



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년11월18일

(11) 등록번호 10-1568965

(24) 등록일자 2015년11월06일

- |  |  |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)<br/> <i>C07F 3/00</i> (2006.01) <i>C07C 233/03</i> (2006.01)<br/> <i>C07C 317/14</i> (2006.01) <i>C07C 69/76</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류<br/> <i>C07F 3/00</i> (2013.01)<br/> <i>C07C 233/03</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2015-0111598</p> <p>(22) 출원일자 2015년08월07일<br/>         심사청구일자 2015년08월07일</p> <p>(56) 선행기술조사문헌<br/>         논문: CrystEngComm, 13, pp. 433-436, 2011<br/>         KR1020120087007 A<br/>         W02013158484 A1<br/>         논문: Cryst. Growth Des., 12, pp. 2162-2165, 2012</p> | <p>(73) 특허권자<br/>         중앙대학교 산학협력단<br/>         서울 동작구 흑석동 221</p> <p>(72) 발명자<br/>         옥강민<br/>         서울특별시 양천구 신목로12길 22, 104동 807호(신정동, 롯데캐슬)</p> <p>할라크 쇼바<br/>         서울특별시 동작구 흑석로 47,202호 (흑석동, 중앙대학교)</p> <p>(74) 대리인<br/>         남건필, 박종수, 차상윤</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 5 항

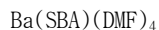
심사관 : 신귀임

(54) 발명의 명칭 금속-유기 골격 구조체

**(57) 요약**

본 발명의 금속-유기 골격 구조체는 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 나타내는 구조를 포함한다;

[화학식 1]



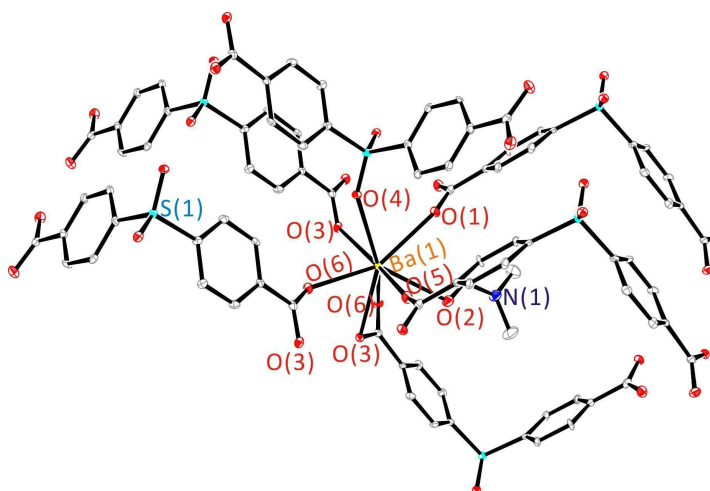
[화학식 2]



화학식 1에서, SBA는 4,4'-설포닐다이벤조에이트(4,4'-sulfonyldibenzoate)를 나타내고, DMF는 N,N-다이메틸폼아마이드(N,N-dimethylformamide)를 나타내며,

화학식 2에서, BTEC는 1,2,4,5-벤젠테트라카복실레이트 (1,2,4,5-benzenetetracarboxylate)를 나타낸다.

**대표도** - 도1



(52) CPC특허분류

**C07C 317/14** (2013.01)

**C07C 69/76** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015025954

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 (재)한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원사업(핵심연구)

연구과제명 기능성 비중심대칭 골격구조 재료 물질 개발 연구

기여율 1/1

주관기관 중앙대학교 산학협력단

연구기간 2013.06.01 ~ 2016.05.31

공지예외적용 : 있음

---

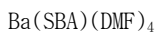
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 나타내는 구조를 포함하는 금속-유기 골격 구조체(metal-organic frameworks, MOFs);

[화학식 1]



[화학식 2]



화학식 1에서, SBA는 4,4'-설포닐다이벤조에이트(4,4'-sulfonyldibenzoate)를 나타내고, DMF는 N,N-다이메틸폼아마이드(N,N-dimethylformamide)를 나타내며,

화학식 2에서, BTEC는 1,2,4,5-벤젠테트라카복실레이트 (1,2,4,5-benzenetetracarboxylate)를 나타낸다.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

화학식 1로 나타내는 경우,

각 바륨 원자(Ba)는 각각 SBA 링커들의 카복실산기로부터 6개, SBA 링커의 설포닐기로부터 1개, 및 DMF로부터 1개, 총 8개의 산소 원자와 결합하여  $\text{BaO}_8$  다면체를 형성하고,

각  $\text{BaO}_8$  다면체는 산소를 통해 서로 가장자리(edge)를 공유하여 서로 연결되며,

상기 다면체들의 연결에 의해 형성된 채널을 포함하는 3차원 개방 골격 구조를 갖는 것을 특징으로 하는, 금속-유기 골격 구조체.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

화학식 2로 나타내는 경우,

제1 바륨 원자는 각각 BTEC 링커들의 카복실산기로부터 8개 및 물 분자( $\text{H}_2\text{O}$ )로부터 1개, 총 9개의 산소 원자와 결합하여  $\text{BaO}_9$  다면체를 형성하고,

제2 바륨 원자는 BTEC 링커들의 카복실산기로부터 10개의 산소 원자와 결합하여  $\text{BaO}_{10}$  다면체를 형성하며,

각각의  $\text{BaO}_9$  다면체 및  $\text{BaO}_{10}$  다면체는 산소를 통해 서로 가장자리를 공유하여 연결되어 층상 구조를 형성하되,

2개 이상의 층상 구조는 BTEC 링커들에 의해 연결되고,

$\text{BaO}_9$  다면체들 및  $\text{BaO}_{10}$  다면체들의 연결에 의해 형성된 채널을 포함하는 3차원 개방 골격 구조를 갖는 것을 특징으로 하는,

금속-유기 골격 구조체.

**청구항 4**

제 1항에 있어서,

질산바륨(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)과;

4,4'-설포닐다이벤조산 (4,4'-sulfonyldibenzoic acid, H<sub>2</sub>SBA) 또는 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산 (1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid, H<sub>4</sub>BTEC)의 용매열 합성 반응에 의해 형성된,

금속-유기 골격 구조체.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

질소, 수소, 이산화 탄소, 방사성 이온 또는 중금속을 흡착하는 것을 특징으로 하는,

금속-유기 골격 구조체.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 금속-유기 골격 구조체에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 신규한 구조를 갖고, 바륨을 포함하는 금속-유기 골격 구조체에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 다공성 결정 물질은 넓은 표면적과 기공 특성을 갖고며, 물질의 분리, 정제(purification), 흡착(adsorption), 촉매, 이온 교환 등 다양하게 이용된다. 이러한 다공성 결정 물질의 특성은 세공(pore) 또는 채널(channel)을 포함하는 다공성 결정 물질의 내적 구조로부터 기인하며, 다공성 결정 물질의 기공을 조절하거나 표면의 특성을 변화시켜 기존의 특성을 향상시키거나 새로운 기능을 부여할 수 있다. 대표적인 다공성 물질로는 제올라이트, 금속-유기 골격 구조(metal-organic frameworks, MOFs)물질 등이 있다.

[0003] 금속-유기 골격 구조 물질은 금속 이온과 유기물로 구성되는 다공성 화합물이다. 금속-유기 골격은 구별되는 배위수(coordination numbers)를 갖는 다양한 금속이온 및 다른 유연성(flexibility), 크기 및 배향(orientation)을 갖는 다양한 링커들(linkers)을 이용하여 설계 될 수 있다는 장점이 있다. 또한, 위상 구조(topology)를 변화시키지 않으면서 기공 부피의 확장과 기능기의 변화가 가능하여 다양한 화합물을 합성할 수 있다.

[0004] 많은 금속 양이온들을 이용한 금속-유기 골격 구조 물질이 연구되고 있다. 특히 그 중에서 알칼리토금속-유기 골격은 그들의 가변적 구조물 및 그 후속적 특성(subsequent properties)에 기인한 큰 관심을 받고 있으며, 이들에 대한 연구가 더 필요하다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 본 발명의 일 목적은 신규한 구조를 가지며, 바륨을 포함하는 금속-유기 골격 구조체를 제공하는 것이다.

**과제의 해결 수단**

[0006] 본 발명의 일 목적을 위한 금속-유기 골격 구조체(metal-organic frameworks, MOFs)는 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 나타내는 구조를 포함한다.

