



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년10월16일

(11) 등록번호 10-2166662

(24) 등록일자 2020년10월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 7/00 (2006.01) B01J 20/22 (2006.01)
B01J 31/16 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C07F 7/003 (2018.08)
B01J 20/226 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2019-0046339

(22) 출원일자 2019년04월19일

심사청구일자 2019년04월19일

(56) 선행기술조사문헌

Cryst. Eng. Comm., 2014, Vol.16, No.32,
pp.7371-7384, 1부.*

Progress in chemistry, 2014, Vol.26, No.2-3,
pp.277-292, 1부.*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

최원영

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이정혜

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 17 항

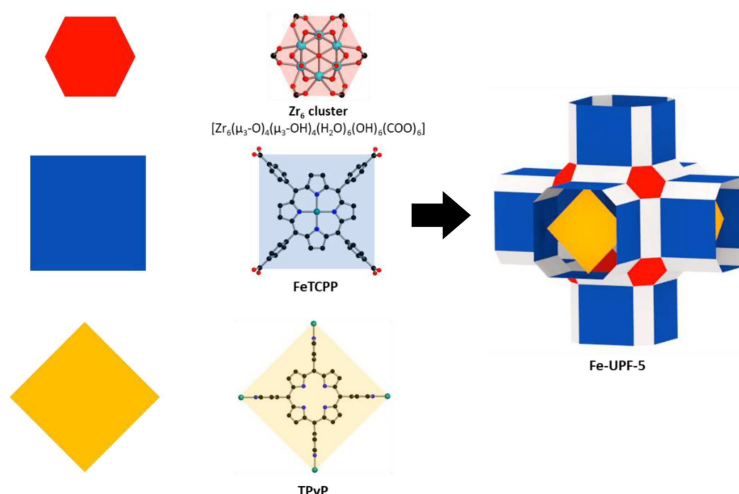
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 복수개의 포피린 리간드를 갖는 포피린 기반 금속유기골격체 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은, 복수개의 포피린 리간드를 갖는 포피린 기반 금속유기골격체 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로, 금속 클러스터 노드(node); 상기 노드와 결합되는 치환기를 갖는 금속 포피린 리간드인 제1 링커; 및 상기 제1 링커의 중심 금속에 배위되는 피리딜 치환기를 갖는 포피린 리간드인 제2 링커;를 포함하는, 포피린 기반 금속유기골격체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 31/1691 (2013.01)

이성민
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자
진은지
 울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1485015500
부처명	환경부
과제관리(전문)기관명	한국환경산업기술원
연구사업명	환경정책기반공공기술개발사업(R&D)
연구과제명	환경오염 처리를 위한 자연생태 모방 혁신형 다공성 물질
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2018.07.06 ~ 2018.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

금속 클러스터 노드(node);

상기 노드와 결합되는 치환기를 갖는 금속 포피린 리간드인 제1 링커; 및

상기 제1 링커의 중심 금속에 배위되는 피리딜 치환기를 갖는 포피린 리간드인 제2 링커;

를 포함하고,

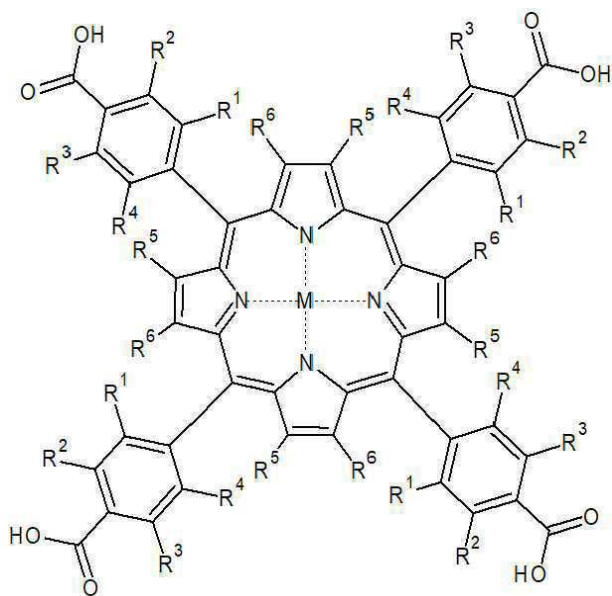
상기 제1 링커는 상기 노드와 4개 이상의 결합 부위를 갖고,

상기 제2 링커는 4개의 피리딜 치환기를 갖고, 각 피리딜 치환기는 제1 링커의 중심 금속에 배위되고,

상기 제1 링커는 하기의 화학식 1로 표시되고,

상기 제2 링커는 하기의 화학식 2a 및 2b로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것인, 나노세공의 3차원 구조체인, 포피린 기반 금속유기골격체.

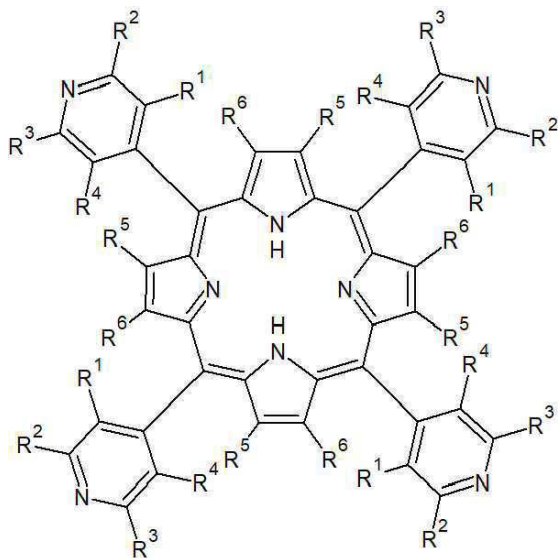
[화학식 1]



(여기서, R^1 내지 R^6 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택되고,

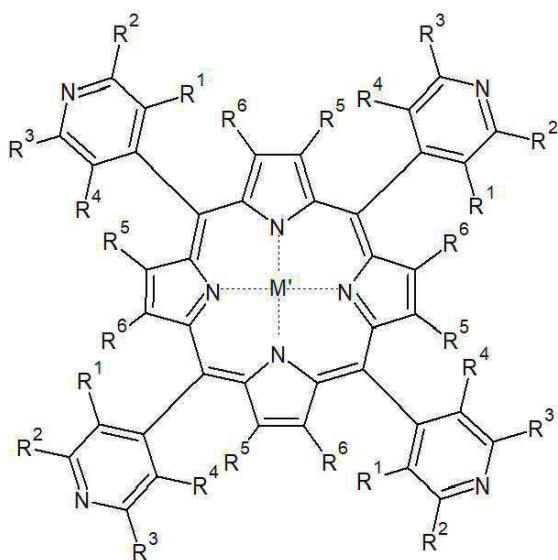
M은 2가 금속이다.)

[화학식 2a]



(여기서, R¹ 내지 R⁶은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀ 알케닐기, C₂~C₂₀ 알키닐기 및 C₁~C₂₀ 알콕시기에서 선택된다.)

[화학식 2b]



(여기서, R¹ 내지 R⁶은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, C₁~C₂₀의 알킬기, C₂~C₂₀ 알케닐기, C₂~C₂₀ 알키닐기 및 C₁~C₂₀ 알콕시기에서 선택되고,

M'는 2가 금속이다.)

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 제2 링커는, 상기 제1 링커와 상기 금속 클러스터 간의 결합에 의해 형성된 금속유기골격체 결정의 동공

내에서 상기 제1 링커에 배위되고,
상기 제1 링커의 중심 금속은 5 배위수 또는 6 배위수를 갖는 것인,
포피린 기반 금속유기골격체.

청구항 4

제1항에 있어서,
상기 금속 클러스터는, 전이 금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 란탄족 원소 및 악티늄족 원소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것인,
포피린 기반 금속유기골격체.

청구항 5

제1항에 있어서,
상기 금속 클러스터는 $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(H_2O)_6(OH)_6(COO)_6]$ 인 것인,
포피린 기반 금속유기골격체.

청구항 6

제1항에 있어서,
상기 제2 링커는 배위된 중심 금속을 포함하고, 상기 중심 금속은, 제1 링커와 동일하거나 또는 상이한 금속인 것인,
포피린 기반 금속유기골격체.

청구항 7

삭제

청구항 8

제1항에 있어서,
상기 화학식 1에서 상기 R^1 및 R^4 는, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{10}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{10}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{10}$ 알콕시기에서 선택되고,
상기 R^2 내지 R^3 는, 각각, 수소, 할로젠, $C_1\sim C_3$ 의 알킬기, $C_2\sim C_3$ 알케닐기 및 $C_2\sim C_3$ 알키닐기에서 선택되고,
상기 R^5 내지 R^6 는, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{10}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{10}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{10}$ 알콕시기에서 선택되는 것인,
포피린 기반 금속유기골격체.

청구항 9

제1항에 있어서,

상기 M은, 주석(Sn), 이리듐(Ir), 카드뮴(Cd), 로듐(Rh), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt) 및 금(Au)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것인,

포피린 기반 금속유기골격체.

청구항 10

삭제

청구항 11

제1항에 있어서,

상기 화학식 2에서 상기 R^1 및 R^4 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{10}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{10}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{10}$ 알콕시기에서 선택되고,

상기 R^2 및 R^3 는 각각, 수소 및 할로젠에서 선택되고,

상기 R^5 내지 R^6 는, 각각, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{10}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{10}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{10}$ 알콕시기에서 선택되는 것인,

포피린 기반 금속유기골격체.

청구항 12

제1항에 있어서,

상기 포피린 기반 금속유기골격체는, 촉매 기능을 갖거나 또는 증기, 가스 또는 액상의 환경에서 가스 또는 게스트 분자(guest molecules)의 흡착, 운반, 저장 및 제거 기능 중 적어도 하나 기능을 갖는 것인,

포피린 기반 금속유기골격체.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 가스는, 암모니아, 이산화탄소, 일산화탄소, 수소, 아민, 메탄, 산소, 아르곤 및 질소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것인,

포피린 기반 금속유기골격체.

청구항 14

제1항에 있어서,

상기 제1 링커 대 제2 링커의 몰비는, 2:1 내지 5:1인 것인,

포피린 기반 금속유기골격체.

