, 본 발명에서 사용된 다른 착물들은 공기가 수분을 함유하는 조건하에서 사용하기에 적당함을 입증한다.

하기는 주의 공기에 대한 최소의 노출과 함께 Perkin Elmer T6A의 팬상에 적재(전구체 1A로서)되어진 화합물 3의 샘플에 대한 O_2/N_2 사이클링 데이타(5분 O_2/10분 N_2사이클)이다.

[표 1]

사이클 수	0	106	366	566	774	986
O_2흡수(mmole/g)	1.25	1.11	0.99	0.93	0.88	0.86

986 사이클후 샘플을 N_2로서 방새 플러싱한 후 1.06mmole O_2/g의 O_2가 흡수되었음을 알았다. 이 데이타는 O_2-수착 착물이 예외적인 안정성을 갖고 있으며 거의 1000산화/탈산화 사이클후에 조차도 높은 O_2용량을 갖음을 보여준다.

$Li_3[Co(CN)_5]\cdot$~2DMF(화합물 3)에 대한 O_2 결합 방식을 설명하기 위해 라만 및 적외선 진동 분공분석법이 사용되었다. $^{16}O_2$ 에 노출되는때 이 화합물의 샘플은 $^{18}O_2$에 대한 노출시에 1068cm^{-1}으로 이동하는 1131cm^{-1}에서 라만띠를 나타냈다. 유사한 결과가 적외선에서도 나타났다. 따라서 1131cm^{-1}진동주파수는 산소가 말단 결합된 "슈퍼옥소"형태인 $Li_3[Co(CN)_5]\cdot$~2DMF착물에 대한 ν_{O-O} 신축 방식에 해당한다. 화합물 3의 CN띠는 착물의 산화시에 ~40cm^{-1}에 의해 청색 이동 (더욱 높은 에너지까지 이동함)했다.

[실시예 5]

$Li_3[Co(CN)_5]\cdot$~pDMF(여기서는 p는 ~3.2 및 1.3임)의 합성 및 산소 반응성

$Li_3[Co(CN)_5]\cdot$~5DMF(1A)의 샘플을 5℃/min의 속도에서 155℃까지 가열하고, N_2의 흐름하에서 모두 즉시 냉각했다. $Li_3[Co(CN)_5]\cdot$~3.2DMF의 결과의 조성에 해당하는 24%의 전체 중량 손실을 관측했다. O_2를 도입할때, N_2로서 플러싱함으로써 가역될 수 있는 5분 이내의 3.08중량% (0.93mmole O_2/g)의 흡수가 관측되었다. 이러한 흡수량은 동일 기간내에 $Li_3[Co(CN)_5]\cdot$~2DMF에 대한 흡수량(1.5mmole O_2/g)보다 낮지만 여전히 실제적인 것이다.

또다른 실험에 있어서 $Li_3[Co(CN)_5]\cdot$~5DMF(1A)의 샘플을 10℃/min의 속도로 N_2 하에 200℃까지 가열한 후 냉각했다. 조성 $Li[Co(CN)_5]\cdot$~1.3DMF를 갖는 물질에 해당하는 46.9%의 중량 손실이 관측되었다. O_2를 도입하여 1시간에 걸쳐서 ~4중량%(1.26mmole O_2/g)의 O_2를 흡수시켰다. N_2하에 1시간에 걸쳐서 ~1.64% 탈착했다.

[실시예 5A(비교)]

$Li_3[Co(CN)_5]\cdot$~pDMF(여기서 p=0)의 합성 및 산소 반응성

N_2하에 250℃까지 샘플 1A를 더욱 더 가열하면서 상기의 실시예 5의 과정을 수행했다. 모든 DMF리간드의 손실에 해당하는 61.55%의 중량 손실이 있었다. 이 결과의 물질을 시험하였으며 이것은 산소에 노출되는때 중량 증가를 나타내지 않는다. 이것은 본 발명의 방법에서 사용된 리간드의 존재의 중요성을 명백히 입증한다.