- [0007] [화학식 1]
- [0008] Ba(SBA)(DMF)<sub>4</sub>
- [0009] [화학식 2]
- [0010] Ba<sub>2</sub>(BTEC)(H<sub>2</sub>O)
- [0011] 화학식 1에서, SBA는 4,4'-설포닐다이벤조에이트(4,4'-sulfonyldibenzoate)를 나타내고, DMF는 N,N-다이메틸폼아마이드(N,N-dimethylformamide)를 나타내며,
- [0012] 화학식 2에서, BTEC는 1,2,4,5-벤젠테트라카복실레이트 (1,2,4,5-benzenetetracarboxylate)를 나타낸다.
- [0013] 일 실시예에서, 상기 금속-유기 골격 구조체는 화학식 1로 나타내는 경우, 각 바륨 원자(Ba)는 각각 SBA 링커들(linkers)의 카복실산기(carboxylate group)로부터 6개, SBA 링커의 설포닐기(sulfonyl group)로부터 1개, 및 DMF로부터 1개, 총 8개의 산소 원자(O)와 결합하여 BaO<sub>8</sub> 다면체(Polyhedron)를 형성하고, 각 다면체는 산소를 통해 서로 가장자리(edge)를 공유하여 서로 연결되며, 상기 다면체들의 연결에 의해 형성된 무한 채널(channels)을 포함하는 3차원 개방 골격 구조를 가질 수 있다.
- [0014] 일 실시예에서, 상기 금속-유기 골격 구조체는 화학식 2로 나타내는 경우, 제1 바륨 원자는 각각 BTEC 링커들의 카복실산기로부터 8개 및 물 분자(H<sub>2</sub>O)로부터 1개, 총 9개의 산소 원자와 결합하여 BaO<sub>9</sub> 다면체를 형성하고, 제2 바륨 원자는 BTEC 링커들의 카복실산기로부터 10개의 산소 원자와 결합하여 BaO<sub>10</sub> 다면체를 형성하며, 각각의 BaO<sub>9</sub> 다면체 및 BaO<sub>10</sub> 다면체는 산소를 통해 서로 가장자리를 공유하여 연결되어 층상 구조를 형성하되, 각 층상 구조는 BTEC 링커들에 의해 연결되고, 상기 다면체들의 연결에 의해 형성된 채널을 포함하는 3차원 개방 골격 구조를 가질 수 있다.
- [0015] 일 실시예에서, 상기 금속-유기 골격 구조체는 질산바륨(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)과 4,4'-설포닐다이벤조산 (4,4'-sulfonyldibenzoic acid, H<sub>2</sub>SBA) 또는 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산 (1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid, H<sub>4</sub>BTEC)의 용매열 합성 반응에 의해 형성될 수 있다.
- [0016] 일 실시예에서, 상기 금속-유기 골격 구조체는 질소, 수소, 이산화 탄소, 방사성 이온 및 중금속을 흡착할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0017] 본 발명의 금속-유기 골격 구조체에 따르면, 매우 높은 다공성 및 표면적을 갖는 3차원 개방 골격 구조의 금속-유기 골격 구조체를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 금속-유기 골격 구조체는 화학적, 열적으로 안정하며, 질소, 수소, 이산화 탄소와 같은 기체의 분리 및 저장, 촉매 등 다양하게 이용 가능하다. 뿐만 아니라, 방사성 이온을 흡수할 수 있어 방사성 양이온을 정화(remediation)하는데 이용할 수 있으며, 중금속 등 유해물질을 흡착할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

- [0018] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 금속-유기 골격 구조체 1을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 금속-유기 골격 구조체 1을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 3은 구조체 1에 대한 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 4는 다른 온도 조건에서 구조체 1의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 5는 구조체 1의 기체 흡착 특성을 설명하기 위한 도면이다.
- 도 6은 구조체 1의 적외선 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 7은 구조체 1의 열중량 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 8은 구조체 1의 용매분자의 가역적 배위를 나타내는 도면이다.

- 도 9는 본 발명의 실시예 2에 따른 금속-유기 골격 구조체 2를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 10은 본 발명의 실시예 2에 따른 금속-유기 골격 구조체 2를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 11은 구조체 2에 대한 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 12는 다른 온도 조건에서 구조체 2의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸 도면이다.
- 도 13은 구조체 2의 적외선 스펙트럼을 나타낸 도면이다.
- 도 14는 구조체 2의 열중량 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.
- 도 15는 구조체 2의 용매분자의 가역적 배위를 나타내는 도면이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0019] 이하, 첨부한 도면을 참조하여 본 발명의 실시예에 대해 상세히 설명한다. 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 도면에 예시하고 본문에 상세하게 설명하고자 한다. 그러나 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 각 도면을 설명하면서 유사한 참조부호를 유사한 구성요소에 대해 사용하였다.
- [0020] 본 출원에서 사용한 용어는 단지 특정한 실시 예를 설명하기 위해 사용된 것으로서 본 발명을 한정하려는 의도가 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 출원에서, "포함하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 명세서 상에 기재된 특징, 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 동작, 구성요소, 부분품 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0021] 다르게 정의되지 않는 한, 기술적이거나 과학적인 용어를 포함해서 여기서 사용되는 모든 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가지고 있다. 일반적으로 사용되는 사전에 정의되어 있는 것과 같은 용어들은 관련 기술의 문맥 상 가지는 의미와 일치하는 의미를 가지는 것으로 해석되어야 하며, 본 출원에서 명백하게 정의하지 않는 한, 이상적이거나 과도하게 형식적인 의미로 해석되지 않는다.
- [0022] **금속-유기 골격 구조체**
- [0023] 본 발명의 금속-유기 골격 구조체(metal-organic frameworks, MOFs)는 하기 화학식 1 또는 하기 화학식 2로 나타내는 구조를 포함한다;
- [0024] [화학식 1]
- [0025] Ba(SBA)(DMF)<sub>4</sub>
- [0026] [화학식 2]
- [0027] Ba<sub>2</sub>(BTEC)(H<sub>2</sub>O)
- [0028] 화학식 1에서, SBA는 4,4'-설포닐다이벤조에이트(4,4'-sulfonyldibenzoate)를 나타내고, DMF는 N,N-다이메틸폼아마이드(N,N-dimethylformamide)를 나타내며,
- [0029] 화학식 2에서, BTEC는 1,2,4,5-벤젠테트라카복실레이트 (1,2,4,5-benzenetetracarboxylate)를 나타낸다.
- [0030] 본 발명의 금속-유기 골격 구조체는 바륨을 포함하는 3차원 개방 골격 구조일 수 있다. 구체적으로, 화학식 1로 나타내는 금속-유기 골격 구조체는 3차원 사슬(chains), SBA 링커들(linkers), 및 무기 모티프(motif)를 포함하는 3차원 개방 골격 구조를 가질 수 있으며, 화학식 2로 나타내는 금속-유기 골격 구조체는 가장자리를 공유하는(edge-shared) BaO<sub>9</sub> 및 BaO<sub>10</sub> 다면체(polyhedra)층과 BTEC 기둥(pillars)으로 구성된 다른 3차원 백본(backbone)을 가질 수 있다.
- [0031] 보다 구체적인 본 발명의 금속-유기 골격 구조체의 구조는 하기에서 후술하기로 한다.
- [0032] 본 발명의 금속-유기 골격 구조체는 질산바륨(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)과 4,4'-설포닐다이벤조산(4,4'-sulfonyldibenzoic

acid, H<sub>2</sub>SBA) 또는 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산 (1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid, H<sub>4</sub>BTEC)의 용매열 합성 반응(solvothermal reaction)에 의해 형성될 수 있으며, 상온 이상 400℃ 이하의 온도에서 열적 안정성을 나타낼 수 있다.

[0033] 또한, 본 발명의 금속-유기 골격 구조체는 질소, 수소, 이산화 탄소와 같은 기체를 흡착할 수 있다. 뿐만 아니라, 방사성 이온, 중금속과 같은 유해물질을 흡착할 수 있어, 물질의 분리, 정제, 및 저장 등 다양하게 이용 할 수 있다.

[0034] 구체적인 본 발명의 금속-유기 골격 구조체에 대한 설명은 이하에서 구체적인 실시예들을 통해 상세히 설명하기로 한다.