청구항 15

나노세공의 3차원 구조체인 포피린 기반 금속유기골격체

를 포함하고,

상기 포피린 기반 금속유기골격체는:

금속 클러스터 노드(node);

상기 노드와 결합되는 치환기를 갖는 금속 포피린 리간드인 제1 링커; 및

상기 제1 링커의 중심 금속에 배위되는 피리딜 치환기를 갖는 포피린 리간드인 제2 링커;

를 포함하고,

상기 제1 링커는 상기 노드와 4개 이상의 결합 부위를 갖고,

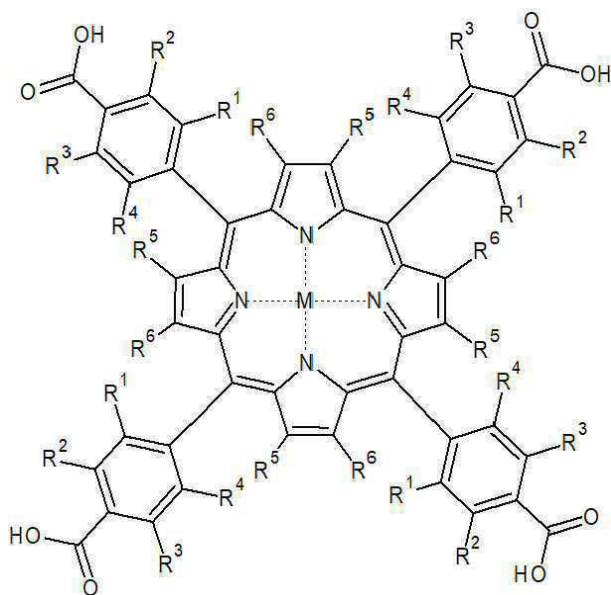
상기 제2 링커는 4개의 피리딜 치환기를 갖고, 각 피리딜 치환기는 제1 링커의 중심 금속에 배위되고,

상기 제1 링커는 하기의 화학식 1로 표시되고,

상기 제2 링커는 하기의 화학식 2a 및 2b로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하고,

가스 또는 게스트 분자(guest molecules)의 흡착, 운반, 저장 및 제거 기능 중 적어도 어느 하나의 기능을 갖고, 온도, pH, 압력 또는 가스 농도에 따라 가스 흡착의 가역성을 갖는 것인, 조성물:

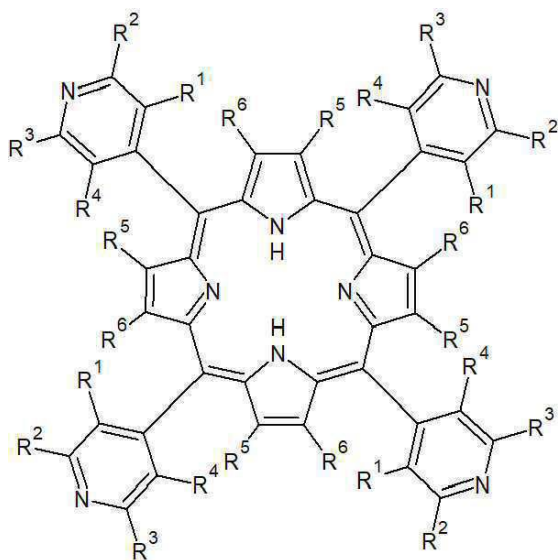
[화학식 1]



(여기서, R^1 내지 R^6 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2 \sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1 \sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택되고,

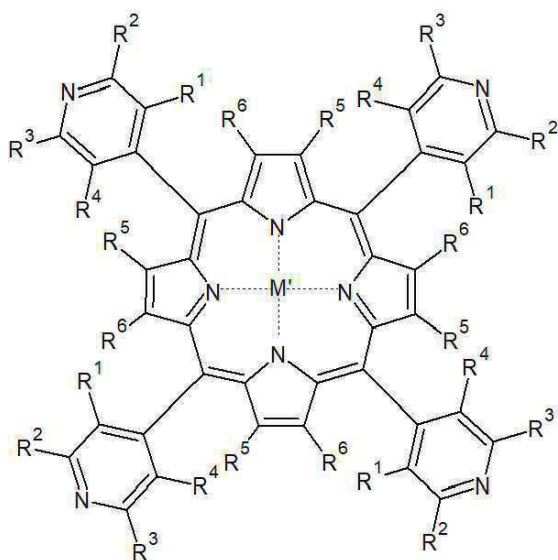
M은 2가 금속이다.)

[화학식 2a]



(여기서, R^1 내지 R^6 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택된다.)

[화학식 2b]



(여기서, R^1 내지 R^6 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택되고,

M' 는 2가 금속이다.)

청구항 16

삭제

청구항 17

제1항의 포피린 기반 금속유기골격체를 포함하는, 촉매.

청구항 18

제17항에 있어서,

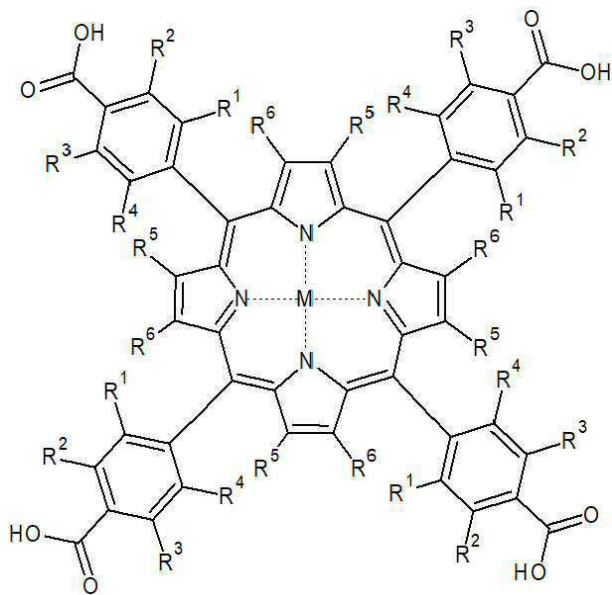
상기 촉매는, 광촉매, 전기화학촉매, 환원촉매 또는 반응 촉매인 것인, 촉매.

청구항 19

금속 클러스터 형성을 위한 출발물질; 하기의 화학식 1으로 표시되는 금속 포피린 리간드; 하기의 화학식 2a 내지 2b로 표시되는 피리딜 치환기를 갖는 포피린 리간드 중 1종 이상; 및 용매;을 혼합하고 가열하여 포피린 기반 금속유기골격체를 합성하는 단계;

를 포함하는, 나노세공의 3차원 구조체인,포피린 기반 금속유기골격체의 제조방법:

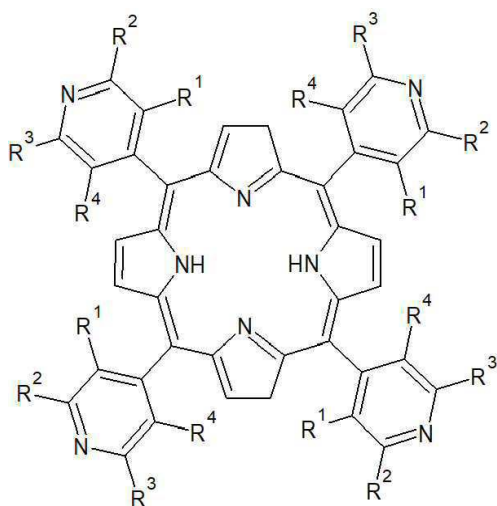
[화학식 1]



(여기서, R^1 내지 R^6 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2 \sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1 \sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택되고,

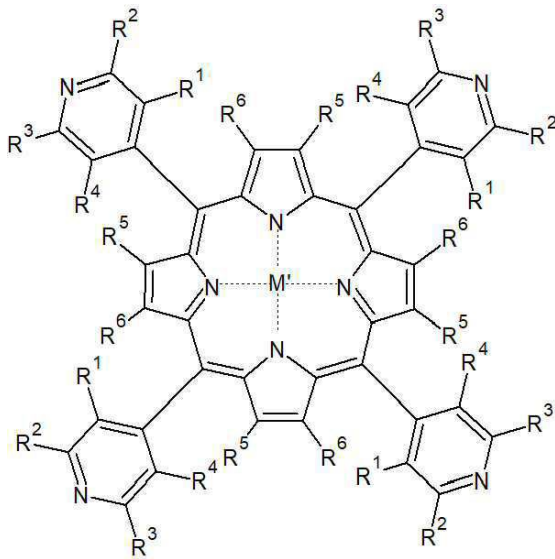
M은 2가 금속이다.)

[화학식 2a]



(여기서, R^1 내지 R^6 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택된다.)

[화학식 2b]



(여기서, R^1 내지 R^6 은 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택되고,

M'은 2가 금속이다.)

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 포피린 리간드 대 상기 피리딜 치환된 포피린 리간드의 몰비는, 2:1 내지 5:1인 것인,

포피린 기반 금속유기골격체의 제조방법.

청구항 21

제19항에 있어서,

상기 포피린 기반 금속유기골격체를 합성하는 단계는, 30 °C 내지 180 °C 온도에서 이루어지는 것인,

포피린 기반 금속유기골격체의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 복수개의 포피린 리간드를 갖는 포피린 기반 금속유기골격체 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] MOF(metal-organic framework)는, 중심 금속이 유기연결 리간드와 결합하여 형성된 다공성 유기 고분자 화합물로 정의될 수 있으며, 골격 구조 내에 유기물과 무기물을 모두 포함하고 분자크기 또는 나노크기의 세공구조를 갖는 결정성 화합물을 의미한다. MOF는, 금속 노드 및 유기 연결기 등을 이용한 자체 조립과 같은 간단한

방법으로 광범위한 기능을 갖는 형태의 제조에 활용되고 있다.

