



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년11월07일
 (11) 등록번호 10-1459599
 (24) 등록일자 2014년11월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07F 1/08 (2006.01) B01J 31/12 (2006.01)
 B01J 20/06 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2012-0123697
 (22) 출원일자 2012년11월02일
 심사청구일자 2012년11월02일
 (65) 공개번호 10-2014-0057057
 (43) 공개일자 2014년05월12일
 (56) 선행기술조사문헌
 논문(초록)1-대한화학회 학술발표
 논문2-JACS
 논문(보조자료)3-DALTON TRANSACTIONS
 논문5-CHEM COMM

(73) 특허권자
 서울과학기술대학교 산학협력단
 서울특별시 노원구 공릉로 232 (공릉동, 서울과학기술대학교)
 (72) 발명자
 김철
 경기 성남시 분당구 분당로201번길 17, 111동 404호 (서현동, 효자촌현대아파트)
 황인홍
 경기 남양주시 오남읍 진건오남로555번길 19, 101동 1403호 (신동아아파트)
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 4 항

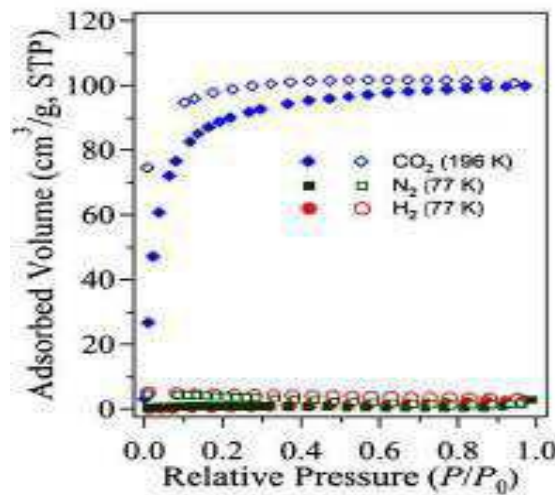
심사관 : 방성철

(54) 발명의 명칭 신규한 Cu-MOF 화합물, 이를 포함하는 선택적 CO₂ 흡착체 및 불균일 에스터 교환 반응 촉매

(57) 요약

본 발명은 글루타르산 및 비피리딘 리간드에 의해 연결된 Cu₂ 복핵 단위(dinuclear unit), 보다 상세하게는 {Cu₂(Glu)₂(μ-bpa)} · (CH₂CN) 또는 [{Cu₂(Glu)₂(μ-bpp)} · (C₃H₆O)]의 Cu₂ 복핵 단위(dinuclear unit)를 포함하는 Cu-MOF 화합물에 관한 것이다. 본 발명의 Cu-MOF 화합물은 CO₂에 대한 선택적 흡착성을 나타내므로, 선택적 CO₂ 흡착체로 이용될 수 있고, 에스터 교환 반응에서 효율적이고 쉽게 재활용할 수 있는 불균일 에스터 교환 반응 촉매로 이용될 수 있다.

대표도 - 도10



(72) 발명자

배정미

서울 노원구 동일로176길 39-12, 101동 509호 (공릉동, 현대아파트)

조영단

경기 부천시 소사구 경인로29번길 32, 10동 802호 (송내동, 우성아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2011-0364

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 KIST

연구사업명 원천기술개발사업-신기술융합형성장동력사업

연구과제명 생반응 모방 시스템을 이용한 소재기술 개발

기여율 1/1

주관기관 KIST

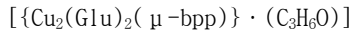
연구기간 2009.07.01 ~ 2012.06.30

특허청구의 범위

청구항 1

글루타르산 및 비피리딘 리간드에 의해 연결된 하기 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위(dinuclear unit)를 포함하는 Cu-MOF 화합물.

[화학식 2]

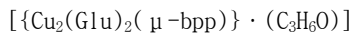


상기 화학식 2에서 Glu는 글루타르산이고, bpp는 1,3-비스(4-피리딜)프로페인이다.

청구항 2

하기 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 선택적 CO₂ 흡착체.

[화학식 2]

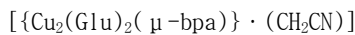


상기 화학식 2에서 Glu는 글루타르산이고, bpp는 1,3-비스(4-피리딜)프로페인이다.

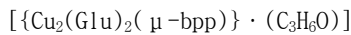
청구항 3

하기 화학식 1 또는 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 불균일 에스터 교환 반응 촉매.

[화학식 1]



[화학식 2]



상기 화학식 1 및 화학식 2에서 Glu는 글루타르산이고, bpa는 1,2-비스(4-피리딜)에테인이고, bpp는 1,3-비스(4-피리딜)프로페인이다.

청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 에스터 교환 반응은 40 내지 60°C에서 진행되는 것을 특징으로 하는 불균일 에스터 교환 반응 촉매.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 Cu-MOF 화합물, 이를 포함하는 선택적 CO₂ 흡착체 및 불균일 에스터 교환 반응 촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] MOF(metal-organic framework) 화합물은 유기화합물에 배워진 금속 이온의 우리 구조(cage structure)를 갖는 다공성이 큰 결정 물질이다. MOF 화합물은 수소, 질소, 이산화탄소 그리고 메탄 가스와 같은 가스들을 저장하는데 이용될 수 있다. 또한, MOF 화합물은 불균일 촉매, 분리, 약물 송달 그리고 생물학적 이미징과 같은 정교하고 다양한 분야에 이용될 수 있어 가치가 매우 큰 물질이다.

[0003] 한편, 에스터 교환 반응은 에스터기에 알코올기, 카르복실산기 또는 다른 에스터기가 반응하여 서로의 알킬기가 교환되는 반응이다. 상기 반응은 에스터 합성에 효과적인 방법이고, 산업분야에서 유기합성뿐만 아니라, 친환경적인 바이오 디젤 합성에도 사용된다. 예를 들어 바이오 디젤 합성의 경우 옥수수가 발효되면 알코올이 생성되고, 상기 에스터 교환 반응을 통해 연료를 생성할 수 있다.

[0004] 따라서, 에스터 교환 반응에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며, 본 발명자들은 신규한 MOF 화합물을 합성하여, 에스터 교환 반응의 촉매로 이용하기 위한 연구를 진행하여 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0005] (특허문헌 0001) KR 2012-0084662 A

(특허문헌 0002) KR 2012-0068770 A

발명의 내용

해결하려는 과제

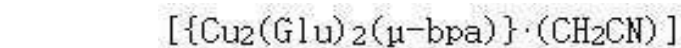
[0006] 본 발명은 Cu 금속을 포함하는 신규한 MOF 화합물을 합성하고 X-ray 분석법을 통해 상기 화합물의 결정 구조를 밝히고, 상기 화합물의 유용한 용도를 밝히는 것을 목적으로 한다.