[0035] **실시예 1에 따른 금속-유기 골격 구조체 1의 합성**

[0036] 본 발명의 실시예 1에 따른 금속-유기 골격 구조체 1을 제조하기 위해, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.261g (1.0 mmol), 4,4'-설포닐다이벤조산(4,4'-sulfonyldibenzoic acid, H<sub>2</sub>SBA) 0.307g (1.0mmol), 질산(HNO<sub>3</sub>) 0.1mL, 에탄올 2mL, 및 N,N-다이메틸폼아마이드(N,N-dimethylformamide, DMF) 7mL를 혼합하였다. 4,4'-설포닐다이벤조산(H<sub>2</sub>SBA)은 Sigma-Aldrich사 (St. Louis, MO, USA)로부터 구매하였고, 질산바륨(Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), DMF, 에탄올, 및 HNO<sub>3</sub>은 삼전화학(한국)으로부터 제공받았다. 모든 화학물질 및 용매 시약은 추가 정제 없이 사용하였다.

[0037] 반응 혼합물을 23mL 테플론-라인드 스테인리스 강 오토클레이브(Teflon-lined stainless steel autoclaves)로 이동시킨 후, 오토클레이브를 밀봉하고, 150℃의 온도로 3일 동안 가열하였다. 그 다음, 1시간에 6℃(6℃ h<sup>-1</sup>)의 속도로 상온까지 냉각하고, 오토클레이브를 개방하였다. 마지막으로 생성물을 여과하여 회수하고 DMF로 세척하여, 본 발명의 실시예 1에 따른 금속-유기 골격 구조체 1(이하, 구조체 1)을 제조하였다.

[0038] 순수한 형태의 구조체 1이 형성되었으며, 구조체 1은 연핑크 투명판 결정(Pale pink transparent plate crystals)이다.

[0039] **구조체 1의 구조**

[0040] 구조체 1의 구조를 확인하기 위해, 원소 분석(Elemental analysis) 및 단일 결정 X-선 회절을 실시하였다. 상기 구조체 1의 결정 구조는 표준 결정학적 방법(standard crystallographic method)에 의해 결정하였다.

[0041] 원소 분석은 서강대 유기 화학 연구소에서 카를로 에르바 EA1108 CHNS-O 분석기(Carlo Erba EA1108 CHNS-O analyzer)를 이용하여 수행하였다.

[0042] 원소 분석 결과, 구조체 1은 BaSC<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N이며, 구조체 1의 원소 미량 분석에 대한 관측치 및 계산치는 탄소(C) 39.68 % (계산치 39.67 %), 수소(H) 2.88 % (계산치 2.91 %), 질소(N) 2.74 % (계산치 2.72 %), 황(S) 6.35 % (계산치 6.23 %)인 것을 확인할 수 있다.

[0043] 단일 결정 X-선 회절은 0.006 × 0.011 × 0.037 mm<sup>3</sup> 크기의 구조체 1 연핑크 투명판 결정을 사용하였다. 회절 데이터는 절대온도 173 K의 조건에서, 흑연(graphite) 모노크로메이트(monochromated) Mo K $\alpha$  방사선을 사용하는 1K CCD 영역 검출기를 갖춘 Bruker SMARTBREEZE 회절장치(diffractometer)를 사용하여 수집하였다. 좁은-프레임 방법(narrow-frame method)은 프레임 당 10초의 노출시간(10 s/frame)과 함께 사용되었고, 오메가에서 데이터의 반구(hemisphere)를 수집하기 위해 0.30° 폭으로 스캔하였다. 처음 50 프레임은 장치(instrument)와 결정의 안정성을 모니터링하기 위해, 데이터 측정의 마지막에서 재측정 하였다. 강도(intensities)에 적용된 최대 보정은 1% 미만이었다. 데이터는 검출기의 화면을 통해 경로 길이의 변동에 기인하는 흡착도 및 공기 흡착, 로렌즈 인자, 편광 보정 강도와 함께 SAINT 프로그램을 사용하여 통합하였다. 데이터는 SHELXS-97을 이용하여 해석되고, 개선되었다. 수소를 제외한 모든 원자는 이방성 변위 매개 변수(anisotropic displacement parameters)로 개선되고, I > 2 $\sigma$ (I)으로 통합된다. 모든 계산은 WinGX-98 결정학적 소프트웨어 패키지(crystallographic software package)를 사용하여 수행되었다.

[0044] 구조체 1에 대한 중요한 결정학적 데이터 및 선택된 결합 거리는 각각 하기 표 1 및 2에 나열하였다.

표 1

[0045]

실험식	BaSC <sub>17</sub> H <sub>15</sub> O <sub>7</sub> N
식량	514.69
결정계	단사정계 (Monoclinic)
공간군	P2 <sub>1</sub> /n (14번)
Z	4
a (Å)	14.0652(4)
b (Å)	5.8601(2)
c (Å)	21.2680(6)
b (°)	95.213(2)
부피 (Å <sup>3</sup> )	1745.73(9)
온도 (K)	173.0(2)
r <sub>계산치</sub> (g cm <sup>-3</sup> )	1.958
m (mm <sup>-1</sup> )	2.437
결정 색	연핑크색
결정 형태	판
결정 크기 (mm <sup>3</sup> )	0.006 × 0.011 × 0.037
수집된 반사율	41873
독립 반사 (Independent reflections)	4391
R(int)	0.0823
T <sub>min</sub> , T <sub>max</sub>	0.94, 0.98
파라미터 번호(number)	245
F <sup>2</sup> 적합도	0.822
X-선 방사능 (λ, Å)	Mo K α (0.71073)
θ 범위 (°)	1.66928.407
제한 색인들(indices)	-18 ≤ h ≤ 18 -7 ≤ k ≤ 7 -28 ≤ l ≤ 28
정제 방법	F <sup>2</sup> 전체 매트릭스 최소 제곱[SHELXL-97]
최종 R <sup>a, b</sup> 색인[I > 2σ(I)]	R(F) = 0.0518, R <sub>w</sub> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) = 0.1059
R 색인들 (모든 데이터)	R(F) = 0.1378, R <sub>w</sub> (F <sub>o</sub> <sup>2</sup> ) = 0.1565
가장 큰 회절 피크 및 홀(hole) (e Å <sup>-3</sup> )	1.609 및 -0.931

[0046]

$$^a R(F) = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|.$$

[0047]

$$^b R_w(F_o^2) = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$$

표 2

[0048]

구조체 1 (Ba(SBA)(DMF) <sub>4</sub> )			
Ba(1)-0(1)	2.700(7) Å	Ba(1)-0(4)	2.845(6) Å
Ba(1)-0(2)	2.876(7) Å	Ba(1)-0(5)	2.628(7) Å
Ba(1)-0(3)	2.700(7) Å	Ba(1)-0(6)	2.715(7) Å
Ba(1)-0(3)	2.780(7) Å	Ba(1)-0(6)	3.183(8) Å

[0049]

보다 구체적인 구조체 1의 구조를 도 1 및 도 2를 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0050]

도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 금속-유기 골격 구조체 1을 설명하기 위한 도면이다.