- [0003] 포피린 유도체는 이의 다기능성 때문에 MOF에서 유기 링커로 활발하게 연구되고 있고, 생물학적 시스템에서 가장 많이 발견되는 것 중에 하나이며, 이러한 포피린 유도체는, 항암제, 촉매, 센서, 비선형 광학물질 및 DNA 바인더 또는 절단제 등으로 활용되고 있다.
- [0004] 포피린 유도체의 MOF에 도입 시 몇몇 포피린 종의 이량체가 제거된다. 즉, 고도로 접합된 거대 분자로서, 대부분의 합성된 포피린 종은 생리학적 조건 또는 비반응성 유기 용매(대부분 비극성) 하에서 용해성의 문제점을 일으키고 있다.
- [0005] MOF 내로 고정화될 때, 포피린 종은 용해도를 고려하지 않고 임의의 매질에서 사용될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 포피린계 MOF의 화학적 안정성은 상대적으로 다소 약한 루이스산 금속종이 노드로 사용될 때, 장기간 응용 범위를 상당히 제한할 수 있다.
- [0006] Zr^{4+} 및 Al^{3+} 와 같은 강한 루이스 산성 종의 사용에서 포피린계 MOF의 작업 환경(예를 들어, 특히 수성 매질에서)의 범위를 성공적으로 확장시키고, 응용 범위를 다양화시키기 위한 연구가 진행되고 있다. 예를 들어, Porphyrinic Zr-MOF는 생체 모방 촉매(biomimetic catalysis) 및 pH 감지와 같은 새로운 MOF 적용 영역에서 우수한 화학적 안정성을 갖는 것이 보고되었다. 이는 연결수와 대칭의 변화는, 동일한 테트라키스(4-카복시페닐)포피린(tetrakis(4-carboxyphenyl)porphyrin, TCPP) 링커와 Zr_6 노드를 갖는 상이한 프레임워크를 형성할 수 있는 가능성을 가지고 있다. 합성 조건의 변화에 따라 획득한 porphyrinic Zr MOF는 상이한 기공 크기 및 형태뿐만 아니라 상이한 화학적 안정성을 나타낼 수 있다.
- [0007] 이에 본 발명은, 기존에 보고되지 않은 신규한 포피린 기반 금속유기골격체를 합성 및 이의 합성 방법을 제공하고, 포피린 기반 금속유기골격체의 물리적 및 화학적 특성 및 안정성을 개선 및 개량할 뿐만 아니라, 응용 분야를 다각화를 기여하기 위한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0008] 본 발명은, 포피린 금속유기골격체를 합성할 때 디자인된 구조 내의 동공의 길이와 유사한 특정 대칭성을 가진 피리딜 치환기를 가진 포피린 리간드를 적용하여 신규한 구조를 갖는, 신규한 포피린 금속유기골격체를 제공하는 것이다.
- [0009] 본 발명은, 본 발명에 의한 포피린 금속유기골격체를 포함하는, 조성물을 제공하는 것이다.
- [0010] 본 발명은, 본 발명에 의한 포피린 금속유기골격체를 포함하는 촉매를 제공하는 것이다.
- [0011] 본 발명은, 본 발명에 의한 포피린 금속유기골격체의 제조방법에 관한 것이다.
- [0012] 그러나, 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 것들로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 해당 분야 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

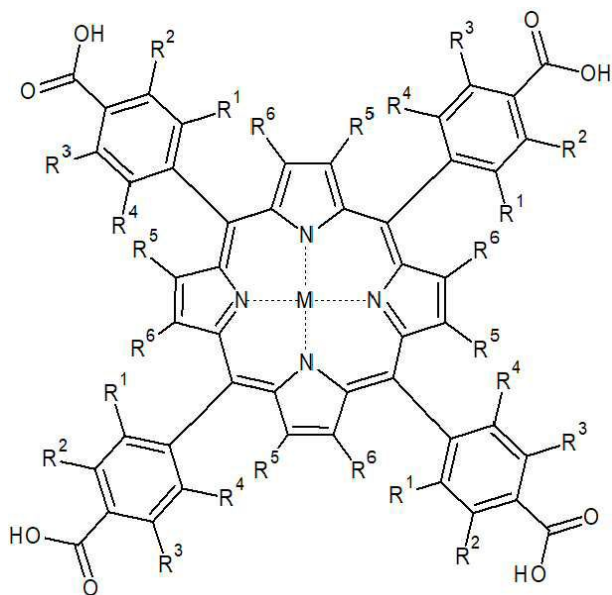
과제의 해결 수단

- [0013] 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속 클러스터 노드(node); 상기 노드와 결합되는 치환기를 갖는 금속 포피린 리간드인 제1 링커; 및 상기 제1 링커의 중심 금속에 배위되는 피리딜 치환기를 갖는 포피린 리간드인 제2 링커;를 포함하는, 포피린 기반 금속유기골격체에 관한 것이다.
- [0014] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 링커는 상기 노드와 4개 이상의 결합 부위를 갖고, 상기 제2 링커는 4개의 피리딜 치환기를 갖고, 각 피리딜 치환기는 제1 링커의 중심 금속에 배위되는 것일 수 있다.
- [0015] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제2 링커는, 상기 제1 링커와 상기 금속 클러스터 간의 결합에 의해 형성된 금속유기골격체 결정의 동공 내에서 상기 제1 링커에 배위되고, 상기 제1 링커의 중심 금속은 5 배위수를 갖는 것일 수 있다.
- [0016] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 클러스터는, 전이 금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 란타넘 원소 및 악티늄족 원소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함하는 것일 수 있다.

[0017] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 금속 클러스터는 $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(H_2O)_6(OH)_6(COO)_6]$ 인 것일 수 있다.

[0018] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제2 링커는 배위된 중심 금속을 포함하고, 상기 중심 금속은, 제1 링커와 동일하거나 또는 상이한 금속인 것일 수 있다.

[0019] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 링커는 하기의 화학식 1로 표시되는 것일 수 있다.



[0020]

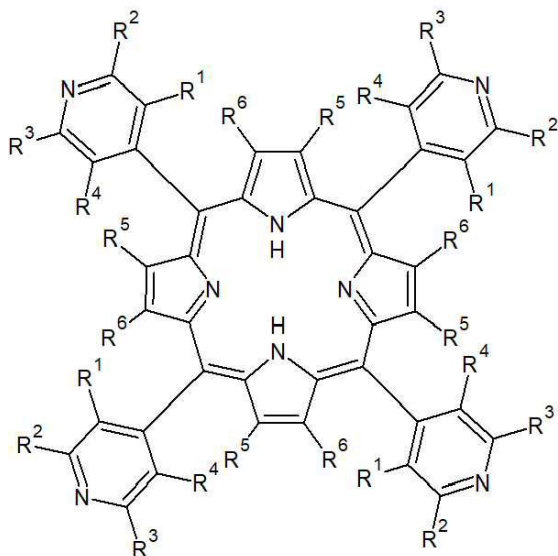
[0021] (여기서, R^1 내지 R^6 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택되고, M은 2가 금속이다.

[0022] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 R^1 및 R^4 는, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{10}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{10}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{10}$ 알콕시기에서 선택되고, 상기 R^2 내지 R^3 는, 각각, 수소, 할로젠, $C_1\sim C_3$ 의 알킬기, $C_2\sim C_3$ 알케닐기 및 $C_2\sim C_3$ 알키닐기에서 선택되고, 상기 R^5 내지 R^6 는, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{10}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{10}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{10}$ 알콕시기에서 선택되는 것일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 M은, 주석(Sn), 이리듐(Ir), 카드뮴(Cd), 로듐(Rh), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt) 및 금(Au)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함하는 것일 수 있다.

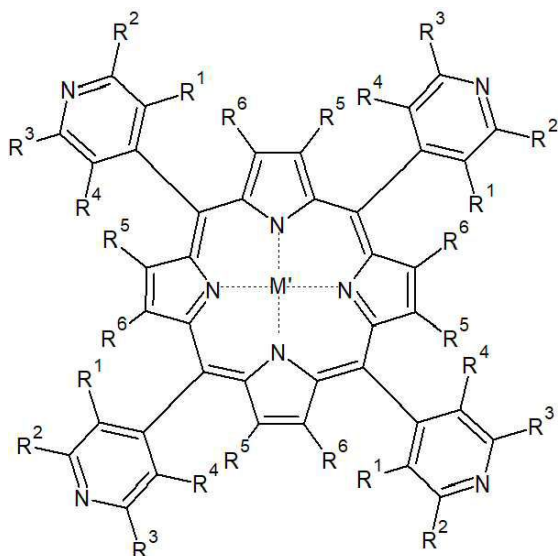
[0024] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제2 링커는 하기의 화학식 2a 및 2b로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함하는 것일 수 있다.

[0025] [화학식 2a]



[0026]

[0027] [화학식 2b]



[0028]

[0029] (여기서, R^1 내지 R^6 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택되고, M' 는 2가 금속이다.)

[0030] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 화학식 2에서 상기 R^1 및 R^4 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{10}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{10}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{10}$ 알콕시기에서 선택되고, 상기 R^2 및 R^3 는 각각, 수소 및 할로젠에서 선택되고, 상기 R^5 내지 R^6 는, 각각, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{10}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{10}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{10}$ 알콕시기에서 선택되는 것일 수 있다.

[0031] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 포피린 기반 금속유기골격체는, 촉매 기능을 갖거나 또는 증기, 가스 또는 액상의 환경에서 가스 또는 게스트 분자(guest molecules)의 흡착, 운반, 저장 및 제거 기능 중 적어도 하나 기능을 갖는 것일 수 있다.

[0032] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 가스는, 암모니아, 이산화탄소, 일산화탄소, 수소, 아민, 메탄, 산소, 아르곤 및 질소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나인 것일 수 있다.

[0033] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 링커 대 제2 링커의 몰비는, 2:1 내지 5:1인 것일 수 있다.

[0034] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 포피린 기반 금속유기골격체를 포함하고, 가스 또는 게스트 분자(guest molecules)의 흡착, 운반, 저장 및 제거 기능 중 적어도 하나 기능을 갖는, 조성물에 관한 것이다.