[0007] 특히, 본 발명은 CO₂ 흡착체와 불균일(heterogeneous) 에스터 교환 반응 촉매로 유용한 신규한 Cu-MOF 화합물을 제공하는 것을 목적으로 한다.

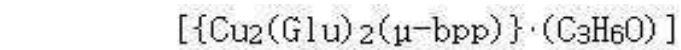
과제의 해결 수단

[0008] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 글루타르산 및 비피리딘 리간드에 의해 연결된, 하기 화학식 1 또는 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위(dinuclear unit)를 포함하는 Cu-MOF 화합물을 제공한다.

화학식 1



화학식 2



[0011] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 Glu는 글루타르산(Glutaric acid)이고, bpa는 1,2-비스(4-피리딜)에테인이고, bpp는 1,3-비스(4-피리딜)프로페인이다.

[0012] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 선택적 CO₂ 흡착체를 제공한다.

[0013] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 불균일 에스터 교환 반응 촉매를 제공한다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명에 따르면 CO₂ 흡착체와 불균일 에스터 교환 반응 촉매로 유용한 신규한 Cu-MOF 화합물을 제공할 수 있다.
- [0015] 본 발명에 따른 Cu-MOF 화합물을 포함하는 흡착체는 N₂와 H₂에 대한 CO₂ 흡착 선택성을 나타내므로, CO₂ 저장과 분리 과정을 필요로 하는 산업분야에 활용될 수 있다.
- [0016] 또한, 본 발명에 따른 Cu-MOF 화합물은 에스터 교환 반응에서 효율적인 촉매로 작용하며, 반응 후 쉽게 회수가 가능하고 반복 재사용하여도 촉매 활성을 잃지 않으므로 재사용 측면에서 유리한 에스터 교환 반응 촉매를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpa)\} \cdot (CH_2CN)_n$ 의 X-ray 결정 구조이다.
- 도 2는 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpa)\} \cdot (CH_2CN)_n$ 의 1D 채널의 중공을 나타낸 모식도이다.
- 도 3은 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpa)\} \cdot (CH_2CN)_n$ 의 1D 채널의 크기를 나타낸 도면이다.
- 도 4는 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpa)\} \cdot (CH_2CN)_n$ 의 TGA 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 5는 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpp)\} \cdot (C_3H_6O)_n$ 의 X-ray 결정 구조이다.
- 도 6은 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpp)\} \cdot (C_3H_6O)_n$ 의 1D 채널의 중공을 나타낸 모식도이다.
- 도 7은 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpp)\} \cdot (C_3H_6O)_n$ 의 1D 채널의 크기를 나타낸 도면이다.
- 도 8은 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpp)\} \cdot (C_3H_6O)_n$ 의 TGA 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 9는 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpa)\} \cdot (CH_2CN)_n$ 의 N₂, H₂ 및 CO₂ 가스 흡착 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 10은 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpp)\} \cdot (C_3H_6O)_n$ 의 N₂, H₂ 및 CO₂ 가스 흡착 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 11은 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpa)\} \cdot (CH_2CN)_n$ 의 온도에 따른 CO₂ 가스 흡착 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 12는 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpp)\} \cdot (C_3H_6O)_n$ 의 온도에 따른 CO₂ 가스 흡착 결과를 나타낸 도면이다.
- 도 13은 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpa)\} \cdot (CH_2CN)_n$ 와 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpp)\} \cdot (C_3H_6O)_n$ 의 CO₂ 흡착열을 나타낸 도면이다.
- 도 14는 가스 흡착에 관한 다양한 조건에서의 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpa)\} \cdot (CH_2CN)_n$ 의 PXRD 패턴으로서, (a)는 X-ray 결정 분석 데이터로부터 얻어지는 시뮬레이션된 패턴이고, (b)는 제조한 화학식 1의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물(이하, MOF1)의 PXRD 패턴이고, (c)는 CHCl₃-교환된 샘플의 PXRD 패턴이고, (d)는 N₂ 흡착 분석 후의 PXRD 패턴이다.
- 도 15는 가스 흡착에 관한 다양한 조건에서의 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpp)\} \cdot (C_3H_6O)_n$ 의 PXRD 패턴으로서, (a)는 X-ray 결정 분석 데이터로부터 얻어지는 시뮬레이션된 패턴이고, (b)는 제조한 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물(이하, MOF2)의 PXRD 패턴이고, (c)는 CHCl₃-교환된 샘플의 PXRD 패턴이고, (d)는 N₂ 흡착 분석 후의 PXRD 패턴이다.
- 도 16은 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpa)\} \cdot (CH_2CN)_n$ 을 촉매로 이용한 페닐 아세테이트의 에스터 교환 반응의 시간 경과에 따른 전환율을 나타낸 도면이다.
- 도 17은 에스터 교환 반응에 관한 다양한 조건에서의 $\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpa)\} \cdot (CH_2CN)_n$ 의 PXRD 패턴으로서, (a)는 X-ray 결정 분석 데이터로부터 얻어지는 시뮬레이션된 패턴이고, (b)는 제조한 MOF1 화합물의 PXRD 패턴이고, (c)는 에스터 교환 반응 후에 회수된 Cu-MOF 화합물의 PXRD 패턴이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0019] 본 발명은 글루타르산 및 비피리딘 리간드에 의해 연결된 하기 화학식 1 또는 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물을 제공한다.
- [0020] [화학식 1]
- [0021] [$\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpa)\} \cdot (CH_2CN)$]
- [0022] [화학식 2]
- [0023] [$\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpp)\} \cdot (C_3H_6O)$]
- [0024] 상기 화학식 1 및 화학식 2에서 Glu는 글루타르산이고, bpa는 1,2-비스(4-피리딜)에테인이고, bpp는 1,3-비스(4-피리딜)프로페인이다.
- [0025] 상기 화학식 1의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물(이하, "MOF1"이라고 한다)은 단사정계의 C2/c 공간 그룹으로 결정체를 이루고, 상기 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물(이하, "MOF2"라고 한다)은 사방정계의 Pccn 공간 그룹으로 결정체를 이루고 있다.
- [0026] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 선택적 CO₂ 흡착체를 제공한다.
- [0027] 본 발명에 따른 CO₂ 흡착체는 N₂ 와 H₂ 에 비해 CO₂ 에 대한 선택적인 흡착력을 나타낸다.
- [0028] 특히, 본 발명에 따른 CO₂ 흡착체는 273K와 298K와 같은 높은 온도에서 CO₂ 흡착 능력이 우수하여, CO₂ 저장과 분리 과정이 필요한 산업 분야에 활용될 수 있다.
- [0029] 본 발명은 상기 화학식 1 또는 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 불균일 에스터 교환 반응 촉매를 제공한다.
- [0030] 에스터 교환 반응(transesterification)에서 본 발명의 Cu-MOF 화합물에 포함된 구리(Cu)는 반응물인 에스터의 카보닐 산소에 결합하여 카보닐 탄소의 친전자 활성을 증가시킴으로써 에스터 교환 반응을 촉매한다.
- [0031] 상기 에스터 교환 반응 촉매는, 상기 화학식 1의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물을 포함하는 것이 에스터 교환 반응 속도 면에서 보다 바람직하다.
- [0032] 또한, 상기 에스터 교환 반응은 40 내지 60 °C 에서 진행되는 것이 효율 면에서 바람직하고, 보다 바람직하게는 45 내지 55 °C인 것이 좋다.
- [0033] 본 발명의 에스터 교환 반응 촉매는 불균일하여 쉽게 회수 가능하고 재사용시에도 촉매 활성을 쉽게 잃지 않으므로 재활용성이 우수하다.
- [0034] 이하, 본 발명을 실시예 및 실험예를 통해 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예 및 실험예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서 본 발명은 하기에 의해 한정되지 않고 다양하게 수정 및 변경될 수 있다.
- [0035] <실시예 1>