- [0051] 도 1은 구조체 1의 BaO<sub>8</sub> 다면체(polyhedron), 4,4'-설폰닐다이벤조에이트(4,4'-sulfonyldibenzoate, SBA) 링커들, 및 배워된 DMF 분자들을 나타내는 ORTEP(Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot) (50% 확률 타원체(probability ellipsoids))이다. 도 1에서 수소 원자는 구조체 1의 구조를 보다 명확하게 하기 위해 생략되었다.
- [0052] 도 1을 참조하면, 구조체 1은 단사정계(monoclinic) 공간군,  $P2_1/n$  (14번, No. 14)에서 결정화 되고, BaO<sub>8</sub> 다면체(Polyhedra), 4,4'-설폰닐다이벤조에이트 (4,4'-sulfonyldibenzoate, SBA) 링커들, 및 배워된 DMF 분자들로 구성되는 3차원 개방 골격 구조를 나타낸다. 비대칭 단위(asymmetric unit) 내에서, Ba<sup>2+</sup> 양이온이 존재하고, 8개의 산소 원자에 의해 배워된다.
- [0053] 도 1에서 도시한 바와 같이, 6개의 산소원자 리간드(ligands)들은 SBA 리간드들의 카복실산기(carboxylate group)로부터, 1개의 산소원자는 SBA 링커들의 설폰닐기(sulfonyl group, SO<sub>2</sub> 기)로부터, 또한 다른 1개의 산소 원자는 DMF로부터 온다. Ba-O 결합 길이는 2.628(7) 내지 3.183(8) Å의 범위이고, O-Ba-O 결합각은 43.15(19) 내지 165.5(2)°의 범위이다. SBA 링커들에서 C-O 및 S=O 결합 길이는 각각 1.231(12) 내지 1.280(12) Å 및 1.430(7) 내지 1.444(7) Å의 범위이다
- [0054] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 금속-유기 골격 구조체 1을 설명하기 위한 도면이다.
- [0055] 도 2에서, (a)는 구조체 1의 가장자리-공유 BaO<sub>8</sub> 다면체의 지그재그 사슬(zigzag chains)을 나타내는 볼-앤드-스틱 모델(Ball-and-stick models)의 *ab*-면(plane)을 나타내고, (b)는 *ac*-면을 나타낸다. (c)는 BaO<sub>8</sub> 다면체, SBA 리간드들 및 DMF 분자들이 서로 연결되어 형성한 구조체 1의 평행한 채널 구조를 나타내며, 수소 원자는 구조체 1의 구조를 보다 명확하게 하기 위해 생략되었다. (d)는 구조체 1의 채널 창(channels)의 대략적 크기를 나타낸다. 도 2에서, 노란색은 바륨(Ba), 회색은 탄소(C), 파란색은 질소(N), 청록색은 황(S), 빨간색은 산소(O)를 나타낸다.
- [0056] 도 2의 (a)를 참조하면, 각 BaO<sub>8</sub> 다면체는 O(3) 및 O(6)를 통해 다면체의 가장자리를 공유하고, 특정 방향을 따라 진행되는 지그재그 사슬(zigzag chains)을 형성한다.
- [0057] 도 2의 (b) 및 (c)를 참조하면, 각 사슬은 SBA 리간드들과 결합된 카복실산기 및 설폰닐 모이티티들(sulfonyl moieties)에 의해 서로 연결되고, 이로 인해 연결된 방향으로 평행(parallel to the direction)한 무한 채널(infinite channels)을 형성한다. Ba<sup>2+</sup> 양이온에 배워된 DMF 분자들은 채널에 존재한다.
- [0058] 도 2의 (d)를 참조하면, 구조체 1에 형성되는 채널의 창(channels)은 Ba<sup>2+</sup> 및 S<sup>6+</sup>의 이온 반경을 고려하고 배워된 DMF 분자들은 제외하여, 대략 10.3 Å × 13.4 Å의 사이즈로 나타난다. 또한, 인접한 SBA 리간드들에서 벤젠고리 사이의 중요한 평행 π-π 스택킹 상호작용에 기여하는 접촉이 관찰된다.
- [0059] 또한, PLATON에서 CALC SOLV 명령을 사용하여 구조체 1의 간극 공간(void space)을 측정하고 계산하였다. DMF 분자들을 제거하기 전의 구조체 1의 간극 공간은 0(zero)이나, 배워된 DMF 분자들이 제거된 후의 간극 공간의 양은 약 26%인 것을 확인할 수 있었다.
- [0060] 즉, 상기 도 1 및 도 2에서 도시한 바와 같이, 구조체 1에서 바륨 원자는 각각 SBA 링커들의 카복실산기로부터 6개의 산소 원자, SBA 링커의 설폰닐기로부터 1개의 산소 원자, 및 DMF로부터 1개의 산소 원자, 즉 총 8개의 산소 원자와 결합하여 BaO<sub>8</sub> 다면체를 형성한다. 하나의 SBA 링커는 두 개의 카복실산기 및 한 개의 설폰닐기를 가지고 있어, 각 작용기에서 총 3개의 BaO<sub>8</sub> 다면체와 결합될 수 있다.
- [0061] 각 BaO<sub>8</sub> 다면체들은 서로 산소를 공유하면서 연결되어, 상기 다면체들의 연결에 의해 지그재그 사슬(zigzag chains)이 형성된다. 지그재그 사슬은 각 다면체를 구성하는 SBA 링커들의 카복실산기 및 설폰닐기에 의해 서로 연결되어 연결된 방향으로 평행한 무한 채널을 형성하고, 이로 인해 화학식 1로 나타내는 금속-유기 골격 구조체는 3차원 개방 골격 구조를 갖는다. 이때, DMF 분자들은 채널 내에 존재한다.
- [0062] **구조체 1의 분말 X-선 회절**
- [0063] 구조체 1의 분말 X선 회절(Powder X-ray diffraction, PXRD) 데이터는 상온에서 40 kV 및 40 mA의 Cu Kα 방사선을 사용하는 Bruker D8-Advance 회절분석기(diffractometer)에서 수집하였다.

[0064] 구조체 1의 잘 접지(ground)된 다결정을 샘플 홀더에 장착하고(mounted), 5 내지 70° 범위의 2 $\theta$ 에서 각 단계의 크기는 0.02°, 각 단계의 시간은 0.2 초(s)로 스캔되었다. 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타낸다.

[0065] 도 3은 구조체 1에 대한 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸 도면이다.

[0066] 도 3에서, simulated는 구조체 1의 예상 분말 X-선 회절 패턴을 나타내고, experimental은 구조체 1의 측정 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸다.

[0067] 도 3을 참조하면, 구조체 1에서 측정 분말 X-선 회절 패턴은 단일 결정 회절으로 부터 얻은 데이터를 이용하여 예상한 분말 X-선 회절 패턴과 매우 일치하는 것을 확인할 수 있다.

[0068] 도 4는 다른 온도 조건에서 구조체 1의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸 도면이다.

[0069] 도 4를 참조하면, 다른 온도 조건에서 측정된 구조체 1의 분말 X-선 회절 패턴 결과는 100 내지 400°C 사이의 온도 범위에서 유사한 분말 X-선 회절 패턴을 보인다.

[0070] 따라서, 구조체 1이 100 내지 400°C 사이의 온도 범위에서 고온에서 열적으로 안정함을 확인할 수 있다.

[0071] 구조체 1의 고온 안정성은 하기 열중량 분석에서 보다 상세하게 후술하기로 한다.

[0072] **구조체 1의 기체 흡착도 측정**

[0073] 구조체 1의 기체 흡착도(gas adsorption)를 확인하기 위해, 질소(N<sub>2</sub>), 수소(H<sub>2</sub>) 및 이산화 탄소(CO<sub>2</sub>)를 사용하여, 기체 흡착 실험을 수행하였다.

[0074] 기체 흡착 실험은 Brunauer-Emmett-Teller (BET) 측정을 이용해 수행하였다. BET 측정은 콰타크롬 NOVA 1200e 표면적 분석기(Quantachrome NOVA 1200e surface area analyzer)를 이용하여 수행하였다. 측정에 앞서, 배워된 용매 분자를 제거하기 위해, 구조체 1을 100°C에서 12시간 동안 진공상태로 건조하였다. N<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>를 사용한 기체 흡착 등온선(gas adsorption isotherms)은 절대온도 77 K에서 얻었고, CO<sub>2</sub>를 사용한 기체 흡착 등온선은 절대온도 195 K에서 얻었다. 비표면적(specific surface areas)은 195 K에서 CO<sub>2</sub> 흡착도에 근거하여 Langmuir 표면적(Langmuir surface area)에 의해 추정되었다. 그 결과를 도 5에서 나타낸다.

[0075] 도 5는 구조체 1의 기체 흡착 특성을 설명하기 위한 도면이다.

[0076] 도 5에서, 그래프는 구조체 1의 각 기체에 대한 흡착 등온선을 나타내며, 빨간색은 N<sub>2</sub>, 파란색은 CO<sub>2</sub>, 검정색은 H<sub>2</sub>에 대한 흡착 등온선이다.

[0077] 도 5를 참조하면, 절대온도 77 K에서 구조체 1의 채널 내로 N<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>의 확산이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 또한, 또한 절대 온도 195 K에서 상기 N<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>에 비해 상대적으로 더 많은 CO<sub>2</sub>가 구조체 1의 채널 내로 확산되는 것을 확인할 수 있었다.