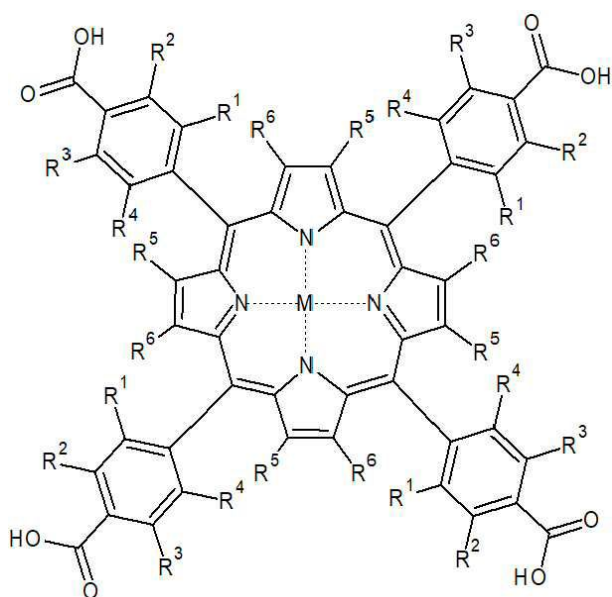
[0035] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 조성물은, 온도, pH, 압력 또는 가스 농도에 따라 가스 흡착의 가역성을 갖는 것일 수 있다.

[0036] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 포피린 기반 금속유기골격체를 포함하는, 촉매에 관한 것이다.

[0037] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 촉매는, 광촉매, 전기화학촉매, 환원촉매 또는 반응 촉매인 것일 수 있다.

[0038] 본 발명의 일 실시예에 따라, 금속 클러스터 형성을 위한 출발물질; 하기의 화학식 1으로 표시되는 금속 포피린 리간드; 하기의 화학식 2a 내지 2b로 표시되는 피리딜 치환기를 갖는 포피린 리간드 중 1종 이상; 및 용매;을 혼합하고 가열하여 포피린 기반 금속유기골격체를 합성하는 단계;를 포함하는, 포피린 기반 금속유기골격체의 제조방법에 관한 것이다.

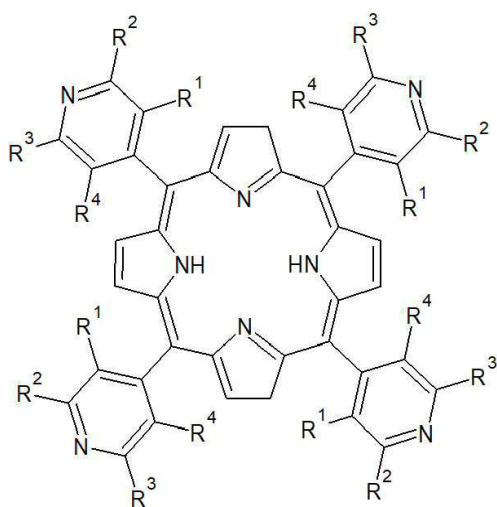
[0039] [화학식 1]



[0040]

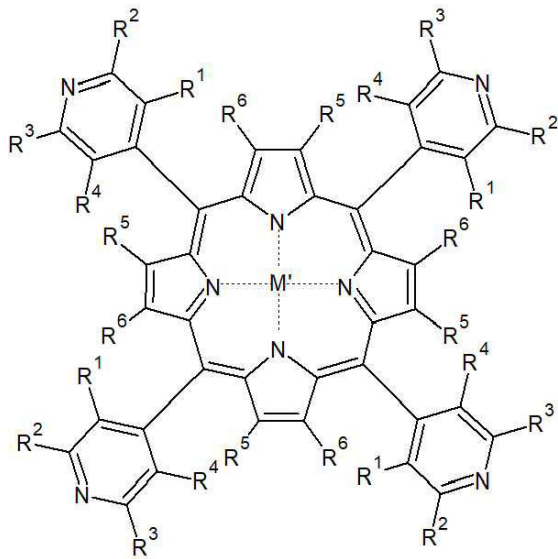
[0041] (여기서, R^1 내지 R^6 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택되고, M은 2가 금속이다.)

[0042] [화학식 2a]



[0043]

[0044] [화학식 2b]



[0045]

[0046] (여기서, R^1 내지 R^6 은 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택되고, M' 은 2가 금속이다.)

[0047] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 포피린 리간드 대 상기 피리딜 치환된 포피린 리간드의 몰비는, 2:1 내지 5:1인 것일 수 있다.

[0048] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 포피린 기반 금속유기골격체를 합성하는 단계는, 30 °C 내지 180 °C 온도에서 이루어지는 것일 수 있다.

발명의 효과

[0049] 본 발명은, 포피린 금속유기골격체 구조 내의 동공의 길이와 유사한 피리딜 치환기를 갖는 포피린 리간드를 첨가하여 신규한 포피린 기반 금속유기골격체를 제공하고, 금속유기골격체 내에 포피린 리간드의 밀도를 증가시켜 가스 흡착 및 저장 성능을 개선시킬 수 있다.

[0050] 본 발명의 포피린 기반 금속유기골격체는 촉매, 항암제, 센서 등으로 적용 분야를 확대할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0051] 도 1은, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 포피린 기반 금속유기골격체(Fe-UPF-5)의 3차원 구조체를 예시적으로 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 포피린 기반 금속유기골격체(Fe-UPF-5)의 SEM 이미지를 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 포피린 기반 금속유기골격체(Fe-UPF-5)의 1H -NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 포피린 기반 금속유기골격체(Fe-UPF-5)의 powder X-ray diffraction 패턴을 나타낸 것이다.

도 5는, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 포피린 기반 금속유기골격체(Fe-UPF-5)의 단결정 회절 데이터를 나타낸 것이다.

도 6은, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 포피린 기반 금속유기골격체(Fe-UPF-5)의 동공 크기의 분포 (pore size distribution)를 나타낸 것이다.

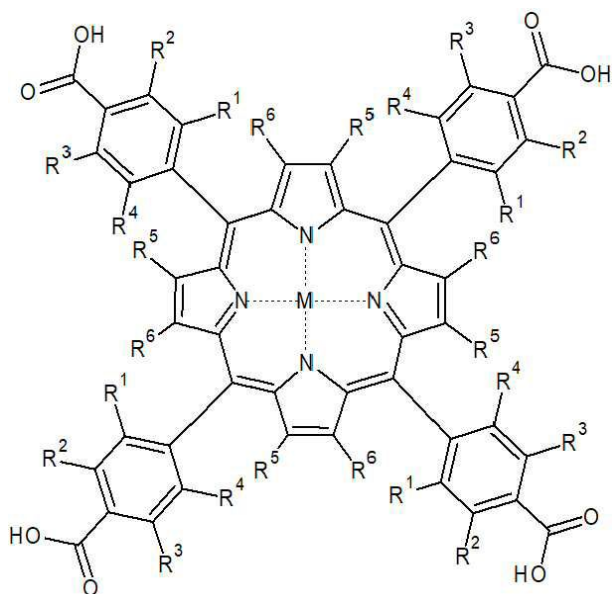
도 7은, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 포피린 기반 금속유기골격체(Fe-UPF-5)의 77K에서의 질소 흡착 데이터를 나타낸 것이다.

도 8은, 본 발명의 실시예에 따라 제조된 포피린 기반 금속유기골격체(Fe-UPF-5)의 이산화탄소 흡착 데이터를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0052] 이하 첨부된 도면을 참조하여 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 각 도면에 제시된 동일한 참조 부호는 동일한 부재를 나타낸다.
- [0053] 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 "상에" 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0054] 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성요소를 "포함"한다고 할 때, 이는 다른 구성요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다.
- [0055] 본 발명은, 포피린 기반 금속유기골격체에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 포피린 기반 금속유기골격체는 2종 이상의 포피린 리간드가 연결된 복수개의 포피린 리간드를 갖는 신규한 포피린 기반 금속유기골격체에 관한 것이다. 예를 들어, 금속 포피린 리간드 및 특정 대칭성을 갖는 피리딜 치환기를 갖는 포피린 리간드를 적용할 수 있다.
- [0056] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 포피린 기반 금속유기골격체는, 금속 클러스터 노드(node); 상기 노드와 결합되는 치환기를 갖는 금속 포피린 리간드인 제1 링커; 및 상기 제1 링커의 중심 금속에 배위되는 피리딜 치환기를 갖는 리간드인 제2 링커;를 포함하고, 상기 노드, 제1 링커 및 제2 링커는 서로 연결되어 3차원 결정 구조체의 포피린 기반 금속유기골격체로 조립될 수 있다.
- [0057] 상기 결합은, 공유결합, 배위결합, 이온결합 또는 화학흡착일 수 있고, 상기 연결은 이러한 결합에 의해서 3차원 결정 구조체를 형성할 수 있다.
- [0058] 상기 3차원 구조체는, 다각기둥, 다면체, 다각뿔 등일 수 있고, 상기 다면체는 1종 이상의 다각기둥, 1종 이상의 다각뿔 또는 이 둘의 조합으로 형성될 수 있다.
- [0059] 도 1을 참조하면, 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 포피린 기반 금속유기골격체의 구조를 개략적으로 나타낸 것으로, 상기 제1 링커는 상기 금속 클러스터와 4개 이상의 결합 부위를 갖고, 상기 제2 링커는 템플릿 링커(template linker)로서, 4개의 피리딜 치환기를 가지며, 각 피리딜 치환기는 상기 제1 링커의 중심 금속에 배위된다. 이로써, 상기 제1 링커의 중심 금속은 5 배위수를 형성할 수 있다.
- [0060] 상기 금속 클러스터는, 전이 금속, 13족 원소, 14족 원소, 15족 원소, 란탄족 원소 및 악티늄족 원소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 예를 들어, 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt), 금(Au), 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 어븀(Er), 이터븀(Yb), 토륨(Th), 세륨(Ce), 하프늄(Hf) 및 우라늄(U)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 어느 하나를 포함할 수 있으며, 바람직하게는 지르코늄(Zr), 이트륨(Y), 가돌리늄(Gd), 터븀(Tb), 디스프로슘(Dy), 어븀(Er), 이터븀(Yb), 토륨(Th), 세륨(Ce), 하프늄(Hf) 및 우라늄(U)이며, 더 바람직하게는 지르코늄 클러스터이다. 예를 들어, $[Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(H_2O)_6(OH)_6(COO)_6]$ 이다.
- [0061] 상기 제1 링커는 하기의 화학식 1로 표시되고 각 치환기는 금속유기골격체의 조립 시 연결 부위를 형성할 수 있다.