- [0036] $[\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpa)\} \cdot (CH_3CN)]_n$ 화합물의 제조
- [0037] 글루타르산 13.3 mg(0.1 mmol)과 $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 23.7 mg(0.1 mmol)을 H_2O 4 mL에 용해시키고, 1,2-비스(4-피리딜)에테인 리간드(37.2 mg, 0.2 mmol)의 아세트나이트릴 용액 4 mL으로 조심스럽게 층을 올려 화학식 1로 표시되는 Cu-MOF 화합물을 수득하였다. (수득률: 55.0 %(16.7 mg))
- [0038] X-ray 결정 구조 분석
- [0039] 수득한 Cu-MOF 화합물에 대해 X-ray 결정 구조 분석을 실시하였다. X-ray 분석을 위한 적절한 결정은 2주 안에 얻어졌다. 도 1에서 보이듯이, 화학식 1로 표시되는 Cu-MOF 화합물(MOF1)은 글루타르산에 의해서 연결된 Cu_2 복핵 단위(dinuclear unit)를 포함하여 이차원(2D) 시트들을 형성하며, 상기 시트들은 또한 bpa 리간드에 의해 연결되어 무한한 삼차원(3D) 골격(frame work)을 형성함을 알 수 있었다.
- [0040] 글루타르산의 카르복실산기는 연결 배위 모드(bridging coordination mode)($\eta 1: \eta 1: \mu 2$)에서 외륜 형태(paddle-wheel type) $Cu_2(CO_2)_4$ 복핵의 이차적 구조단위(secondary building unit, SBU)를 형성하는 2개의 Cu^{II} 이온들을 연결하고 있으며, 각 Cu^{II} 이온의 배위 기하구조는 적도 방향으로 4개의 카르복실산기의 산소 원자와 축 방향으로 피리딜 질소 원자로 이루어지는 정사각뿔 형태로서, 상기 Cu_2 복핵 단위의 $Cu \cdots Cu$ 거리는 2.6525(10) Å이었다.
- [0041] 상기 MOF1 화합물의 일차원(1D) 채널에 아세트나이트릴 용매를 포획(captured)하고, 용매 없는 MOF1 화합물에 대해 PLATON 분석을 실시한 결과, 중공 부피는 28.4 %인 것으로 추정되었다.
- [0042] 상기 MOF1 화합물은 도 2에서 보이듯이, 용매 분자 없이 잘 규정된(well-defined) 1D 채널을 포함한다. 상기 MOF1 화합물은 공극 크기와 중공 부피가 상이하지만 형태가 매우 유사한 공극들을 갖는다. 이러한 유사성과 상이성은 다른 요소들을 억제할 수 있기 때문에 가스 흡착 능력을 조사하는데 이점이 될 수 있다.
- [0043] 도 3에서 보이듯이, 공극 크기는 H21 원자에 의한 2개의 평면과 H14B에 의해 결정된 2개의 평면 사이의 거리에 의해서 5.37 Å X 4.09 Å로 추정되었다.
- [0044] 추가적으로 열무게 분석(thermogravimetric analysis)을 실시한 결과 추정되는 구조는 X-ray 분석에 의해 얻은 구조와 일치하였다.
- [0045] 또한 도 4에서 보이듯이 TGA 분석 결과, MOF1 화합물은 265 °C에서 아세트나이트릴 용매를 전부 잃음을 알 수 있었다.
- [0046] <실시에 2>
- [0047] $[\{Cu_2(Glu)_2(\mu-bpp)\} \cdot (C_3H_6O)]_n$ 화합물의 제조
- [0048] 글루타르산 13.3 mg(0.1 mmol)과 $Cu(NO_3)_2 \cdot H_2O$ 23.7 mg(0.1 mmol)을 H_2O 4 mL에서 용해시키고, 4,4'-트라이메틸렌 다이피리딘 리간드(40.5mg, 0.2mmol)의 아세톤 용액 4 mL으로 조심스럽게 층을 올려 MOF2 화합물을 수득하였다(수득률: 63.6%(22.3 mg)).
- [0049] X-ray 결정 구조 분석
- [0050] 수득한 Cu-MOF 화합물에 대해 X-ray 결정 구조 분석을 실시하였다. 도 5에서 보이듯이, MOF2 화합물은 글루타르산에 의해서 연결된 Cu_2 복핵 단위(dinuclear unit)를 포함하여 이차원(2D) 시트들을 형성하며, 상기 시트들은 또한 bpp 리간드에 의해 연결되어 무한한 삼차원(3D) 골격(frame work)을 형성함을 알 수 있었다.
- [0051] 글루타르산의 카르복실산기는 연결 배위 모드(bridging coordination mode)($\eta 1: \eta 1: \mu 2$)에서 외륜 형태(paddle-wheel type) $Cu_2(CO_2)_4$ 복핵의 이차적 구조단위(secondary building unit, SBU)를 형성하는 2개의 Cu^{II}

이온들을 연결하고 있으며, 각 Cu^{II} 이온의 배위 기하구조는 적도 방향으로 4개의 카르복실산기의 산소 원자와 축 방향으로 피리딜 질소 원자로 이루어지는 정사각뿔 형태로서, 상기 Cu₂ 복핵 단위의 Cu...Cu 거리는 2.6512(9) Å이었다.