[0078] 따라서, 구조체 1은 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>를 흡착할 수 있으며, N<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>에 비해 CO<sub>2</sub> 흡착능이 더 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0079] 구조체 1의 기체에 따라 다른 기체 흡착도는 각 기체에 대한 구조체 1 채널의 상호작용력의 차이에 기인할 수 있다. 즉, 표면 근방의 정전기장과 N<sub>2</sub>의 실질적인 4중 상호작용으로부터 발생하는 구조체 1의 채널 창들과 N<sub>2</sub>의 강한 상호작용은 구조체 1의 채널을 통과하는 다른 분자들을 방해할 수 있다. 그러나, 절대온도 195 K에서, CO<sub>2</sub>는 상기와 같은 상호작용들을 열에너지(thermal energy)에 의해 극복할 수 있어, 구조체 1이 다른 기체에 비해 CO<sub>2</sub> 흡착능이 우수할 수 있다.

[0080] CO<sub>2</sub> 흡착도에 근거하여 추정된 구조체 1의 BET 표면적은 90.4m<sup>2</sup>/g의 수율이며, 대략적인 기공(pore) 지름은 약 8 내지 10 Å로 계산되었고, 상기에서 설명한 구조체 1의 결정학적 분석의 결과와 유사함을 알 수 있다.

[0081] **구조체 1의 적외선 분광**

[0082] 구조체 1의 적외선 스펙트럼(Infrared spectra, IR spectra)을 측정하였다. 감쇠 총 반사율(attenuated total reflectance, ATR) 부속품인 다이아몬드 결정에 접촉된, 구조체 1의 접지 샘플의 적외선 스펙트럼을 400 내지

4000  $\text{cm}^{-1}$  범위의 온도 과학 니콜렛 iS10 FT-IR 분광기(Thermo Scientific Nicolet iS10 FT-IR spectrometer) 상에서 기록하였다. 그 결과를 도 6에서 나타낸다.

[0083] 도 6은 구조체 1의 적외선 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

[0084] 도 6을 참조하면, 구조체 1의 적외선 스펙트럼을 통해 구조체 1의 C-H 및 C=C이 각각 약(Ca.) 2900 내지 3100 및 1680  $\text{cm}^{-1}$  만큼 SBA 링커들의 벤젠고리를 향해 늘어난 것을 확인할 수 있다. 또한, 카복실산기에 대한 COO 스트레칭(stretching) 진동(vibrations)은 1600 $\text{cm}^{-1}$  근처에서 관찰된다.

[0085] **구조체 1의 열중량 분석**

[0086] 구조체 1의 열적 거동(thermal behaviors)을 확인하기 위해, 열중량(Thermogravimetric, TGA) 분석을 실시하였다. TGA 분석은 Scinco TGA N-1000 열중량 분석기(thermogravimetric analyzer)에서 수행하였다. 구조체 1의 다결정들을 알루미늄 도가니(alumina crucibles)에 넣고, 아르곤(argon)하에서 분당 10 $^{\circ}\text{C}$  (10 $^{\circ}\text{C min}^{-1}$ )의 가열 속도로 상온에서 990 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하였다. 그 결과를 도 7에서 나타낸다.

[0087] 도 7은 구조체 1의 열중량 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.

[0088] 도 7을 참조하면, 구조체 1은 열중량 분석 결과 두 단계에서 중량을 손실하는 것으로 나타났다. 초기 중량 손실은 200 내지 400 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위에서 약 13%의 중량이 손실되는 것으로 나타났으며, 그 이상의 온도 범위에서 두 번째 중량 손실이 나타났다. 초기 중량 손실은 구조체 1에 배워진 용매 분자인 DMF가 제거되면서, 구조체 1 중량의 손실이 일어남을 나타낸다. 즉, 구조체 1의 골격은 약 400 $^{\circ}\text{C}$ 까지 열적으로 안정하며, 그 이상의 온도에서 구조체 1의 골격이 중량을 손실하는 것을 확인할 수 있다. 특히, 900 $^{\circ}\text{C}$ 에서는 구조체 1의 골격이  $\text{BaCO}_3$ 로 분해되는 것을 확인할 수 있다.

[0089] **구조체 1의 용매 분자의 가역적 배위**

[0090] 구조체 1의  $\text{Ba}^{2+}$  이온들은 DMF 용매 분자에 의해 배워지므로, 구조체 1 용매분자의 가역적 배위(Reversible coordination of solvent molecules)를 모니터링하기 위해 가역적 용매 배위 실험(reversible solvent coordination experiments)을 수행하였다.

[0091] 가역적 용매 배위 실험은 먼저, 구조체 1에 배워진 용매 분자인 DMF를 제거하여 구조체 1을 활성화하기 위해, 구조체 1 300mg을 100 $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분 동안 진공 상태에서 가열하였다. 가열한 구조체 1은 DMF에 5분 동안 다시 침지시키고, 여과에 의해 회수하였다. 그 다음, 분말 X-선 회절을 측정하였다. 그 결과를 도 8에 나타낸다.

[0092] 도 8은 구조체 1의 용매 분자의 가역적 배위를 나타내는 도면이다.

[0093] 도 8에서, As-synthesized는 합성된 구조체 1을 나타내고, Activated는 용매분자를 제거하여 활성화한 구조체 1을 나타낸다. Re-coordinated는 용매분자를 재배위한 구조체 1을 나타낸다.

[0094] 도 8을 참조하면, 활성화한 구조체 1의 분말 X-선 회절 패턴의 회절 피크가 매우 양호한 결정성을 유지하며 오른쪽으로 상당히 이동한 것을 확인할 수 있다. 또한, 활성화한 구조체 1을 DMF에 침지시켜 재배위한 구조체 1의 분말 X-선 회절 패턴은 합성된 구조체 1의 분말 X-선 회절 패턴과 매우 유사하게 나타났다. 즉, 용매를 제거하여 활성화한 구조체 1을 DMF로 침지시키면, 구조체 1에서 DMF의 완전한 재배위가 일어나는 것을 확인할 수 있다.

[0095] 따라서, 구조체 1의 용매 분자의 가역적 배위를 확인할 수 있다.

[0096] **실시예 2에 따른 금속-유기 골격 구조체 2의 합성**

[0097] 본 발명의 실시예 2에 따른 금속-유기 골격 구조체 2를 제조하기 위해,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  0.261g (1.0mmol), 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산 (1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid,  $\text{H}_4\text{BTEC}$ ) 0.178g (0.7mmol), 질산( $\text{HNO}_3$ ) 0.1mL 및 DMF 4mL를 혼합하였다.

[0098] 1,2,4,5-벤젠테트라카복실산( $\text{H}_4\text{BTEC}$ )은 Sigma-Aldrich사 (St. Louis, MO, USA)로부터 구매하였고, 질산바륨( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ), DMF, 및  $\text{HNO}_3$ 은 삼진화학(한국)으로부터 제공받았다. 모든 화학물질 및 용매 시약은 추가 정제 없이 사용하였다.

- [0099] 이후의 반응은, 여과 물질을 증류수에 의해 세척하는 것을 제외하고는 상기 실시예 1에 따른 금속-유기 골격 구조체 2를 제조하는 것과 실질적으로 같은 방법을 수행하여, 본 발명의 실시예 2에 따른 금속-유기 골격 구조체 2(이하, 구조체 2)를 제조하였다.
- [0100] 순수한 형태의 구조체 2가 형성되었으며, 구조체 2는 무색의 막대 결정(colorless rod crystals)이다.
- [0101] **구조체 2의 구조**
- [0102] 구조체 2의 구조를 확인하기 위해, 원소 분석(Elemental analysis) 및 단일 결정 X-선 회절을 실시하였다. 상기 구조체 2의 결정 구조는 표준 결정학적 방법(standard crystallographic method)에 의해 결정하였다.
- [0103] 원소 분석 및 단일 결정 X-선 회절은 단일 결정 X-선 회절에서  $0.009 \times 0.013 \times 0.057 \text{ mm}^3$  크기의 구조체 2의 무색 막대 결정을 사용한 것을 제외하고는 상기 구조체 1의 구조에서 수행하는 것과 동일한 장비 및 방법을 사용하여 수행하였다.
- [0104] 원소 분석 결과, 구조체 2는  $\text{Ba}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_9$ 이며, 구조체 2의 원소 미량 분석에 대한 관측치 및 계산치는 탄소(C) 22.09 % (계산치 22.12 %), 수소(H) 0.78 % (계산치 0.73 %)인 것을 확인할 수 있었다.
- [0105] 또한, 구조체 2에 대한 중요한 결정학적 데이터 및 선택된 결합 거리는 각각 하기 표 3 및 4에 나열하였다.