[0062] [화학식 1]



[0063]

[0064] 여기서, R^1 내지 R^5 중 적어도 하나는 금속 클러스터와 결합되는 치환기이며, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1 \sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2 \sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1 \sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택되고, M은 2가 금속이다.

[0065] 상기 R^1 및 R^4 는, 금속유기골격체의 용이한 형성을 위해서, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{10}$ 알케닐기, $C_2 \sim C_{10}$ 알키닐기 및 $C_1 \sim C_{10}$ 알콕시기에서 선택되고, 더 바람직하게는 수소, 할로젠, $C_1 \sim C_5$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_5$ 알케닐기 및 $C_2 \sim C_5$ 알키닐기에서 선택될 수 있다.

[0066] 상기 R^2 내지 R^3 는, 상기 R^1 및 R^4 와 동일하거나 또는 더 작은 치환기, 예를 들어, 탄소수가 더 낮은 치환기일 수 있다. 이는 -COOH와 금속노드 결합을 용이하게 유도하기 위한 것이다. 상기 R^2 내지 R^3 는, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1 \sim C_3$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_3$ 알케닐기 및 $C_2 \sim C_3$ 알키닐기에서 선택되고, 더 바람직하게는 수소 및 할로젠에서 선택될 수 있다.

[0067] 상기 R^5 내지 R^6 는, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1 \sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_{10}$ 알케닐기, $C_2 \sim C_{10}$ 알키닐기 및 $C_1 \sim C_{10}$ 알콕시기에서 선택되고, 더 바람직하게는 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1 \sim C_5$ 의 알킬기, $C_2 \sim C_5$ 알케닐기 및 $C_2 \sim C_5$ 알키닐기에서 선택될 수 있다.

[0068] 상기 할로젠은, F, Cl, Br 및 I에서 선택될 수 있다.

[0069] 상기 M은, 금속이며, 예를 들어, 주석(Sn), 이리듐(Ir), 카드뮴(Cd), 로듐(Rh), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt) 및 금(Au)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 바람직하게는 2가 금속이며, 더 바람직하게는 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn)일 수 있다.

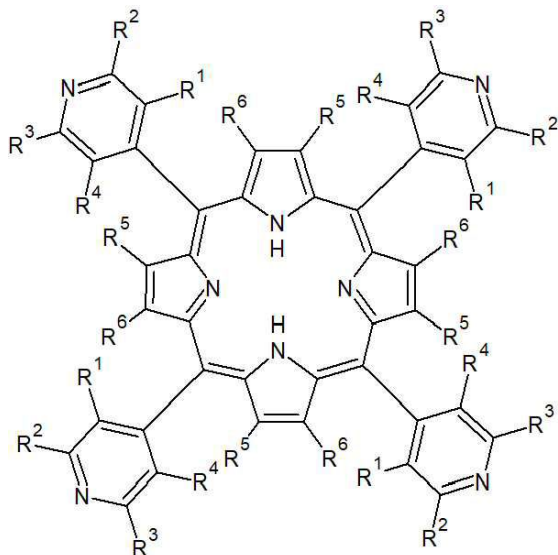
[0070] 상기 제2 링커는 하기의 화학식 2로 표시된 4개의 피리딜 치환기를 갖는 포피린 리간드이며, 상기 제2 링커는 상기 제1 링커와 상기 금속 클러스터 간의 결합에 의해 형성된 금속-유기골격체 결정 내의 동공 내에서 상기 제1 링커의 중심 금속에 배위될 수 있다. 즉, 제2 링커는 상기 동공 내의 길이와 유사한 특정 대칭성을 가지는 피리딜 치환기를 갖는 리간드로써, 상기 제1 링커의 중심 금속과 배위되어 6배위를 선호하는 기존의 포피린(계) 리간드와 달리 금속유기골격체의 구조 내에서 달리 5배위수를 갖는 포피린(계) 리간드(예를 들어, 제2 링커의 비율을 조절할 경우에, 금속-유기골격체 결정 내에서 제1 링커의 중심금속 배위수가 5인 구조가 형성됨)를 형성

할 뿐만 아니라, 구조체 내의 전체 포피린 기반 리간드(즉, 제1 링커 및 제2 링커의 모두 포함)의 밀도를 증가시켜 성능, 예를 들어, 촉매, 가스 흡착 능력 및/또는 저장 능력 등을 향상시킬 수 있다.

[0071] 상기 제2 링커는 배워된 중심 금속을 포함하거나 또는 포함하지 않을 수 있고, 상기 중심 금속은, 제1 링커와 동일하거나 또는 상이한 금속인 것일 수 있다. 즉, 상기 제1 링커 및 제2 링커는 서로 상이한 중심 금속을 가지므로, 다양한 촉매 반응에 적용 가능한 촉매의 제공, 가스 흡착/저장 기능 등을 개선 또는 조절할 수 있다.

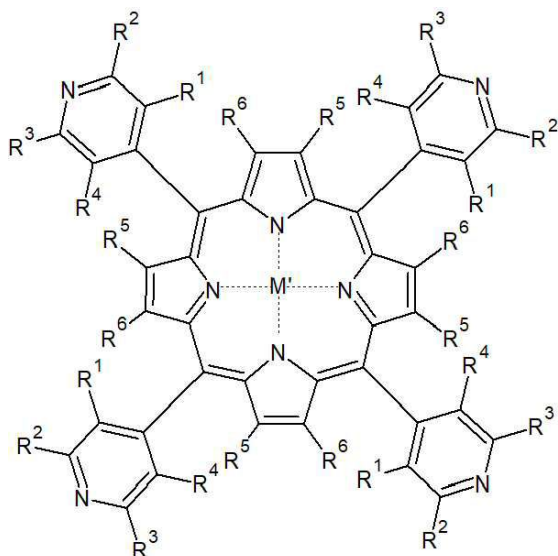
[0072] 상기 제2 링커는 하기의 화학식 2a 및 2b로 표시되는 화합물 중 1종 이상을 포함을 포함할 수 있다.

[0073] [화학식 2a]



[0074]

[0075] [화학식 2b]



[0076]

[0077] 여기서, R^1 내지 R^6 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택되고, M' 는 2가 금속이다.

[0078] 상기 R^1 및 R^4 는, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{10}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{10}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{10}$ 알콕시기에서 선택되고, 더 바람직하게는 수소, 할로젠, $C_1\sim C_5$ 의 알킬기, $C_2\sim C_5$ 알케닐기 및 $C_2\sim C_5$ 알키닐기에서 선택될 수 있다.

[0079] 상기 R^2 내지 R^3 는, 상기 R^1 및 R^4 와 동일하거나 또는 더 작은 치환기, 예를 들어, 탄소수가 더 낮은 치환기일

수 있다. 상기 R^2 내지 R^3 는, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_3$ 의 알킬기, $C_2\sim C_3$ 알케닐기 및 $C_2\sim C_3$ 알키닐기에서 선택되고, 더 바람직하게는 수소 및 할로젠에서 선택될 수 있다.

[0080] 상기 R^5 내지 R^6 는, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{10}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{10}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{10}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{10}$ 알콕시기에서 선택되고, 더 바람직하게는 수소, 할로젠, $C_1\sim C_5$ 의 알킬기, $C_2\sim C_5$ 알케닐기 및 $C_2\sim C_5$ 알키닐기에서 선택될 수 있다.

[0081] 상기 할로젠은, F, Cl, Br 및 I 에서 선택될 수 있다.

[0082] 상기 M'는 상기 M과 동일하거나 금속이며, 예를 들어, 주석(Sn), 이리듐(Ir), 카드뮴(Cd), 로듐(Rh), 알루미늄(Al), 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn), 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 바륨(Ba), 스트론튬(Sr), 칼슘(Ca), 마그네슘(Mg), 티타늄(Ti), 바나듐(V), 이트륨(Y), 지르코늄(Zr), 나이오븀(Nb), 몰리브덴(Mo), 루테튬(Ru), 팔라듐(Pd), 은(Ag), 백금(Pt) 및 금(Au)으로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다. 바람직하게는 2가 금속이며, 더 바람직하게는 망간(Mn), 철(Fe), 코발트(Co), 니켈(Ni), 구리(Cu), 아연(Zn)일 수 있다.

[0083] 상기 제1 링커 대 제2 링커의 몰비는, 2:1 내지 5:1; 또는 2:1 내지 4:1이며, 상기 몰비의 조절에 의해서 금속 유기골격체 내의 제2 링커의 양을 조절할 수 있고, 금속유기골격체의 배위수(예를 들어, 4 : 1 의 비율 시 제1 링커의 중심금속은 5 배위수 형성), 포피린계 리간드의 밀도, 다공도 등을 조절하여 가스 흡착 성능 및/또는 촉매 효과를 조절할 수 있다.

[0084] 상기 노드 대 제1 링커의 몰비는, 1:2 내지 1:5; 또는 1:3 내지 1:4이고, 상기 몰비의 조절에 의해서 동공 크기, 3차원 구조체의 형태 등을 조절할 수 있다.

[0085] 상기 포피린 기반 금속유기골격체에서 상기 노드 및 상기 제1 링커의 결합에 의해 형성된 결정 내 동공을 갖는 나노세공의 3차원 구조체이며, 상기 동공은, 3 nm 이하이며, 예를 들어, 0.1 nm 내지 2.5 nm; 또는 1.0 nm 내지 2.1 nm 일 수 있다.

[0086] 상기 포피린 기반 금속유기골격체는, 증기, 가스 또는 액상의 환경에서 가스 흡착, 운반, 저장 및 제거 기능 중 적어도 하나를 가지며, 예를 들어, 상기 가스는 암모니아, 이산화탄소, 일산화탄소, 수소, 아민, 메탄, 산소, 아르곤 및 질소로 이루어진 군에서 선택된 적어도 하나를 포함할 수 있다.