[실시예 6]

$Li_3[Co(CN)_5]\cdot$4NMP(여기서 NMP=N-메틸-2-피롤리디논)의 합성 및 온도-가역성 산소흡착성질

무수 염화 코발트(0.28g, 2.16mmole)를 30ml의 건조 NMP에 녹였다. 분리된 용기에서, Alfa로부터 입수된 대로 사용되는 고체 $LiCN\cdot_X THF$ 부가물(2g, 14.17mmole, x=1.5에 기초하여 계산된 LiCN몰, 제조자에 의해 제시된 명세서)를 가온하면서 40ml NMP 곡에서 교반했다. 비용해된 고체(불순물로 간주됨)를 여과에 의해 제거했다. NMP 중의 염화 코발트 용액을 여과물에 부가하여 녹색 용액을 얻었다. 여기에 디에틸에테르(~10ml)를 부가하고 이 용액을 2시간 동안 방치했다. 형성된 황녹색 결정체를 여과하고, 에테르로 씻고 8시간 동안 진공 건조시켰다. 수득량(1.02g, 1.68mmole의 $Li_3[Co(CN)_5]\cdot$4NMP)

원소분석 : $Li_3[Co(CN)_5]\cdot$4NMP(3)에 대한

계산값(%) : C ; 49.48, H : 5.93, N ; 20.78

실측치(%) : C ; 48.90, H : 5.84, N ; 19.77

적외선 : 누졸 멀, 시아나이드 띠 2102cm^{-1}(s)

$Li_3[Co(CN)_5]\cdot$4NMP(52.18mg)을 공기에 대한 노출없이 TGA의 팬상에 적재했다. 샘플을 165℃까지 가열하고 10분간 유지시켜서 24.26%의 중량 소실을 관측했다. 30℃에서 25분간 O_2를 도입하여 0.946%(0.295mmole O_2/g)의 중량 흡수를 얻었다. N_2 하에 45분간 120℃까지 가열하여 흡착 산소를 제거했다. 이 방법에 있어서 용매(NMP)의 약간의 손실이 관측되었다. "온도 진동"사이클링 과정 : 30℃에서 O_2의 흡착, N_2하에 O_2의 탈착을 8회 반복하고 ; 그 데이타는 아래에 요약된다.

[표 2]

사이클 번호	1	2	3	4	5	6	7	8
O_2흡수(mmoles/g)	0.295	0.223	0.203	-	-	0.174	-	0.143

[실시예 7]

$Li_3[Co(CN)_5]\cdot\sim3.5$DMAC(여기서 DMAC=N,N-디메틸아세트아미드)의 합성

무수 염화코발트(0.25g, 1.92mmole)를 ~15ml의 DMAC(Aldrich)에 용해시켰다. 또 다른 용기에서, 고체 LiCN·1.5THF(1.38g, 9.79mmole)(이 시약에 대해서는 실시예 6을 참조함)를 가온하면서 70ml의 DMAC에 용해시켰다.

미용해된 고체(불순물로 간조됨)를 여과에 의해 제거했다. 염화코발트 용액을 강한 교반과 함께 LiCN-함유 여과물에 부가하여 녹색 용액을 얻었다. 한 시간후 녹색 침전물이 나타났다. 이것을 여과하고, 2×40ml의 건조 디에틸에테르로 씻고, 진공 건조시켜서 황녹색 분말 생성물(1.05g, 1.97mmole의 화합물 4)를 얻었다.

원소분석 : $Li_3[Co(CN)_5]\cdot3.5$DMAC에 대한

계산값(%) : C ; 44.3, H ; 6.12, N ; 23.12, Co ; 11.45, Li ; 4.04

실측값(%) : C ; 43.27, H ; 6.21, N ; 20.90, Co ; 11.02, Li ; 3.04

적외선 : 누졸 멀, 2099cm^{-1}에서 시아나이드 띠.

[실시예 8]

$Li_3[Co(CN)_5]\cdot3.5$DMAC 및 이것의 열리분해 생성물과 산소의 반응성

상기의 실시예 7에서 합성된 $Li_3[Co(CN)_5]\cdot3.5$DMAC의 샘플을 공기에 대한 노출없이 DuPont 2950 TGA 분석기상에 적재했다. O_2의 도입시에 2.64%(0.82mmoles O_2/g)의 중량 증가가 1/2시간에 걸쳐서 관측되었다. O_2는 ~8시간에 걸쳐 H_2로서 플러싱함으로써 탈착될 수 있다. 30℃에서 O_2을 재도입하여 유사한 시간에 걸쳐서 기체의 동일한 흡착을 얻었다.