[0052] 상기 MOF2 화합물의 일차원(1D) 채널에 아세톤 용매를 포획(captured)하고, 용매 없는 MOF2 화합물에 대해 PLATON 분석을 실시한 결과, 중공 부피는 32.5 %인 것으로 추정되었다.

[0053] 상기 MOF2 화합물은 도 6에서 보는 바와 같이, 용매 분자 없이 잘 규정된 1D 채널을 포함한다. 상기 MOF2 화합물은 공극 크기와 중공 부피가 상이하지만 형태가 매우 유사한 공극들을 갖는다. 이러한 유사성과 상이성은 다른 요소들을 억제할 수 있기 때문에 가스 흡착 능력을 조사하는데 이점이 될 수 있다.

[0054] 도 7에서 보이듯이, 공극 크기는 H25 원자에 의한 2개의 평면과 H12A에 의해 결정된 2개의 평면 사이의 거리에 의해서 6.67 Å X 5.27 Å로 추정되었다.

[0055] 추가적으로 열무게 분석(thermogravimetric analysis)을 실시한 결과 추정되는 구조는 X-ray 분석에 의해 얻은 구조와 일치하였다.

[0056] 또한 도 8에서 보이듯이 TGA 분석 결과, MOF2 화합물은 217 °C에서 아세톤 용매를 전부 잃음을 알 수 있었다.

[0057] <실험예 1>

[0058] 실시예 1 내지 2의 Cu-MOF 화합물을 이용한 가스 흡착 분석

[0059] 상기 화학식 1 내지 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물에 대하여 높은 순도의 N₂, H₂와 CO₂ 를 사용하여 다양한 가스에 대한 흡착 능력을 분석하였다(도 9 및 도 10).

[0060] 실시예 1 내지 2에서 제조한 화학식 1 내지 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물의 용매를 CHCl₃ 으로 교환한 후, 고진공 하에 120 °C에서 건조시켰다.

[0061] 극저온을 이용한 용적 측정 N₂ 흡착/탈착 분석을 77 K에서 Belsorp-miniII (BEL Japan)으로 수행하였다. 낮은 압력하에, 196K(2-프로판올/건조 얼음 수조), 273K(얼음 수조), 298K(물 수조)의 온도에서 Belsorp-miniII으로 CO₂ 흡착을 분석하였다. 낮은 압력의 수소 흡착 측정은 77K에서 Belsorp-miniII으로 측정하였다. 기기는 참고 물질로서 Cu-BTC (HKUST-1)를 사용하여 눈금을 매겼다. Rigaku MiniFlex (30 kV, 15 mA)를 사용하여 파우더 X-ray 회절 패턴을 얻었다. 질소 분위기 하에 TGA Q5000 (TA Instruments)으로 열무게 분석을 수행하였다. 또한, EA1112 (CE Instruments, Italy)으로 원소 분석을 수행하였다.

[0062] 상기 화학식 1 내지 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물은 충분한 공극 부피에도 불구하고 모두 77 K에서 N₂ 를 흡착하지 않았다. 298K와 273K에서 N₂의 흡착 등온선을 추가적으로 측정하였으나 N₂의 흡착을 관찰할 수 없었다.

[0063] 또한, 77 K에서 표준 용적 H₂의 흡착 분석을 수행한 결과 상기 화학식 1 내지 화학식 2의 Cu₂ 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물은 77 K에서 효율적으로 H₂를 흡착하지 않음을 알 수 있었다(도 9 및 도 10). 도 10을 참조하면, 상기 MOF2 화합물의 N₂와 H₂의 흡착량은 각각 거의 2.9 cm³ g⁻¹와 3.0 cm³ g⁻¹이었다.

[0064] 대조적으로, 상기 MOF2 화합물은 매우 효율적으로 CO₂를 흡착하였다. 도 12에서 보이듯이, 상기 MOF2 화합물은 196 K, 273 K 와 298 K에서 각각 100.0 cm³ g⁻¹ (4.46 mmol g⁻¹), 55.7 cm³ g⁻¹ (2.48 mmol g⁻¹) 와 29.1 cm³ g⁻¹ (1.30 mmol g⁻¹) 의 CO₂ 를 흡착하였다. 273 K에서 흡착량은 196 K에서의 흡착량과 비교하여 훨씬 많다. 그러므로, 상기 MOF2 화합물은 적절한 조건에서 좋은 CO₂ 흡착제이다. 도 11에서 보이듯이, 상기 MOF1 화합물은 196 K, 273 K 와 298 K 에서 각각 70.0 cm³ g⁻¹ (3.12 mmol g⁻¹), 26.4 cm³ g⁻¹ (1.18 mmol g⁻¹) 와 12.7 cm³ g⁻¹

(0.57 mmol g^{-1})의 CO_2 를 흡착하였다. 그러므로 상기 MOF1 화합물은 상기 MOF2 화합물에 비해 낮은 CO_2 흡착량을 나타냈다. 이는 상기 MOF2 화합물과 비교했을 때 상기 MOF1 화합물이 더 작은 공극 크기와 중공을 갖기 때문일 수 있다. 그러나, 상기 화학식 1 내지 화학식 2의 Cu_2 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물의 CO_2 흡착량은 이전에 보고된 Schiff 염기 결합 부분인 $\text{azpy}(N,N'$ -비스(피리딜-4-메틸렌) 하이드라진)로 연결된 $\text{Cu}_2(\text{Glu})_4$ 시트를 포함한 3D 배위 고분자의 값보다도 컸다.

[0065] 상기 화학식 1 내지 화학식 2의 Cu_2 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물에 대한 CO_2 흡착의 차이점을 조사하기 위해서, 상기 MOF 화합물들에 대한 CO_2 흡착의 등전자 흡착열(Q_{st})을 문헌에 따라서 Belsorp-miniII의 기기의 BEL Master 소프트웨어에서 시행된 서브루틴에 의해 평가하였다. 상기 서브루틴은 Clausius-Clapeyron 식을 사용하여 196 K 와 273 K 에서 얻은 흡착 데이터로부터 흡착 엔탈피를 평가하였다.

[0066] 도 13을 참조하면, 상기 화학식 1 내지 화학식 2의 Cu_2 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물은 각각 30.7 kJ mol^{-1} 와 12.6 kJ mol^{-1} 의 아주 다른 낮은 표면적 범위(low surface coverage) Q_{st} 값을 보여주었다. 상기 MOF1 화합물이 매우 향상된 낮은 표면적 범위 Q_{st} 값을 보여주는 것은 상기 MOF1 화합물이 상대적으로 더 작은 공극 크기를 가지는 때문일 수 있다.