[0087] 상기 포피린 기반 금속유기골격체는 가스 흡착 및 탈착 간에 가역성을 가질 수 있다. 예를 들어, 온도, pH, 압력 및/또는 가스 농도에 따라 가스를 가역적으로 흡착(또는, 저장) 또는 흡착(또는, 저장)된 가스를 탈착할 수 있다.

[0088] 또한, 상기 포피린 기반 금속유기골격체는, 증기, 가스 또는 액상의 환경에서 게스트 분자(guest molecules)의 흡착, 운반, 저장 및 제거 기능 중 적어도 하나를 가지며, 예를 들어, 예를 들면 유기염료 흡착 및 제거, 의약품 흡착 및 제거 및 약물전달 등일 수 있다.

[0089] 상기 포피린 기반 금속유기골격체는 촉매 기능을 가지며, 구체적으로 합성 촉매, 반응 촉매, 전기화학촉매(Electrocatalyst), 광촉매(Photocatalyst), 산화 및 환원 촉매 등일 수 있으며, 예를 들어, 고리화첨가 반응 촉매(Cycloaddition reaction catalyst), 산소 환원(oxygen reduction), CO_2 환원, 고리이성화 반응 촉매(Cycloisomerization reaction catalyst), 고리화 첨가 반응 촉매(Cycloaddition reaction catalyst) 등일 수 있다.

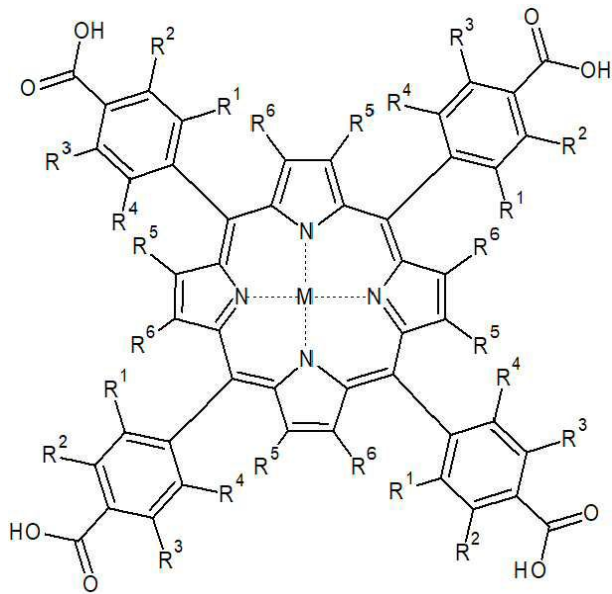
[0090] 본 발명은, 본 발명에 의한 포피린 기반 금속유기골격체를 포함하는, 가스 및/또는 게스트 분자 흡착, 운반, 저장 및/또는 제거를 위한 흡착제 및 조성물에 관한 것이다.

[0091] 상기 조성물은, 본 발명에 의한 포피린 기반 금속유기골격체; 및 용제; 를 포함할 수 있다.

[0092] 상기 포피린 기반 금속유기골격체는 가스 흡착 기능을 가지며, 특히 산소 흡착 및 운반 기능을 가지므로 헤모글로빈가 유사 또는 동일한 산소 흡착 및 운반 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 상기 포피린 기반 금속유기골격체는, 가스 제거 및/또는 가스 저장을 위한 가스 흡수체뿐만 아니라, 헤모글로빈의 대체재로 적용될 수 있다. 즉, 상기 조성물은, 포유동물 혈관 내에서 생체 내 조직으로 산소를 운반 및 확산시킬 수 있는 인공혈액(Artificial blood)으로 적용될 수 있다.

- [0093] 상기 조성물은, 온도, pH, 압력 및/또는 가스 농도에 따라 가스 흡착 및 탈착에서 가역성을 가질 수 있다.
- [0094] 또한, 상기 조성물은, 게스트 분자(guest molecules)의 흡착, 운반, 저장 기능 및/또는 제거에 적용될 수 있다.
- [0095] 상기 포피린 기반 금속유기골격체는 상기 조성물 중 0.001 중량% 내지 99 중량%로 포함될 수 있다.
- [0096] 상기 용매는, 조성물의 적용분야 및 구성성분의 용해, 분산 등을 위해서 적절하게 선택될 수 있다. 즉, 물, 극성 및 비극성 용매의 유기용매일 수 있으며, 보다 구체적으로, 물, 완충액, 식염수, 메틸아세테이트, 톨루엔, 피리딘, DMF, 디클로로메탄, 클로로포름, 글리콜, C₁₋₆ 알콜, 폴리에테르, C₃₋₅ 케톤, C₃₋₆ 에스테르, C₄₋₅ 에테르, 에틸렌글리콜, 다이에틸렌글리콜, 폴리에틸렌글리콜, 1,2-프로판다이올 및 도데칸다이올 등일 수 있다.
- [0097] 예를 들어, 상기 유기 용매는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올을 포함하는 알콜 용매; 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란을 포함하는 에테르 용매; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노에틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르를 포함하는 알콜 에테르 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논을 포함하는 케톤 용매; N-메틸-2-피릴리딘, 2-피릴리딘, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드를 포함하는 아미드 용매; 디메틸술폰사이드, 디에틸술폰사이드를 포함하는 술폰사이드 용매; 디에틸술폰, 테트라메틸렌 술폰을 포함하는 술폰 용매; 아세토니트릴, 벤조니트릴을 포함하는 니트릴 용매; 알킬아민, 시클릭 아민, 아로마틱 아민을 포함하는 아민 용매; 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레이트, 프로필프로피오네이트를 포함하는 에스테르 용매; 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트를 포함하는 카르복실산 에스테르 용매; 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌을 포함하는 방향족 탄화수소 용매; 헥산, 헵탄, 시클로헥산을 포함하는 지방족 탄화수소 용매; 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카본테트라클로라이드, 디클로로메탄, 디클로로에탄을 포함하는 할로젠화된 탄화수소 용매; 프로필렌 카보네이트; 에틸렌 카보네이트; 디메틸카보네이트; 디부틸카보네이트; 에틸메틸카보네이트; 디부틸카보네이트; 니트로메탄; 및 니트로벤젠 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0098] 상기 조성물은, 적용 분야에 따라 약학적으로 허용 가능한 담체를 더 포함할 수 있고, 상기 담체는 본 발명의 기술 분야에서 알려지고, 표준 약학적 담체를 포함할 수 있다. 예를 들어, 완충액, 염수 용액, 유화액, 멸균 용액, 락토오스, 수크로오스, 소르비톨, 만니톨, 전분, 아밀로펙틴, 셀룰로오스, 과당 성분, 우유, 당, 젤라틴, 스테아르산, 마그네슘 또는 칼슘 스테아레이트 등의 부형제일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.
- [0099] 본 발명은, 본 발명에 의한 포피린 기반 금속유기골격체를 포함하는 촉매에 관한 것이다. 상기 촉매는, 합성 촉매, 반응 촉매, 전기화학촉매(Electrocatalyst), 광촉매(Photocatalyst), 산화 및 환원 촉매 등일 수 있으며, 예를 들어, 고리화첨가 반응 촉매(Cycloaddition reaction catalyst), 산소 환원(oxygen reduction), CO₂환원, 고리이성화 반응 촉매(Cycloisomerization reaction catalyst), 고리화 첨가 반응 촉매(Cycloaddition reaction catalyst) 등일 수 있다.
- [0100] 본 발명은, 본 발명에 의한 포피린 기반 금속유기골격체를 포함하는 센서를 제공할 수 있다. 상기 센서는, 독성 가스 감지 센서, H₂O₂, UA, XA 및/또는 HX의 감지 센서, 형광 및 비색 센서(Fluorescent and colormetric sensor), pH 센서, 산소 감지 센서, TNT 감지 센서 등 다양한 분야에 적용될 수 있다.
- [0101] 본 발명은, 본 발명에 의한 포피린 기반 금속유기골격체의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 기존에 보고되지 않았고, 합성할 수 없었던 신규한 구조를 갖는 포피린 기반 금속유기골격체를 2종 이상의 포피린계 리간드를 이용하여 합성할 수 있다.
- [0102] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, “one-pot synthesis” 공정으로 제조될 수 있다. 즉, 금속 클러스터 형성을 위한 출발물질; 하기의 화학식 1으로 표시되는 포피린 리간드; 하기의 2a 내지 2b로 표시되는 피리딘 치환기를 갖는 포피린 리간드 중 1종 이상; 및 용매; 를 혼합하고, 가열하여 포피린 기반 금속유기골격체를 합성하는 단계;를 포함할 수 있다.

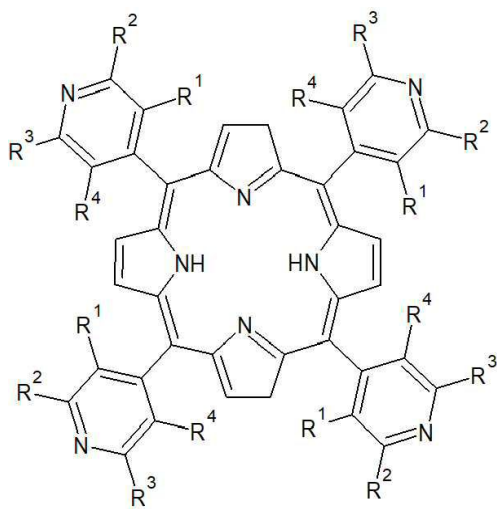
[0103] [화학식 1]



[0104]

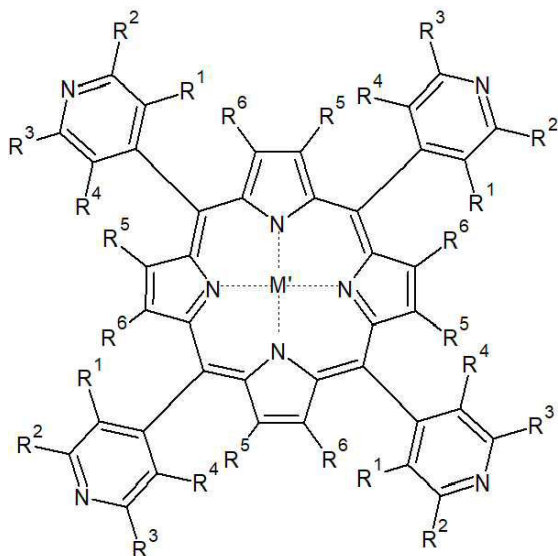
[0105] 여기서, R^1 내지 R^6 은, 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택되고, M은 2가 금속이다.)