**표 3**

[0106]

실험식	$\text{Ba}_2\text{C}_{10}\text{H}_4\text{O}_9$
식량	542.78
결정계	단사정계
공간군	$C2/c$ (15번)
$Z$	4
$a$ (Å)	7.7991(2)
$b$ (Å)	17.5211(4)
$c$ (Å)	9.0600(2)
$\beta$ (°)	114.524(2)
부피 (Å <sup>3</sup> )	1126.35(5)
온도 (K)	173.0(2)
$\rho_{\text{계산치}}$ (g cm <sup>-3</sup> )	3.189
$m$ (mm <sup>-1</sup> )	7.000
결정 색	무색
결정 형태	막대(Rod)
결정 크기 (mm <sup>3</sup> )	$0.009 \times 0.013 \times 0.057$
수집된 반사율	13108
독립 반사(Independent reflections)	1422
$R(\text{int})$	0.1256
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.91, 0.99
파라미터 번호(number)	98
$F^2$ 적합도	0.922
X-선 방사능 ( $\lambda$ , Å)	Mo K $\alpha$ (0.71073)
$\theta$ 범위 (°)	2.32528.444
제한 색인들(indices)	$-10 \leq h \leq 10$ $-23 \leq k \leq 23$ $-12 \leq l \leq 12$
정제 방법	$F^2$ 전체 매트릭스 최소 제곱[SHELXL-97]
최종 $R^a, b$ 색인 [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R(F) = 0.0360, R_w(F_o^2) = 0.0677$
$R$ 색인들 (모든 데이터)	$R(F) = 0.0651, R_w(F_o^2) = 0.0742$
가장 큰 회절 피크 및 홀(hole) (e Å <sup>-3</sup> )	1.564 및 -1.227

[0107] 
$${}^a R(F) = S \frac{||F_o| - |F_c||}{S |F_o|}.$$

[0108] 
$${}^b R_w(F_o^2) = [S_w(F_o^2 - F_c^2) / S_w(F_o^2)]^2 - 1$$

표 4

[0109]

구조체 2 (Ba <sub>2</sub> (BTEC)(H <sub>2</sub> O))			
Ba(1)-O(1) ' 2	2.638(5) Å	Ba(2)-O(1) ' 2	2.777(4) Å
Ba(1)-O(2) ' 2	2.775(5) Å	Ba(2)-O(2) ' 2	2.859(5) Å
Ba(1)-O(3) ' 2	2.819(5) Å	Ba(2)-O(2) ' 2	3.061(5) Å
Ba(1)-O(3) ' 2	2.906(5) Å	Ba(2)-O(3) ' 2	3.002(5) Å
Ba(1)-O(4)	2.743(7) Å	Ba(2)-O(5) ' 2	2.828(5) Å

[0110] 보다 구체적인 구조체 2의 구조를 도 9 및 도 10을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

[0111] 도 9는 본 발명의 실시예 2에 따른 금속-유기 골격 구조체 2를 설명하기 위한 도면이다.

[0112] 도 9는 구조체 2의 BaO<sub>9</sub> 및 BaO<sub>10</sub> 다면체, 1,2,4,5-벤젠테트라카복실레이트(1,2,4,5-benzenetetracarboxylate, BTEC) 링커들, 및 물 분자들을 나타내는 ORTEP (50% 확률 타원체(probability ellipsoids))이다. 도 9에서 수소 원자는 구조체 2의 구조를 보다 명확하게 하기 위해 생략되었다.

[0113] 도 9를 참조하면, 구조체 2는 단사정계 공간군, C2/c (15번, No. 15)에서 결정화 되고, BaO<sub>9</sub> 및 BaO<sub>10</sub> 다면체, 1,2,4,5-벤젠테트라카복실레이트(1,2,4,5-benzenetetracarboxylate, BTEC) 링커들, 및 물 분자들을 포함하는 3차원 골격을 나타낸다. 두 개의 특정 Ba<sup>2+</sup> 양이온들, Ba(1)<sup>2+</sup> 및 Ba(2)<sup>2+</sup>은 각각 9개 및 10개의 산소 원자에 의해 연결되며, 대부분 BTEC 링커들의 카복실산기로부터 오고, 1개의 산소 원자는 배위된 물로부터 온다.

[0114] 도 9에서 도시한 바와 같이, Ba-O 결합 길이 및 O-Ba-O 결합각은 각각 2.638(5) 내지 3.061(5) Å 및 44.42(13) 내지 169.37(14)° 의 범위이다. 유기 BTEC 링커들에서 관찰된 C-O 결합 길이는 1.258(8) 내지 1.287(8) Å의 범위이다.

[0115] 도 10은 본 발명의 실시예 2에 따른 금속-유기 골격 구조체 2를 설명하기 위한 도면이다.

[0116] 도 10에서, (a)는 구조체 2의 층상 구조를 나타내는 공-막대 모형(Ball-and-stick models)이고, (b)는 BTEC 링커들에 의해 형성된 구조체 2의 3차원 구조를 나타낸다. (c)는 구조체 2의 채널 창 크기의 대략적 크기를 나타낸다. 도 10에서, 노란색은 바륨(Ba), 회색은 탄소(C), 빨간색은 산소(O)를 나타낸다.

[0117] 도 10의 (a)를 참조하면, BaO<sub>9</sub> 및 BaO<sub>10</sub> 다면체들은 O(1), O(2), 및 O(3)을 통해 그들의 가장자리(edges)를 공유하고, ac-면에서 층상 구조를 형성한다.

[0118] 도 10의 (b)를 참조하면, 구조체 2의 각 층은 BTEC 링커들에 의해 방향에 따라 기둥이 세워지고(pillared), 3차원 채널 구조를 형성한다.

[0119] 도 10의 (c)를 참조하면, 물 분자는 구조체 3의 채널 내의 Ba(1)<sup>2+</sup> 양이온에 배위된다. 배위된 물 분자를 제거한 후의 채널 창 크기는 Ba 및 C의 샤논의 반경(Shannon's radii)을 고려하여 대략 5.5 Å × 2.9 Å으로 나타난다.

[0120] 즉, 상기 도 9 및 도 10에서 도시한 바와 같이, 구조체 2에서 제 1 바륨 원자는 각각 BTEC 링커들의 카복실산기로부터 8개의 산소 원자 및 물 분자(H<sub>2</sub>O)로부터 1개의 산소 원자, 즉 총 9개의 산소 원자와 결합하여 BaO<sub>9</sub> 다면체를 형성한다. 제2 바륨 원자는 BTEC 링커들의 카복실산기로부터 10개의 산소 원자와 결합하여 BaO<sub>10</sub> 다면체를 형성한다. 하나의 BTEC 링커는 4개의 카복실산기를 가지고 있어, 총 4개의 다면체와 결합될 수 있다.

[0121] 각각의 BaO<sub>9</sub> 다면체 및 BaO<sub>10</sub> 다면체는 서로 산소를 통해 가장자리를 공유하여 연결되어 층상 구조를 형성하고, 각 층상 구조는 상기 다면체들을 구성하는 BTEC 링커들에 의해 연결되어 채널을 형성한다. 보다 구체적으로, 상

기 다면체들을 구성하는 BTEC 링커들이 각 층과 층을 연결하는 기둥이 되어 채널을 형성한다. 이로 인해, 화학식 2로 나타내는 금속-유기 골격 구조체는 3차원 개방 골격 구조를 갖는다. 이때, 물 분자는 채널 내에 존재한다.

[0122] **구조체 2의 분말 X-선 회절**

[0123] 구조체 1의 분말 X선 회절 데이터는 상기 구조체 1의 분말 X-선 회절에서 수행한 것과 실질적으로 동일한 방법 및 장비를 사용하여 수집하였다. 그 결과를 도 11 및 도 12에 나타낸다.

[0124] 도 11은 구조체 2에 대한 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸 도면이다.

[0125] 도 11에서, simulated는 구조체 2의 예상 분말 X-선 회절 패턴을 나타내고, experimental은 구조체 2의 측정 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸다.

[0126] 도 11을 참조하면, 구조체 2에서 측정 분말 X-선 회절 패턴은 단일 결정 회절 으로부터 얻은 데이터를 이용하여 예상한 분말 X-선 회절 패턴과 매우 일치하는 것을 확인할 수 있다.