[0067] 그럼에도 불구하고, 두 Q_{st} 값은 MOF 화합물에서 일반적으로 관찰된 Q_{st} 값의 일반적인 범위에 있다. 낮은 표면적 범위 영역에서 상기 MOF1 화합물에 대한 Q_{st} 값은 빨리 감소하여 안정 상태를 유지한다. 반면에, 상기 MOF2 화합물에 대한 Q_{st} 값은 CO_2 흡착의 증가에 따라 점차 증가하며 안정 상태를 유지한다. 이는 상기 MOF2 화합물의 채널에서 이전에 흡착된 CO_2 분자들이 흡착되고 있는 다른 CO_2 분자들과 강하게 상호작용하는 것을 시사한다. CO_2 흡착량의 변화에 따른 Q_{st} 값의 다른 양상은 상기 화학식 1 내지 화학식 2의 Cu_2 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물의 공극 크기가 다르기 때문일 수 있다.

[0068] 상기 화학식 1 내지 화학식 2의 Cu_2 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물의 골격(framework)은 도 14와 도 15의 PXRD 패턴에 의해 입증되듯이 단단하다. 미리 준비된 화학식 1 내지 화학식 2의 Cu_2 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물의 PXRD 패턴은 가스 흡착 분석을 위한 120°C 에서의 활성화 과정 중에 크게 변하지 않았으며, 원래의 패턴과 매우 비슷한 패턴이 가스 흡착 측정 후에 관찰되었다.

[0069] 결과적으로, 상기 화학식 1 내지 화학식 2의 Cu_2 복핵 단위를 포함하는 Cu-MOF 화합물에 의한 N_2 와 H_2 대비 사극자 CO_2 의 선택적인 흡착은 공극 크기 효과가 아닌 MOF에 대한 가스의 다른 흡착능에 의해서 설명될 수 있다.

[0070] <실험예 2>

[0071] 실시예 1 내지 2의 Cu-MOF 화합물을 촉매로 하는 에스터 교환 반응

[0072] 하기 표 1의 에스터 0.05mmol 을 메탄올 1.0mL 에 용해시킨 후, 상기 실시예 1 내지 실시예 2의 Cu-MOF 화합물을 각각 5.0mg (실시예 1은 $8.2 \times 10^{-3} \text{ mmol}$, 실시예 2는 $7.1 \times 10^{-3} \text{ mmol}$)씩 넣었다. 반응용액을 50°C 에서 450 rpm 으로 교반하였으며, 반응 용액으로부터 주기적으로 부분 표본($20 \mu\text{L}$ 씩)을 추출해내어 GC/Mass 분석을 통해 반응 전환율을 모니터링하였다. 반응을 3회 이상 수행하여, 평균 전환율을 산출하였다. 전환율은 반응물인 에스터의 소비량을 기준으로 산출하였다.

[0073] 반응 결과 모든 에스터가 메틸 아세테이트와 메틸 벤조에이트로 완전히 전환되었다. MOF1 화합물은 하기 표 1과 도 16에서 보여지는 바와 같이 중성 조건하에 50°C 에서 페닐 아세테이트(50 mM)와 메탄올의 에스터 교환반응을 유발기간 없이 효율적으로 촉매하여 2일 안에 100 % 전환율을 나타냈다. 동일한 시간 동안 MOF1 화합물 없이 에

스터 교환반응을 진행한 경우 전환율이 3% 미만으로 나타났다.

[0074] 대조적으로, 상기 MOF2 화합물은 동일한 조건하에서 100% 전환에 20일이 소요되어 페닐 아세테이트에 대한 낮은 반응성을 나타냈다.

[0075] [반응식 1]



[0076]

표 1

[0077]

| 구분 | 기질 | 촉매 | 100% 전환 소요 시간(일) |
|------|---------------|------|------------------|
| 시험예1 | 4-니트로페닐아세테이트 | 실시예1 | 0.3 |
| 시험예2 | 페닐 아세테이트 | 실시예1 | 2 |
| 시험예3 | 4-메틸페닐 아세테이트 | 실시예1 | 5 |
| 시험예4 | 4-니트로페닐벤조에이트* | 실시예1 | 3 |
| 시험예5 | 4-클로로페닐벤조에이트 | 실시예1 | 4 |
| 시험예6 | 페닐 벤조에이트 | 실시예1 | 8 |
| 시험예7 | 4-메틸페닐 벤조에이트 | 실시예1 | 10 |
| 시험예8 | 바이닐 아세테이트 | 실시예1 | 0.3 |
| 시험예9 | 페닐 아세테이트 | 실시예2 | 20 |
| 비교예1 | 페닐 아세테이트 | - | 전환율 3%(2일) |

[0078] *: 메탄올에 대한 용해도가 낮으므로 CH₃OH-CH₂Cl₂ (1:1) 혼합액을 용매로 사용함.

[0079] 상기 표 1에서 보는 바와 같이, 촉매로서 MOF1 화합물은 반응조건 하의 다양한 에스터에 활성적이며 그 전환 속도는 기질의 페닐부의 전자 그룹의 특성에 매우 민감하다. 전자를 끌어당기는 치환체(electron-withdrawing substituents)를 지닌 기질은 빠른 에스터 교환 반응을 나타내는 반면, 전자를 주는 치환체(electron-donating substituents)를 지닌 기질은 느린 반응을 나타낸다. 예를 들어, 에스터 합성을 위한 전구물질로서 널리 사용되는 바이닐 아세테이트는 0.3일 안에 생성물인 메틸 아세테이트로 효율적으로 전환되었다.

[0080] <실험예 3>

[0081] 재활용성의 평가

[0082] 상기 화학식 1로 표시되는 Cu-MOF 화합물(MOF1)을 사용한 페닐 아세테이트와 메탄올의 에스터 교환반응을 완료한 후, 연속 반응을 위해 상기 MOF1 화합물을 여과한 후 메탄올로 철저히 세척함으로써 회수하여 에스터 교환 반응에 재사용하고 전환율을 평가하였다. 그 결과 상기 MOF1 화합물은 하기 표 2에서 보는 바와 같이 20회의 에스터 교환 반응에서 동일하게 100%의 전환율을 나타내므로, 재활용성이 우수함을 알 수 있었다.