[0106] [화학식 2a]



[0107]

[0108] [화학식 2b]



[0109]

[0110] (여기서, R^1 내지 R^6 은 각각, 수소, 하이드록실기(-OH), 할로젠, $C_1\sim C_{20}$ 의 알킬기, $C_2\sim C_{20}$ 알케닐기, $C_2\sim C_{20}$ 알키닐기 및 $C_1\sim C_{20}$ 알콕시기에서 선택되고, M' 은 2가 금속이다.)

[0111] 상기 포피린 기반 금속유기골격체를 합성하는 단계는, 혼합물을 교반하면서 상온 이상; 30 °C 내지 180 °C; 50 °C 내지 150 °C; 또는 80 °C 내지 130 °C의 반응 온도에서 진행할 수 있다. 상기 반응 온도에서 30분 이상; 1 시간 이상; 1 시간 내지 30 시간 동안 진행될 수 있다.

[0112] 상기 금속 클러스터 형성을 위한 출발물질은, 지르코늄(Zr) 금속염이며, 할로젠염, 할로젠염, 암모늄염, 탄산염, 황산염, 질산염, 인산염, 카르복실산염, 아세트산염, 히드록시드염 및 탄산수소염으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0113] 상기 포피린 리간드 대 피리딜 치환기를 갖는 포피린 리간드의 몰비는, 2:1 내지 5:1이고, 상기 금속염 대 포피린 리간드의 몰비는 1:2 내지 1:5; 또는 1:3 내지 1:4일 수 있다.

[0114] 상기 포피린 기반 금속유기골격체를 합성하는 단계는, 상기 용매는, 물, 유기용매이며, 보다 구체적으로, 상기 유기 용매는, 메탄올, 에탄올, 프로판올, 이소프로판올, 부탄올, 이소부탄올을 포함하는 알콜용매; 디에틸에테르, 디프로필에테르, 디부틸에테르, 부틸에틸에테르, 테트라하이드로퓨란을 포함하는 에테르 용매; 에틸렌글리콜, 프로필렌글리콜, 에틸렌글리콜모노메틸에테르, 에틸렌글리콜모노부틸에테르를 포함하는 알콜 에테르 용매; 아세톤, 메틸에틸케톤, 메틸이소부틸케톤, 시클로헥사논을 포함하는 케톤 용매; N-메틸-2-피릴리딘, 2-피릴리딘, N-메틸포름아미드, N,N-디메틸포름아미드를 포함하는 아미드 용매; 디메틸술폰, 디에틸술폰을 포함하는 술폰 용매; 디에틸술폰, 테트라메틸렌 술폰을 포함하는 술폰 용매; 아세토니트릴, 벤조니트릴을 포함하는 니트릴 용매; 알킬아민, 시클릭 아민, 아로마틱 아민을 포함하는 아민 용매; 메틸 부틸레이트, 에틸부틸레이트, 프로필프로피오네이트를 포함하는 에스테르 용매; 에틸 아세테이트, 부틸아세테이트를 포함하는 카르복실산 에스테르 용매; 벤젠, 에틸벤젠, 클로로벤젠, 톨루엔, 자일렌을 포함하는 방향족 탄화수소 용매; 헥산, 헵탄, 시클로헥산을 포함하는 지방족 탄화수소 용매; 클로로포름, 테트라클로로에틸렌, 카본테트라클로라이드, 디클로로메탄, 디클로로에탄을 포함하는 할로겐화된 탄화수소 용매; 프로필렌 카보네이트; 에틸렌 카보네이트; 디메틸카보네이트; 디부틸카보네이트; 에틸메틸카보네이트; 디부틸카보네이트; 니트로메탄; 및 니트로벤젠 등일 수 있으나, 이에 제한되지 않는다.

[0115] 이하, 본 발명의 금속유기골격체에 대하여 실시예 및 도면을 참조하여 구체적으로 설명하도록 한다. 그러나, 본 발명이 이러한 실시예 및 도면에 제한되는 것은 아니다.

[0116] [실시예 1]

[0117] Fe-UPF-5의 합성

[0118] 16 ml 바이알 내에 FeTCPP (3.1 mg, 0.004 mmol), H_2TPyP (1.1 mg, 0.002 mmol), $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (17.7 mg,

0.055 mmol), 아세트산 (3.1 ml) 및 DMF (5.0 ml)을 넣고, 16ml 바이알에 넣고 혼합하고, 100 °C(30min heating)에서 12 시간동안 One-pot 반응을 진행한 이후 6 시간 동안 냉각하였다. 다음으로, DMF/아세트산은 제거되고 밤새 진공 건조하였다. 합성된 금속유기골격체의 결정의 SEM 이미지를 측정하여 도 2에 나타내었다. 도 2에서 약 2 μm 크기를 갖는 Куб형 형태의 결정 분말을 확인할 수 있다.

(1) ^1H -NMR

도 3에서 산분해 이후에 합성된 금속유기골격체인 Fe-UPF-5의 ^1H -NMR 스펙트럼을 나타내었다. 건조 이후에 60 μl D_2SO_4 및 740 μl DMSO-d_6 를 사용하여 활성화된 결정을 분해한 이후에 ^1H -NMR 스펙트럼을 측정하였다. Red 및 blue 영역에 각각 H_2TPyP 및 H_2TCPP 링커의 NMR 스펙트럼을 나타내었다.

(2) 결정 구조

합성된 금속유기골격체의 결정 구조(Fe-UPF-5)는 X-레이 회절분석법(powder X-ray diffraction) 패턴 및 단결정 회절 구조를 측정하여 각각 도 4 및 도 5에 나타내었다. 도 4에서 이론적으로 계산된 결정 구조의 회절 패턴과 합성된 금속유기골격체의 회절 패턴이 유사한 피크를 갖는 것을 확인할 수 있다. 또한, 도 5에서 합성된 금속유기골격체의 단결정 각 파라미터를 확인할 수 있다.

(2) 동공 크기 분포

합성된 금속유기골격체의 동공 크기 분포를 측정하여 도 6에 나타내었다. 도 6에서 결정 내 동공 크기가 평균적으로 2.5 nm 이하인 것을 확인할 수 있다.

(3) 흡탈착 특성

질소 가스

77 K의 온도에서 1기압까지 압력을 높여 질소 가스를 흡착시키고, 압력을 낮춰 질소 가스를 탈착시켰다. 그 결과는 도 7에 나타내었다.

이산화탄소

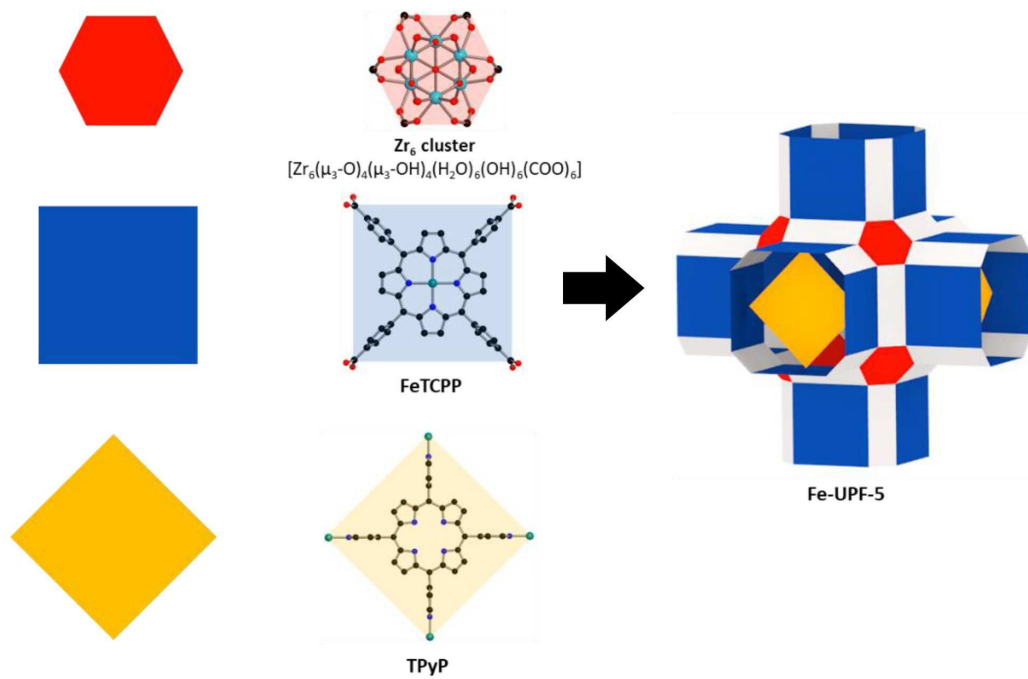
273 K의 온도 및 293 K의 온도에서 각각 1.2 기압까지 압력을 높여 이산화탄소 가스를 흡착시키고, 압력을 낮춰 이산화탄소 가스를 탈착시켰다. 그 결과는 도 8에 나타내었다.

도 7 및 도 8을 살펴보면, 본 발명에 의한 화합물은, BET 표면적 $2741(17) \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비슷한 구조인 PCN-224와 유사한 질소 흡착을 갖는 것을 확인할 수 있다.