상기의 실시예 7에서 합성된 $Li_3[Co(CN)_5]\cdot\sim3.5$DMAC를 공기에 대한 최소 노출과 함께 Perkin Elmer TGA상에 적재했다. 2℃/분의 속도로 110℃까지 가열하고 냉각할때 13.36%의 중량 손실이 관측되었다[~0.8DMAC]. 30℃에서 O_2를 도입했을때 황녹색 샘플이 오렌지색으로 변했고 1.44% (0.45mmole/g)의 중량 증가가 15분에 걸쳐 관측되었다. 90℃까지 가열했을때 오렌지색 샘플이 다시 황녹색으로 변했고 2.8%의 중량 손실이 관측되었다. 따라서, O_2탈착외에도, 또한 가열하면 일부의 용매가 제거된다. 제 2 사이클에서 O_2의 재도입은 20분에 걸쳐서 1.2% (0.37mmole/g)의 중량 증가를 나타냈다. 공기에 대한 샘플의 어떠한 노출도 없이 DuPont TGA상에서 수행된 동일한 실험은 유사한 기간에 걸쳐서 약 2개의 흡수량을 결과했으며, 이는 대기중 습기에 대한 샘플의 고민감성을 입증한다. 또한 이러한 착물의 O_2첨가 생성물은 $Li_3[Co(CN)_5\cdot O_2]\cdot\sim_x$DMAC에서 결합된 O_2 분자의 진동 주파수에 해당하는, 적외선에서의 1130cm^{-1}에서 새로운 흡수띠의 성장을 보여준다.

[실시예 9]

$Li_3[Co(CN)_5]\cdot\sim1.42$DMF·0.48DMAC의 합성 및 가역적 O_2흡착성

~25ml의 N, N-디메틸아세트아미드에 용해된 무수 염화 코발트(0.24g, 1.92mmole)를 DMF중의 ~21ml의 0.5M LiCN(Aldrich)에 부가했다. 이 황색 용액을 밤새 방치하여 매우 미세 분말상태의 녹색 생성물을 얻었다.

이것을 여과하고, 2×20ml의 에테르로 씻고 실온에서 밤새 진공 건조시켰다. 약간의 샘플을 TGA 분석 기상에 적재하고 100cc/min N_2 하에서 5℃/min의 속도로 160℃까지 가열하고 20분 동안 160℃의 온도를 유지했다. 31.2%의 전체 중량 손실이 관측되었다. 동일한 방식으로 제조되고 열분해된 더욱 큰(ca lg) 샘플에 관한 원소분석은 일반식 $Li_3[Co(CN)_5]\cdot1.42$DMF·0.48DMAC와 일치했다.

계산치(%) : C ; 37.76, H ; 6.01, N ; 27.19, Li ; 5.85, Co ; 16.58

실측값(%) : C ; 37.59, H ; 6.02, N ; 27.09, Li ; 5.81, Co ; 16.51

위에서 기술한 바와 같이 TGA 분석기에서 직접 제조한 $Li_3[Co(CN)_5]\cdot\sim1.42$DMF·0.48DMAC의 샘플을 O_2와의 반응성에 대하여 중량 분석적으로 연구했다. 25℃에서 O_2의 도입시에 1.5mmole O_2/g의 흡착에 해당하는 중량 증가가 5분 이내에 관측되었다. 이러한 O_2를 20분 동안에 N_2로서 플러싱하여 탈락시켰다.

샘플에 관한 체적 O_2 흡착 측정값은 $Li_3[Co(CN)_5]\cdot2$DMF에 대한 ~55cc o_2(2.45mmole O_2/g)과 비교하여

1atm의 O_2에서 ~40cc O_2/g (1.78mmole O_2/g)의 전체 흡수를 나타냈다.

[실시예 10]

$Mg_{1.5}[Co(CN)_5]\cdot\sim3DMF$의 제조

무수 염화 코발트(DMF중에서 0.1M)를 5당량의 $Et_4N^+CN^-$ (Fluka)(DMF 중에서 0.1M)과 반응시켜서 트리스(테트라에틸암모늄) 펜타시이노코발테이트, $(Et_4N)_3Co(CN)_5$ 를 다음 문헌[Baizer 등, Inorg, Chem., 11, 2160(1972)]의 방법에 따라 제조했다. 이 생성물을 에테르의 부가에 의해 침전시켰다. 이 생성물의 2065cm^{-1}(s)의 신축 주파수를 이 생성물에 대하여 Baizer 등이 보고한 2080cm^{-1}과 대조한다. 다음 문헌[S.J.Garter 등, Inorg. Chem. 25 2588(1986)]은 본 발명과 유사한 CN을 보고했고 본 발명자들은 이것이 정확한 것으로 믿는다.

제조된 $(Et_4N)_3Co(CN)_5$ (0.997g, 1.7mmole)를 ~40ml의 DMF속에서 5분간 교반했다. 별개의 용기에서, 마그네슘 트리폴레이트, $Mg(CF_3SO_3)_2$ (0.829g, 2.57mmole)(Aldrich)를 가온하면서 ~40ml의 DMF에 용해시켰다.

이 용액을 실온까지 냉각한 후 DMF중의 $(Et_4N)_3Co(CN)_5$ 에 즉시 부가하고, 이 혼합물을 한번 저어준 후 중간 다공성 프리트(frit)를 통해 여과했다. 아주 과량의 에테르(~250ml)를 황녹색 여과물에 주입하여 녹색 고체를 침전시켰다.