표 2

[0083]

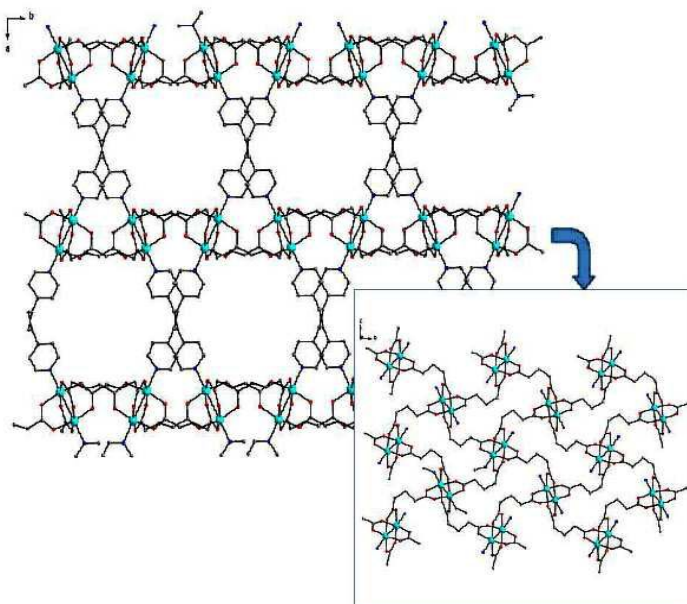
| 반응회차 | 기간(일) | 전환율(%) |
|------|-------|--------|
| 1 | 2 | 100 |
| 2 | 2 | 100 |
| 3 | 2 | 100 |
| 4 | 2 | 100 |
| 5 | 2 | 100 |

| | | |
|----|---|-----|
| 6 | 2 | 100 |
| 7 | 2 | 100 |
| 8 | 2 | 100 |
| 9 | 2 | 100 |
| 10 | 2 | 100 |
| 11 | 2 | 100 |
| 12 | 2 | 100 |
| 13 | 2 | 100 |
| 14 | 2 | 100 |
| 15 | 2 | 100 |
| 16 | 2 | 100 |
| 17 | 2 | 100 |
| 18 | 2 | 100 |
| 19 | 2 | 100 |
| 20 | 2 | 100 |

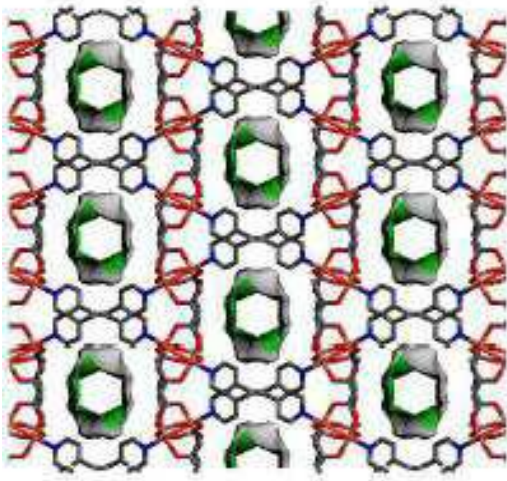
- [0084] 이와 같이 반응 회수에 상관없이 동일한 전환율을 나타내는 것이 본 발명의 불균일 촉매를 사용한 결과인 건지, 아니면 촉매 반응에서 용탈(leaching)된 금속 종이 에스터 교환 반응을 촉매하는 건지를 확인할 필요가 있었다.
- [0085] 이를 위해 반응 혼합물을 가라앉히고 상청액은 다른 용기에 부었다. 그리고, 상청액의 구리 양을 유도 결합형 플라즈마 발광 분광 분석법(ICP)에 의해 측정된 결과 2ppm 미만으로 측정되었다.
- [0086] 이러한 결과로부터 에스터 교환 반응을 촉매하는 것은 불균일 촉매인 화학식 1로 표시되는 Cu-MOF 화합물임을 알 수 있었다.
- [0087] 도 17에서 보여주듯이, 반응 후 회수된 촉매의 PXRD 패턴은 원래의 촉매의 패턴과 비슷한 것으로 나타났고, 이는 회수된 촉매의 원래의 구조가 안정함을 시사하였다.