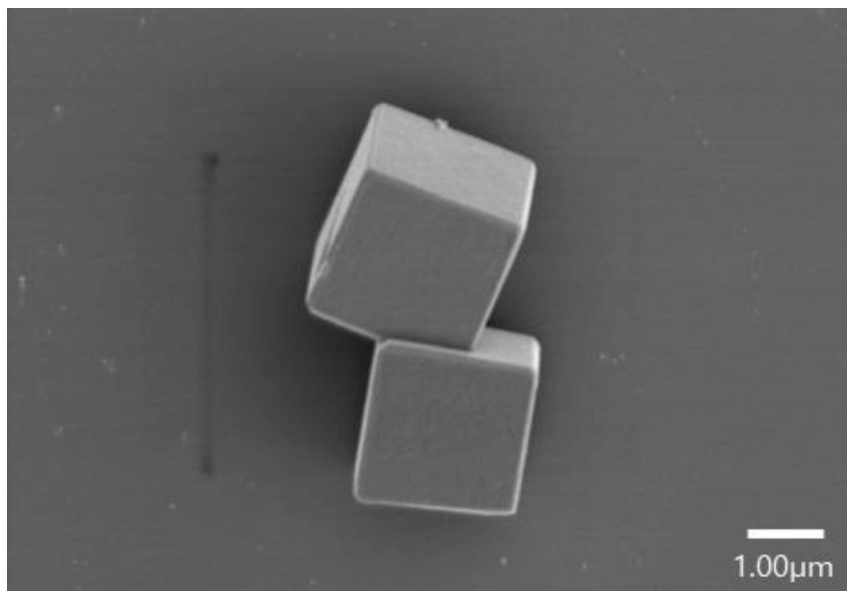
이상과 같이 실시예들이 비록 한정된 실시예와 도면에 의해 설명되었으나, 해당 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 상기의 기재로부터 다양한 수정 및 변형이 가능하다. 예를 들어, 설명된 기술들이 설명된 방법과 다른 순서로 수행되거나, 및/또는 설명된 구성요소들이 설명된 방법과 다른 형태로 결합 또는 조합되거나, 다른 구성요소 또는 균등물에 의하여 대치되거나 치환되더라도 적절한 결과가 달성될 수 있다. 그러므로, 다른 구현들, 다른 실시예들 및 특허청구범위와 균등한 것들도 후술하는 특허청구범위의 범위에 속한다.

도면

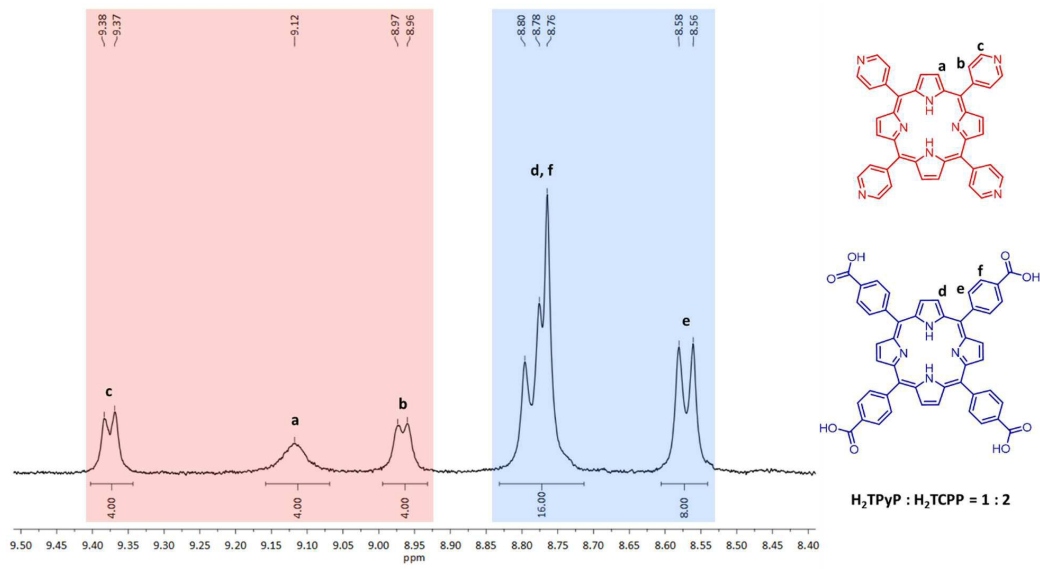
도면1



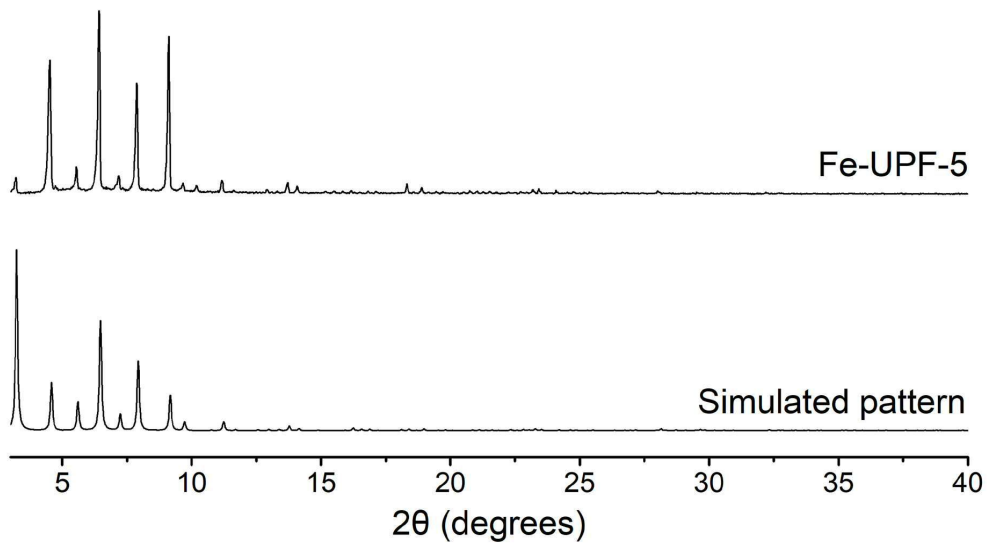
도면2



도면3



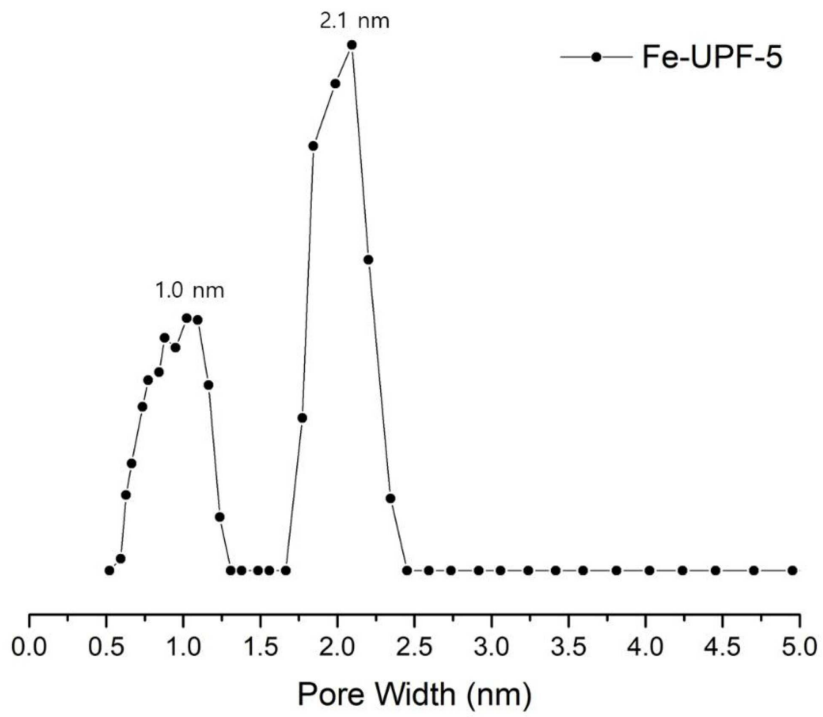
도면4



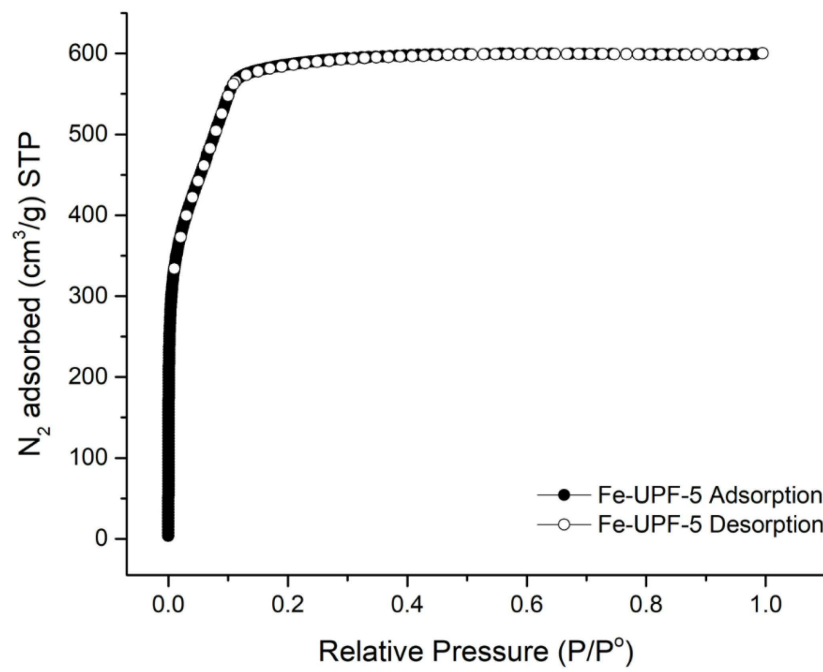
도면5

Complex	Fe-UPF-5
Formula	C ₄₀₈ H ₂₁₆ Fe ₉ N ₄₈ O ₁₃₄ Zr ₂₄
Formula weight	10626.21
Temperature / K	100(2)
Wavelength / Å	0.660
Crystal system	Cubic
Space group	Im-3m
a / Å	38.617(5)
α / °	90
V / Å ³	57587(20)
Z	2
D _c / g cm ⁻³	0.613
reflns coll.	353334
Unique reflns	8772
R _{int}	0.1917
R ₁ [I>2σ(I)]	0.0756
wR ₂ [I>2σ(I)]	0.2159
R ₁ (all data)	0.1099
wR ₂ (all data)	0.2558
GOF	1.051

도면6



도면7



도면8