이것을 여과하고 50ml의 에테르로 씻고, 50ml의 아세토니트릴로 씻은 후 다시 50ml의 에테르로 씻어서 황녹색 분말을 얻었다. 이 분말은 밤새 진공 건조시켰다. 수득량(0.63g, 95%).

적외선 스펙트럼 : 누졸 멀, 시아나이드 띠 2122cm^{-1}(s), 2156(sh)

제제 #1의 원소분석 : $Mg_{1.5}[Co(CN)_5]\cdot2.17DMF$의 계산값(%)

계산값(%) : Mg ; 9.49, Co ; 15.34, C ; 35.96, H ; 3.95, N ; 26.14

실측값(%) : Mg ; 10.04, Co ; 15.35, C ; 35.99, H ; 4.20, N ; 25.17

제제 #2의 원소분석 : $Mg_{1.5}[Co(CN)_5]\cdot2.87DMF\cdot0.1Mg(CF_3SO_3)_2$의 계산값(%) :

계산값(%) : Mg ; 8.31, Co ; 12.60, C ; 35.45, H ; 4.29, N ; 23.57

실측값(%) : Mg ; 8.54, Co ; 12.64, C ; 35.55, H ; 4.32, N ; 23.71

제제 #3 원소분석 : $Mg_{1.5}[Co(CN)_5]\cdot3DMF\cdot0.2Mg(CF_3SO_3)_2$

계산값(%) : C ; 33.93, H ; 4.12, N ; 21.99, Mg ; 8.11, Co ; 11.57

실측값(%) : C ; 34.66, H ; 3.97, N ; 22.26, Mg ; 8.34, Co ; 11.7

[실시예 11]

$Mg_{1.5}[Co(CN)_5]\cdot\sim3DMF$와 산소의 반응성

실시예 10에서 제조한 $Mg_{1.5}[Co(CN)_5]\cdot\sim3DMF$의 샘플을 공기에 대한 노출없이 TGA 기구에 옮겼다. O_2의 도입시에 기체의 수착으로부터 급속한 중량 증가가 있었다. 이 기체의 수착은 분위기를 N_2를 교체시킴으로써 가역될 수 있다. O_2하에 5분 동안 이어서 N_2 하에 40분 동안 산소/질소 사이클링 데이타가 아래에 제시된다.

[표 3]

사이클수	1	9	15	28	45	50
흡 수 (mmole O_2/g)	0.78	0.46	0.43	0.39	0.37	0.36

순수 산소에 대한 샘플의 노출은 녹색에서 적색으로 색깔의 변화를 수반했다. 고체상 UV/가시선 반사율 측정은 비산화된 착물인 경우 611㎜에서 띠를 나타냈다. O_2의 도입시에 새로운 띠가 ~524㎜에서 나타냈다. 누졸 멀에서 샘플의 적외선 스펙트럼은 2156cm^{-1}에서 쇼울더를 갖는 2121cm^{-1}(s)에서의 시아나이드 띠를 나타냈다. 주위 공기에 대한 노출은 ν_{O-O} 신축 주파수에 대응하는 1128cm^{-1}에서의 새로운 피이크 및 시아나이드에 대한 2161cm^{-1}에서의 새로운 띠의 성장(예상된 청색 이동)을 결과한다. 또한 이러한 결과는 1127cm^{-1}에서의 띠가 순수 산소에 대한 샘플의 노출시에 나타나는 라만분광 분석에 의해 확인되었다.

[실시예 12]

62% $Li_2Co(CN)_4\cdot pS$와 38% $Li_3Co(CN)_5\cdot pS$(여기서 s=75% 메틸 피롤리디논 및 25% DMF)의 혼합물의 제

조 및 가역성 산소 흡착성

DMF(37.2ml, 18.6mmol) 중의 0.5M 시안화리튬 용액을 실온에서 N-메틸-2-피롤리디논(NMP, 55ml)중의 $CoCl_2$ (0.605g, 4.66mmol)의 용액에 부가했다.

이 암녹색 반응 혼합물을 2시간 동안 강하게 교반한 후 디에틸 에테르(40ml)를 부가하여 생성물을 녹청색 면상 고체로서 침전시켰다. 이 면상 고체를 모액중에서 약 16시간 동안 교반한 후 그 혼합물을 여과했다. 녹청색 분말을 디에틸에테르(2×20ml), NMP(20ml) 및 그밖의 디에틸 에테르(3×20ml)로서 씻은 후 진공(실온, 10^{-1}mmHg, 22시간)하에 건조시켜서 1.436g의 녹청색 물질을 얻었다.