도면

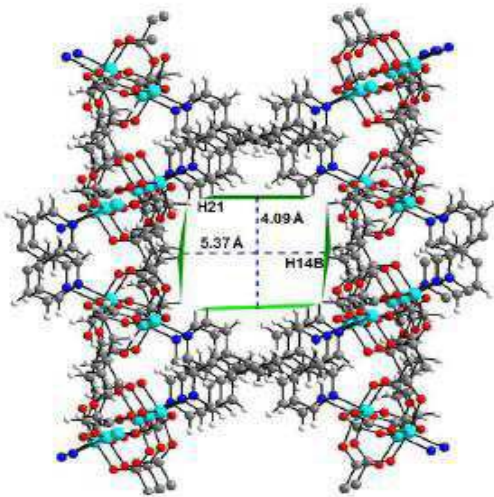
도면1



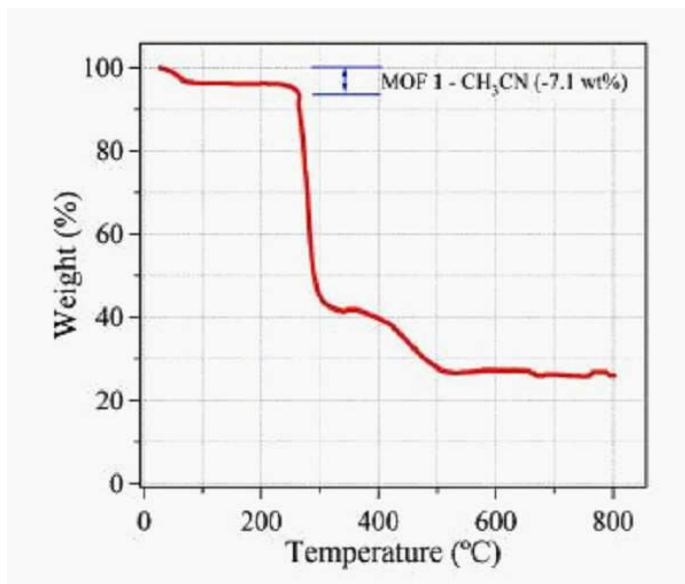
도면2



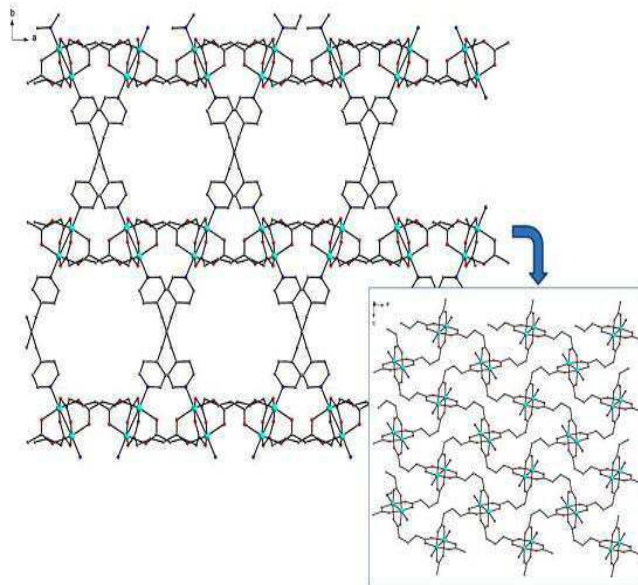
도면3



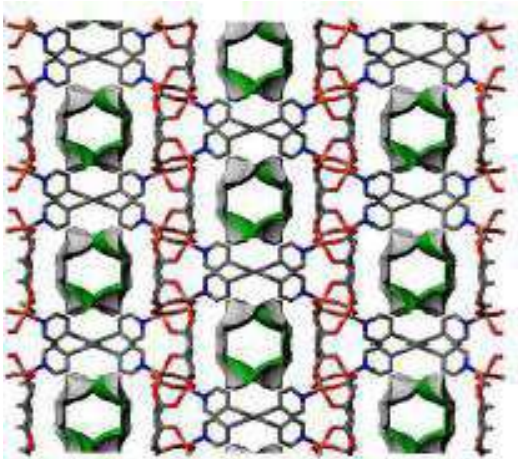
도면4



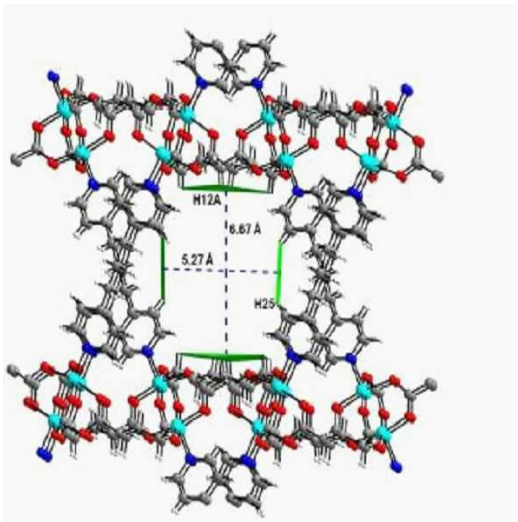
도면5



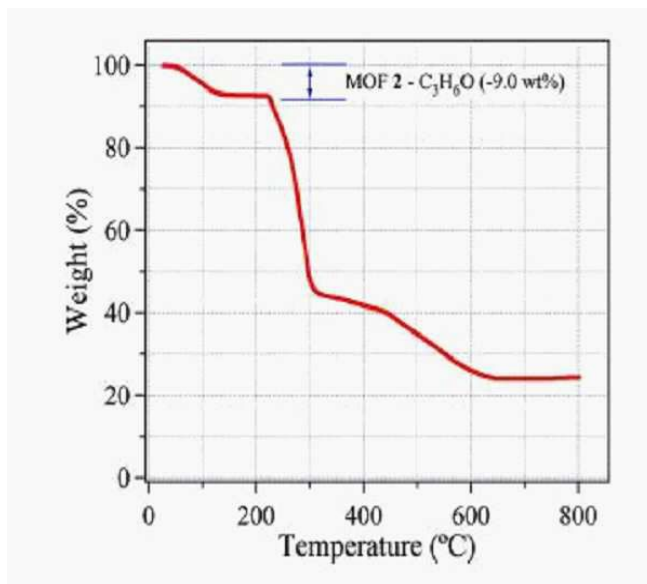
도면6



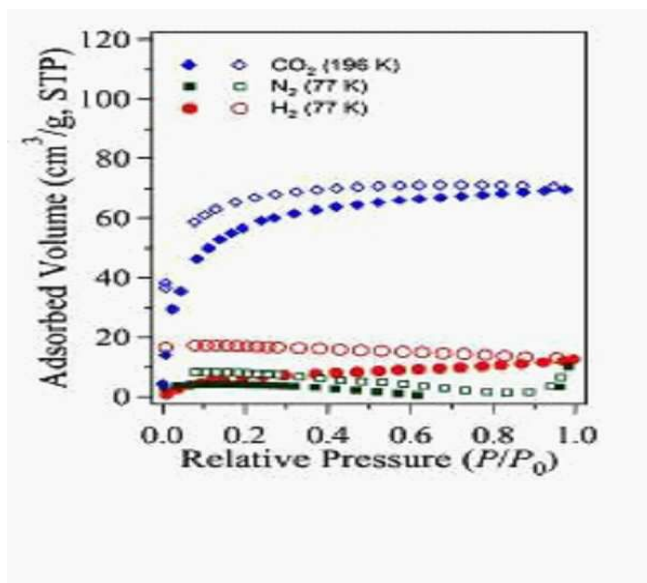
도면7