[0127] 도 12는 다른 온도 조건에서 구조체 2의 분말 X-선 회절 패턴을 나타낸 도면이다.

[0128] 도 12를 참조하면, 다른 온도 조건에서 측정된 구조체 2의 분말 X-선 회절 패턴 결과는 100 내지 400℃ 사이의 온도 범위에서 유사한 분말 X-선 회절 패턴을 보인다.

[0129] 따라서, 구조체 2가 100 내지 400℃ 사이의 온도 범위에서 고온에서 열적으로 안정함을 확인할 수 있다.

[0130] 구조체 2의 고온 안정성은 하기 열중량 분석에서 보다 상세하게 후술하기로 한다.

[0131] **구조체 2의 기체 흡착도 측정**

[0132] 구조체 2의 기체 흡착도(gas adsorption)를 확인하기 위해, 질소(N<sub>2</sub>), 수소(H<sub>2</sub>) 및 이산화 탄소(CO<sub>2</sub>)를 사용하여, 기체 흡착 실험을 수행하였다.

[0133] 구조체 2의 기체 흡착 실험은 300℃의 온도조건에서 건조한 것을 제외하고는 실질적으로 구조체 1의 기체 흡착도 측정에서 사용한 것과 실질적으로 동일한 장비 및 방법을 사용하여 수행하였다.

[0134] 그 결과, 구조체 2는 N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>를 흡착하는 것을 확인할 수 있다.

[0135] 구조체 2의 기체 흡착도 측정 결과 및 상기 구조체 1의 기체 흡착도 측정 결과를 비교하면, 상대적으로 구조체 1의 기체 흡착능이 우수한 것을 확인할 수 있다.

[0136] **구조체 2의 적외선 분광**

[0137] 구조체 2의 적외선 스펙트럼을 측정하였다. 구조체 2의 적외선 스펙트럼은 상기 구조체 1의 적외선 분광에서 수행한 것과 실질적으로 동일한 장비 및 방법을 사용하여 측정하였다. 그 결과를 도 13에 나타낸다.

[0138] 도 13은 구조체 2의 적외선 스펙트럼을 나타낸 도면이다.

[0139] 도 13을 참조하면, 구조체 2의 적외선 스펙트럼을 통해 구조체 2의 C-H 및 C=C이 각각 약(Ca.) 2900 내지 3100 및 1680 cm<sup>-1</sup> 만큼 SBA 링커들의 벤젠고리를 향해 늘어난 것을 확인할 수 있다. 또한, 카복실산기에 대한 COO 스트레칭(stretching) 진동(vibrations)은 1600 cm<sup>-1</sup> 근처에서 관찰된다. 구조체 2의 3500 cm<sup>-1</sup> 근처의 넓은 밴드는 구조체 2에 물 분자가 배위되었음을 나타낸다.

[0140] **구조체 2의 열중량 분석**

[0141] 구조체 2의 열적 거동을 확인하기 위해, 열중량 분석을 실시하였다. 구조체 2의 열중량 분석은 상기 구조체 1의 열중량 분석에서 사용한 것과 실질적으로 동일한 장비 및 방법을 사용하여 수행하였다. 그 결과를 도 14에 나타낸다.

[0142] 도 14는 구조체 2의 열중량 분석 결과를 설명하기 위한 도면이다.

[0143] 도 14를 참조하면, 구조체 2는 열중량 분석 결과 두 단계에서 중량을 손실하는 것으로 나타났다. 초기 중량 손실은 200 내지 400℃의 온도 범위에서 약 10%의 중량이 손실되는 것으로 나타났으며, 그 이상의 온도 범위에서 두 번째 중량 손실이 나타났다. 초기 중량 손실은 구조체 2에 배위된 용매 분자인 물이 제거되면서, 구조체 2

중량의 손실이 일어남을 나타낸다. 즉, 구조체 2의 골격은 약 400°C까지 열적으로 안정하며, 그 이상의 온도에서 구조체 2의 골격이 중량을 손실하는 것을 확인할 수 있다. 특히, 900°C에서는 구조체 2의 골격이 BaCO<sub>3</sub>로 분해되는 것을 확인할 수 있다.

[0144] 따라서, 상기 구조체 1의 열중량 분석 결과와 함께, 구조체 1 및 구조체 2는 고온에서 열적으로 안정함을 알 수 있다.

[0145] **구조체 2의 용매 분자의 가역적 배위**

[0146] 구조체 2의 용매분자의 가역적 배위를 모니터링하기 위해 가역적 용매 배위 실험을 수행하였다. 높은 온도에서 분말 X-선 회절을 통해 물 분자의 탈배위를 확인하기 어려움을 고려하여, 구조체 2의 가역적 용매 배위 실험은 적외선 분광으로 수행하였다.

[0147] 먼저, 구조체 2에 배워진 용매 분자인 물을 제거하여 구조체 2를 활성화시키기 위해, 구조체 2를 390°C에서 30분 동안 진공 상태에서 가열하였다. 가열한 구조체 2는 물에 5분 동안 다시 침지시키고, 100°C에서 건조하였다. 건조한 구조체를 여과에 의해 회수하였다. 그 다음, 적외선 분광을 실시하였다. 그 결과를 도 15에 나타낸다.

[0148] 도 15는 구조체 2의 용매분자의 가역적 배위를 나타내는 도면이다.

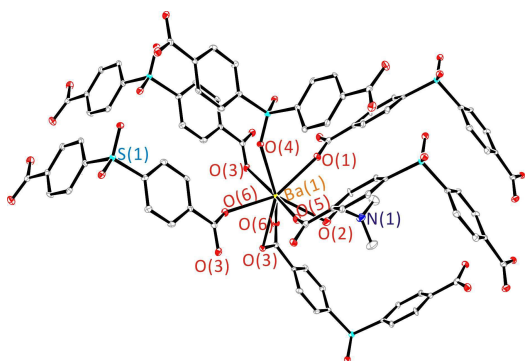
[0149] 도 15에서, As-synthesized는 합성된 구조체 2를 나타내고, Activated는 용매분자를 제거하여 활성화한 구조체 2를 나타낸다. Re-coordinated는 용매분자를 재배위한 구조체 2를 나타낸다.

[0150] 도 15를 참조하면, 활성화한 구조체 2의 적외선 스펙트럼은 3420 cm<sup>-1</sup>에서 피크를 나타낸다. 이것은 활성화한 구조체 2에서 배워진 물 분자가 완벽하게 제거되었음을 나타낸다. 재배위한 구조체 2는 다시 3420 cm<sup>-1</sup> 근처에서 명백한 피크를 나타냈다. 이것은 물 분자가 활성화한 구조체 2에 완전하게 재배워 되었음을 나타낸다.

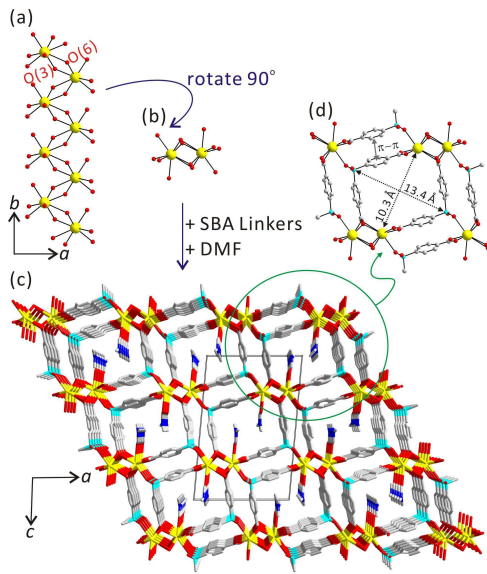
[0151] 상기에서는 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만, 해당 기술 분야의 숙련된 당업자는 하기의 특허 청구 범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