FTIR(누졸) : 2144(m), 2121144(sh), 2103(s)$cm^{-1}\nu(CN)$

누졸에서 산소에 대한 노출시에, 2103cm^{-1}에서 이 물질의 적외선 흡수는 덜 강하게 되지만 2144cm^{-1} 띠는 더욱 강하게 되었다. ν_{0-0}에 해당될 수 있는 1125cm^{-1}에서의 새로운 피이크가 또한 관측되었다. 적외선 셀(cell)을 소개시켜 산화에 의해 발생된 변화를 부분적으로 반전시켰다.

원소분석(실측값) : Li ; 3.78, Co ; 13.5, Li/Co비=2.38

이 물질에서 NMP(75%)와 DMF(25%)의 상대량을 화합물-특이 이온을 사용하여 고체 프로브 전자 이온화(70eV) 질량 분광 분석에 의해 측정했다.

이 물질의 샘플은 30℃에서 10분간의 산소에 대한 노출시에 2.3% (0.72mmol/g) 만큼 중량이 증가했다. 질소와의 교체시에, 0.78%의 중량손실이 30℃에서 30분이내에 관측되었다. 산소하에서 10분간 그리고 질소하에서 30분간의 산소/질소 사이클링 데이타가 아래에 제시된다.

[표 4]

사이클수	1	2	3	16
흡수 (mmol O_2/g)	0.72	0.13	0.10	0.05

[실시예 13]

$Li_2[Co(CN)_4]\cdot 2.3$ DMF의 제조

DMF(34.5ml, 17.2mmole) 중의 0.5M의 시안화리튬용액을 실온에서 DMF(53ml)중의 $CoCl_2$ (0.560g. 4.31mmole)의 용액에 부가했다. 그 녹색 반응 혼합물을 1.5시간 동안 강하게 교반한 후 디에틸 에테르(45ml)를 부가하여 생성물을 청록색 겔로서 침전시켰다. 이 겔을 모액중에서 4시간 동안 강하게 교반한 후 갈색 상청액을 경사 분리했다. 새로운 디에틸 에테르(30ml)를 청녹색 겔에 부가하고 48시간 동안 강하게 교반하여 청녹색 분말을 얻었다.

이 청녹색 분말을 여과하고, 디에틸 에테르(3×20ml)로 씻고 진공(실온, 10^{-3} mmHg, 20시간) 건조시켜서 0.440g (1.28mmole, 30%)의 원하는 물질을 얻었다.

FTIR(누졸) : 2104cm^{-1}(CN) $\cdot Li_2Co(CN)_4\cdot 2.3$DMF에 대한 원소분석 :

예상값(%) : C ; 37.95, H ; 4.70, N ; 25.57, Li ; 4.02, Co ; 17.08

실측값(%) : C ; 37.43, H ; 5.08, N ; 24.09, Li ; 3.89, Co ; 16.7

Li/Co비=1.98

$Li_2Co(CN)_4\cdot 2.3$DMF의 산소 수착/탈착 상태

상기의 합성된 물질을 TGA 상에서 건조 산소에 대한 노출시에 중량이 증가(〉 1.6%)하는 것으로 관측되었다. 그러나 중량 손실(30℃ 또는 40℃에서)은 용매(DMF) 손실 때문에 상기의 샘플이 계속적으로 중량을 손실하기 때문에 산소탈착을 결정하기 위한 기준으로 사용될 수 없다. 용매가 샘플(특히 샘플의 가열을 통해)로부터 더욱더 손실될수록 산소 흡수량이 극적으로 감소했다.

상기의 샘플이 산소를 가역적으로 결합하기 위한 약간의 능력을 갖는다는 것을 입증하는 더욱 만족스러운 수단은 NaCl 윈도우들중 하나가 샘플의 누졸멀로서 코팅될 수 있는 기체 셀을 사용하는 FTIR 분광분석법이다. 이 멀을 제조하고 알곤하에 셀을 조립했다. 산소가 없는 물질의 FTIR 스펙트럼을 얻은 후 그 셀을 약 2분 동안 셀상의 두개의 격벽을 통해 건조 산소로서 퍼어즈했다. 산화된 물질의 FTIR 스펙트럼을 얻었으며, 이것은 시아나이드 띠(2142cm^{-1}) 상에서 쇼울더를 나타냈다. 시차 스펙트럼(산소-알곤)는 1128cm^{-1}($^{18}O_2$가 사용된 때는 1065cm^{-1})에서의 새로운 띠가 2149cm^{-1}에서의 새로운 시아나이드 띠에 부가하여 성장했음을 명백히 나타냈고 또한 2102cm^{-1} 시아나이드 띠의 감소를 나타냈다. 이 셀을 5분간 배기(200millitorr)시키고 질소로서 30분간 퍼어즈했다. 이어서 시차 스펙트럼(질소-산소)은 산소 띠(1127cm^{-1})에서의 감소뿐 아니라 DMF 피이크에서의 감소 및 시아나이드 영역(새로운 종이 형성될 수 있는 경우)에서의 변화를 나타냈다. 이 셀을 20시간 동안 질소로서 퍼어즈한 후 산소로서 다시 퍼어즈했다. 시차 FTIR(제2산소-20시간 질소)은 1127cm^{-1} 띠에서의 감소 뿐만