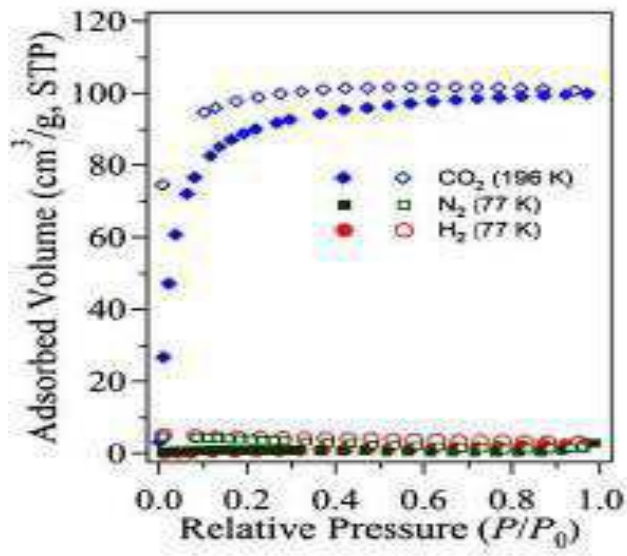
도면8



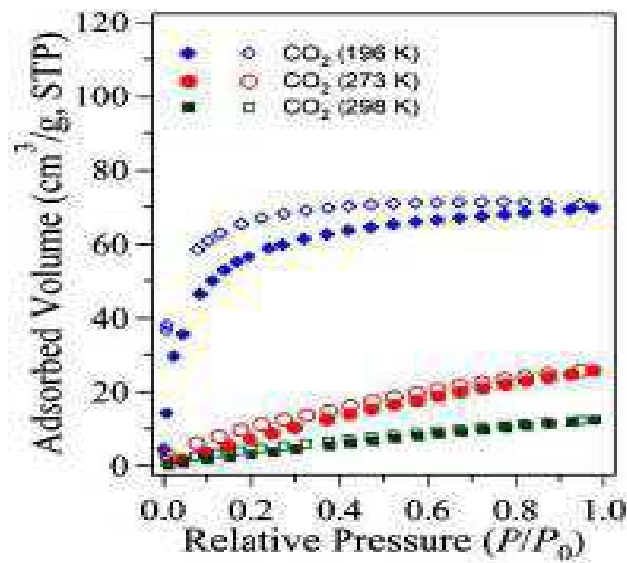
도면9



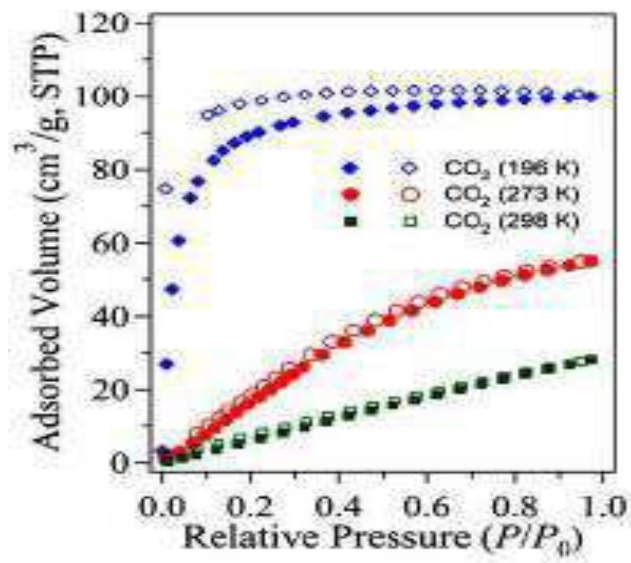
도면10



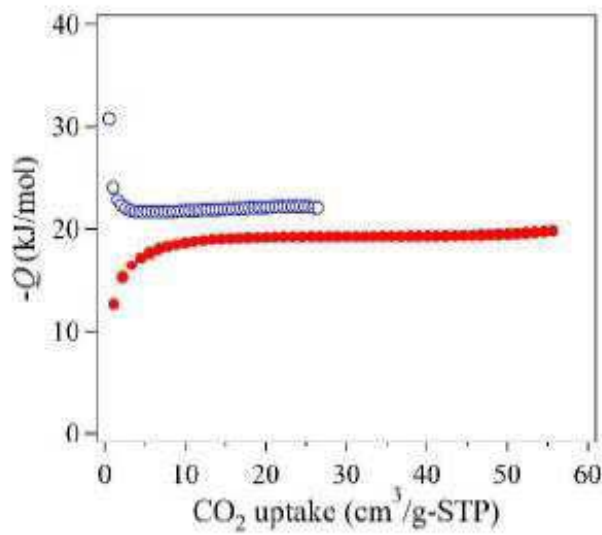
도면11



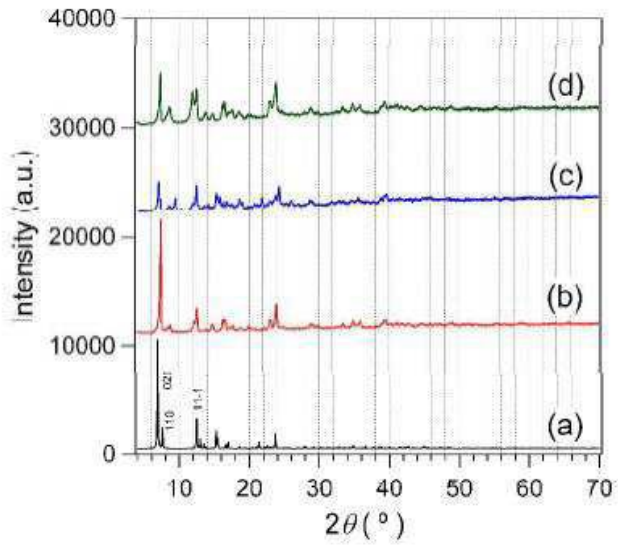
도면12



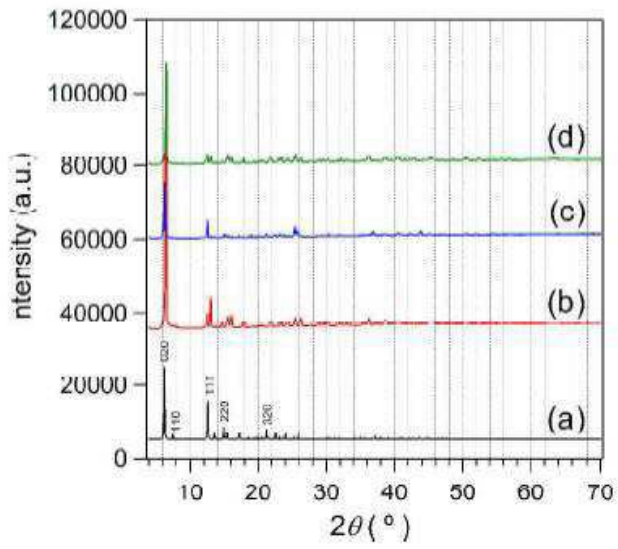
도면13



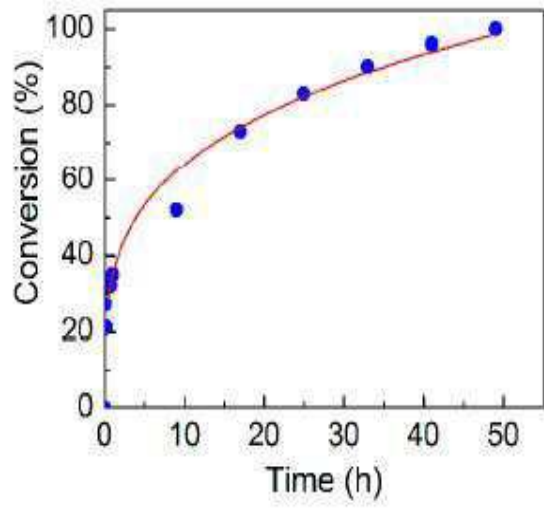
도면14



도면15



도면16



도면17