아니라 2150cm^{-1} 띠에서의 증가 및 시아나이드 영역에서 2106cm^{-1}에서의 증가를 나타냈다. 이러한 관측은 산소를 화학적으로 결합하여 Co(III) "슈퍼옥소" 착물을 형성하고 실온에서 질소를 퍼어즈할때 O_2의 최소한 부분적 탈착을 받는 물질과 일치한다.

[실시예 14]

$Li_2Co(CN)_4 \cdot 2.9DMF$의 제조

DMF(37.0mL, 18.5mmole)중 0.5M의 리튬 시아나이드 용액을 실온에서 DMF(55mL)중 $CoCl_2$ (0.600g, 4.62mmole) 용액에 첨가했다. 녹색 반응 혼합물을 127분 동안 강력히 교반한후 디에틸 에테르(40mL)를 첨가함에 따라 청록색 겔 생성물이 침전되었다. 겔을 모액내에서 약 19시간 동안 강력히 교반한 후 혼합물을 여과시켰다. 프릿내에 남아있던 자회색 분말을 디에틸 에테르(2×20mL), 4 : 3(v/v) DMF/디에틸 에테르 용액(2×14mL)로 세척하고, 부가적으로 디에틸 에테르(3×20mL)로 다시 세척한 후 진공상태(실온, 10^{-3} mmHg, 21.5시간)에서 건조시킴으로써 0.738g (1.90mmole, 41%)의 자회색 물질이 생성되었다.

FTIR(누졸) : 2144(s), 2116(s), 2106(sh)cm^{-1} $\nu(CN)$

$Li_2Co(CN)_4 \cdot 2.9DMF$에 대한 원소분석 :

예상값(%) : C ; 39.23, H ; 5.26, N ; 24.85, Li ; 3.57, Co ; 15.16

실측값(%) : C ; 37.61, H ; 5.11, N ; 23.48, Li ; 3.61, Co ; 15.0

Li/Co비=2.04

동일량의 시약 및 동일한 반응 및 반응시간을 사용하여 동일한 방법을 반복하였다. 2144(s), 2113(s), 및 2105(sh)cm^{-1}에서 시아나이드 신장성을 보이는 자회색 물질을 획득했다(수율 28%).

$Li_2Co(CN)_4 \cdot 2.9DMF$의 산소흡착/탈착성능

TGA상에서 건조산소에 노출시킴에 따라 상기 물질은 중량면에서 증가(1.6%)했다 ; 그러나, 용매(DMF)가 소모됨에 따라 샘플의 중량에 있어서도 계속적으로 감소하기 때문에 감량(30℃ 또는 가열을 통해)이 산소탈착을 판정하기 위한 기준으로 사용될 수는 없다. 샘플로부터 용매가 제거될수록(특히 샘플을 가열함으로써) 산소 흡착도는 상당히 감소했다.

이 착물의 가열적인 O_2-결합특성 및 산소부가물의 형성은 실시예 13에 기재된 방법을 통해 FTIR 분광계를 사용하여 증명하였다. 무산소 물질의 FTIR 스펙트럼을 획득한 후, 그 용기를 약 2분동안 건조산소로 세척하였다(셀(cell)상의 2개 격벽을 통과시켜). 산화물질의 FTIR 스펙트럼 결과가 나왔다 ; 시아나이드 부위에 있어서의 피크가 2144cm^{-1} 밴드에 비해 2119cm^{-1}로 감소하였다 .시차 스펙트럼(산소-아르곤)에는 2139cm^{-1} 및 2157cm^{-1}에서의 신규 시아나이드 밴드 이외에도 1127cm^{-1}에서의 신규밴드가 나타났으며 시아나이드 밴드가 2104cm^{-1}로 감소한 것으로 나타났다. 셀을 5분동안 소개시키고(500밀리토르) 이어서 1시간 동안 질소로 세척하였다. 그후에 차동 FTIR 스펙트럼(질소-산소)을 통해 산소밴드(1127cm^{-1})에의 감소 및 DMF 최고치의 감소 및 시아나이드 부위의 변화를 알 수 있었다. (신규종이 형성될 것이라고 거론할 수 있는 변화 이외에도 2139cm^{-1} 밴드에서의 감소 및 2103cm^{-1}에서의 증가도 또한 알 수 있었다). 상기 셀을 2.5시간 동안 질소 세척한 후 다시 산소로 세척하였다. 차등 FTIR(2시간 산소-2.5시간 질소)를 통해 다시 시아나이드 부위중 2140 및 2154cm^{-1} 밴드에 있어서의 증가뿐 아니라 1127cm^{-1}에의 증가 및 2106cm^{-1}에의 감소를 알 수 있었다. 이들 관찰결과를 통해 상기 물질이 실온에서 질소세척시 산소와 화학적으로 결합하고 부분탈착이 이루어짐을 알 수 있었다.

[실시예 15]

$Li[Co(CN)_3] \cdot 2DMF$의 합성 및 가역적인 O_2 흡수특성

20mL의 건조 N, N-디메틸포름아미드(DMF)중 0.277g의 $CoCl_2$ (2.1mmol)용액을 불활성 대기하에서 제조했다. 교반과 함께 이 용액에 DMF중 0.5몰의 리튬 시아나이드(6.4mmol, 3.0당량)용액을 12.8mL 첨가했다. 반응 혼합물을 1시간 동안 교반한 후 15mL의 디에틸 에테르로 처리함으로써, 암녹색의 침전 및 흐린녹색의 부유물질이 형성되었다. 불활성 대기하에서 하룻밤동안 교반한 후, 암청색의 고형물이 형성되었다. 플릿 유리용기를 통해 흡입 여과시킴으로써 청색의 분말고형물을 분리시켰다. 생성물을 3부분의 DMF로 세척하였는데, DMF 중에서 상기 생성물을 난용성이며, 이어서 디에틸 에테르로 세척함으로써 건조 작용을 촉진시켰다. 중량이 0.599g (수율 59%)인, 생성물을 진공상태 하에서 건조시켰다.

광유멀중에서 측정된 이 생성물이 적외선 스펙트럼에서는 2115cm^{-1} 에 강한 시아나이드 흡수밴드가 나타났으며 DMF의 카르보닐부에 해당되는 1658cm^{-1} 에 강한 흡수밴드가 나타났다. 광을 분산액내 산소에 노출시켰을 경우, 2115cm^{-1} 에서 이 화합물의 적외선 흡수강도는 아주 감소했는데 반면에 신규 시아나이드 신축성 모드는 2152cm^{-1} 에서 나타났다. 새로운 흡수밴드 또한 1125cm^{-1} 에서 나타났는데, 이것은 ν_{O-O}로서 표현할 수 있다. 적외선 용기의 소개를 통해 산화로서 유도되는 변화를 부분적으로 가역화시킬 수 있다.

아르곤 대기하에서 유기용기에 밀봉된 이 샘플의 반사도 가시분광학을 통해 604nm 주위에 집중된 강한 흡수밴드를 알수 있었다. 순수산소를 그 용기내에 첨가했을 경우, 1분 이내에 청색에서 자흑색으로 색이 변화하였다. 이 산화샘플의 반사도 스펙트럼에는 495nm 근처에 집중된 새로운 흡수양상이 나타났는데 이것은 셀을 소개시킴으로써 바로 사라졌다.

원소분석 : $LiCo(CN)_3 \cdot 2DMF(C_9H_{14}CoLiN_5O_2)$에 대한

이론치(%) : C ; 37.26, H ; 4.86, N ; 24.14, Li ; 2.39, Co ; 20.31

실측치(%) : C ; 35.63, H ; 4.62, N ; 23.81, Li ; 2.26, Co ; 19.57(Li : Co=1 : 1.02)

실측치(%) : C ; 36.08, H ; 4.80, N ; 23.38, Li ; 2.32(Li : C=1 : 8.99)

열중량 분석기내에서 400℃까지 가열함으로써 48.6%가 감량되었는데, 이것은 코발트 원자당 2.0DMF의 분자가 손실되는 것에 따른 것이다.

이 물질의 샘플을 30℃에서 10분 동안 O_2에 노출시켰을 경우에 2.84중량%(0.888mmol O_2/g)이 증가하였다. N_2를 흐르도록 연결시키고 온도를 30℃로 유지시켰을 경우, 30분 내에 약 1.53%의 중량이 손실되었다. 30℃에서 O_2 및 N_2를 연속적으로 등온적 순환시킬 경우 흡수율에 있어서 0.93%, 0.63%, 0.48%, 0.41%, 및 0.37%로 연이어 나타났다. 이들 산소용량은 흡수제 그램당 0.291, 0.150, 0.128 및 0.116mmol에 해당한다.

[실시예 16]

$Na_3Co(CN)_5 \cdot DMF$의 시도된 제제

미세하게 분쇄된 나트륨 시나아나이드(0.378g, 7.7mmol)용액을 100mL DMF 중에서 제조했다. 여기에 20mL DMF 중 염화 코발트(0.1875g, 1.44mmol)용액을 첨가했다. 처음에는 용액이 적 포도주 빛으로 변했다. 일주일동안 교반함에 따라 황록색의 용액이 형성되었다. 이 용액의 소량분획을 공기에 노출시켰을 경우 색깔을 변하지 않았다. 에테르를 첨가했을때 녹색의 고형물이 형성되었는데 이 색깔은 O_2에 노출시킬 경우 변하지 않았다. 이들 관찰결과를 기초로 하여 요구된 $Na_3Co(CN)_{5.X}$DMF고형물을 형성하는데 필요한 공기에 매우 민감한 $Co(CN)_5^{3-}$ 이온이 대개는 상기 황록색 용액내에 존재하지 않았음을 확신할 수 있다. 따라서 보다 정밀하게 조절되거나 선택적인 합성방법을 통해 대상 복합체를 합성시킬 수는 있으나 제조된 녹색 고형물은 화합물이 아닌점이 바람직하지 않게 나타난다.

[실시예 17]

$Li_3Co(CN)_{5.x}$THF의 시도된 제조

무수 염화코발트(0.25g)을 125mL의 건조 THF 내에 용해시켰다. 여기에 135mL의 THF 중 2g LiCN·1.5THF(알파)용액을 첨가했다. 녹색침전이 생성되었다. 여과를 통해 이것을 분리하였으며 '진공상태'에서 건조시킴으로써 갈색으로 변하였다. 이 생성된 갈색 고형물을 O_2에 노출시켰을때 그 색깔은 변화되지 않았다. 그러나, 건조시키기 전에 획득한 녹색 고형물은 공기에 노출시켰을때 색깔이 변하였다. 이들 결과를 기초로 할때, 건조시키는 동안에 THF 용매화물이 소모됨으로써 O_2 반응성 고형물(녹색)이 O_2 미반응성 물질(갈색)로 전환되었음을 확신할 수 있다.

따라서, 본 발명에 기재된 바에 의거하여, 현재 특허장에 적합한 것으로 간주되는 것은 하기 첨부된 특허 청구의 범위에 규정하기로 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

하기화학식으로 나타낼 수 있는 알루미노실리케이트-유리 시아노코발테이트 착물의 고형상태 산소부가물 :

$$A^{Z+}_{X/Z}[Co(CN)_n \cdot O_2]^{X-} \cdot pS$$

상기식중, A는 알칼리 금속, 알칼리토 금속, 전이금속 또는 12족 금속원자이고 ; Z는 1, 2 또는 3이고 ; n은 3 내지 5중의 어떤 수이고 ; x는 n-2이고 p는 1 내지 6중의 어떤수이며 ; S는 A^{Z+} 또는 Co와 결합할 수 있는 리간드이다.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 A가 Li 또는 Mg인 부가물.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 S가 유기아미드인 부가물.

청구항 4

제 3 항에 있어서, 상기 S가 N, N-디메틸포름아미드, N-메틸-2-피롤리디논, N,N-디메틸아세트아미드 및 그것의 혼합물로 이루어진 군중에서 선택된 부가물.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 p가 2 내지 3중의 어떤 수인 부가물.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 n이 5인 부가물.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 x가 3인 부가물.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 구조식이 다음과 같은 고형상태 산소 부가물 ;

$L_{13}^{1+}[Co(CN)_5 \cdot O_2]^{3-} \cdot pS$

상기식중, p는 2 내지 4중의 수이고, S는 N,N-디메틸포름아미드 또는 N,N-디메틸아세트아미드이다.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 구조식이 다음과 같은 고형상태 산소부가물 ;

$L_{12}^{1+}[Co(CN)_4 \cdot O_2]^{2-} \cdot pS$

상기식중, p는 2 내지 4중의 수이고, S는 N,N-디메틸포름아미드 또는 N, N-디메틸아세트아미드이다.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 구조적 일반식이 다음과 같은 고형상태 산소 부가물 :

$L_1^{1+}[Co(CN)_3 \cdot O_2]^{1-} \cdot pS$

상기식중, p는 2 내지 4중의 수이고, S는 N, N-디메틸포름아미드 또는 N,
N-디메틸아세트이미드이다.

청구항 11

제 1 항에 있어서, 상기 A가 Zn 또는 Cd인 부가물.

도면

도면1