**도면**

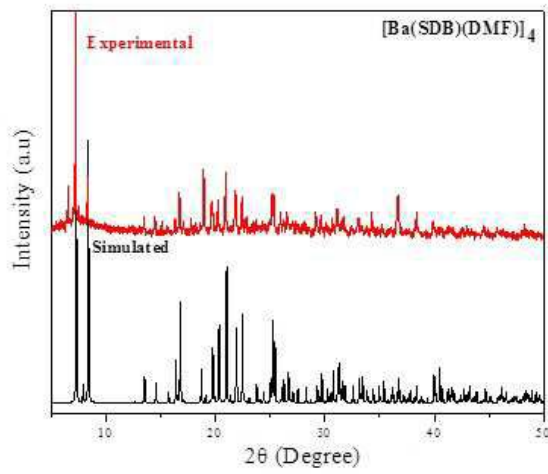
**도면1**



도면2

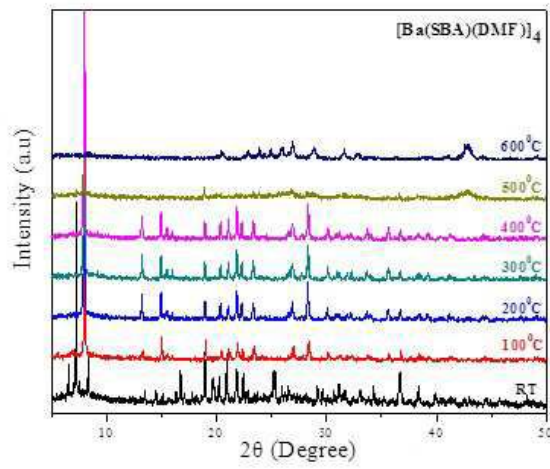


도면3

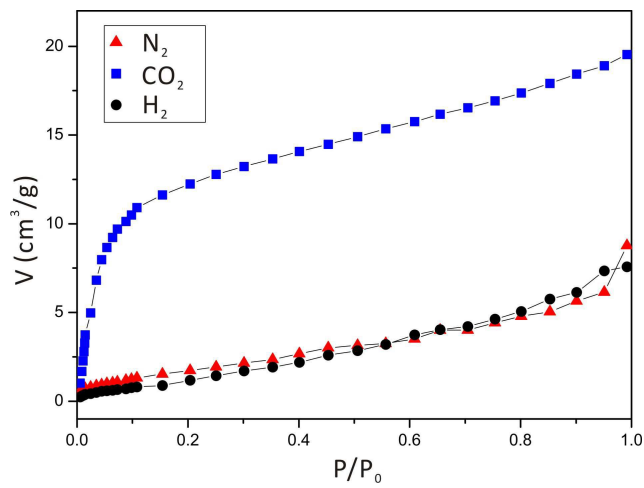




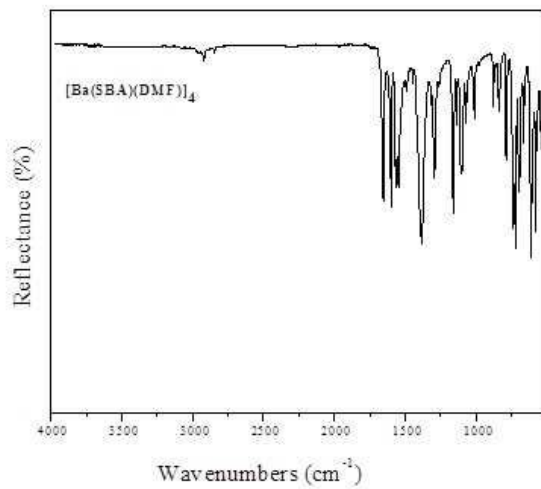
도면4



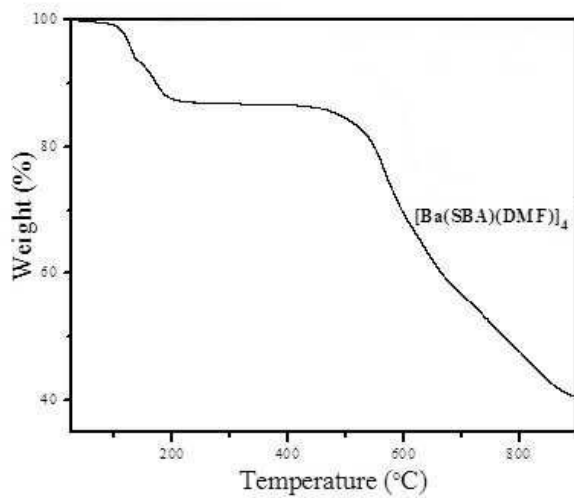
도면5



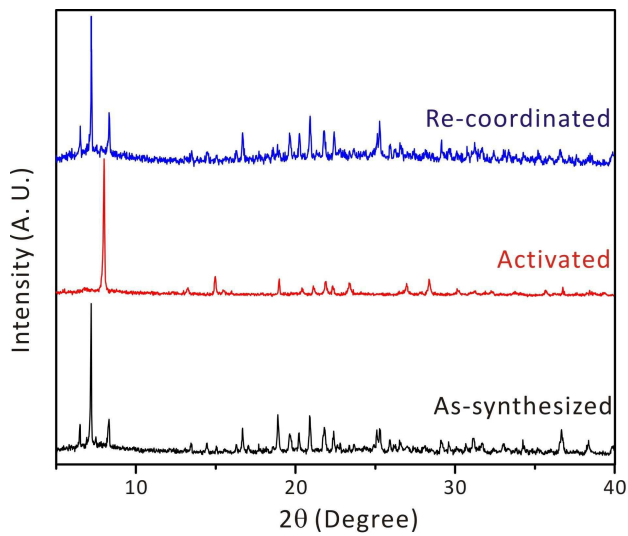
도면6



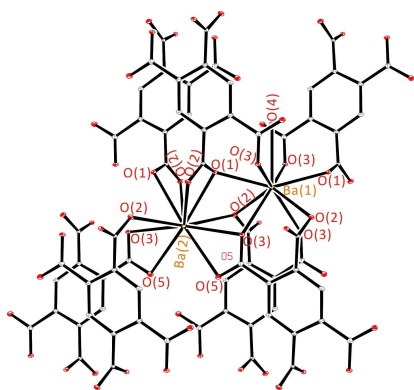
도면7



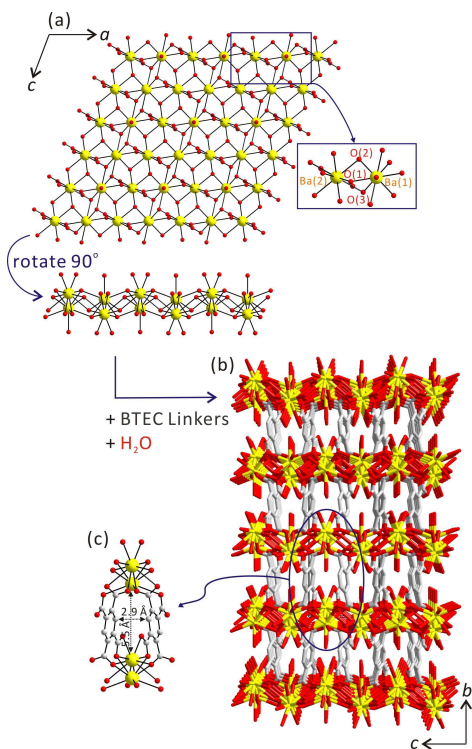
도면8



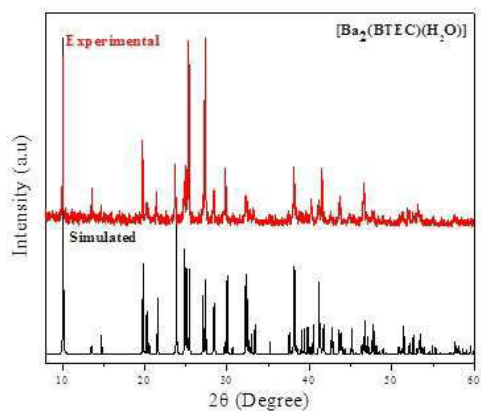
도면9



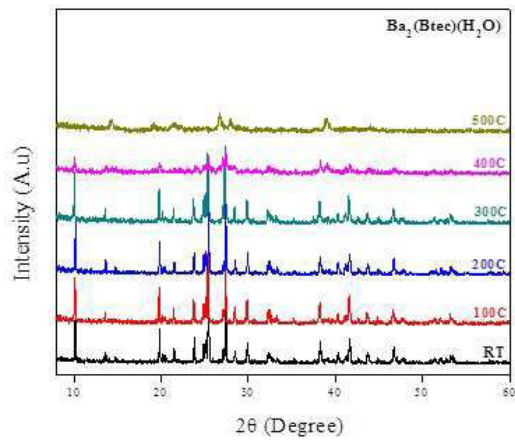
도면10



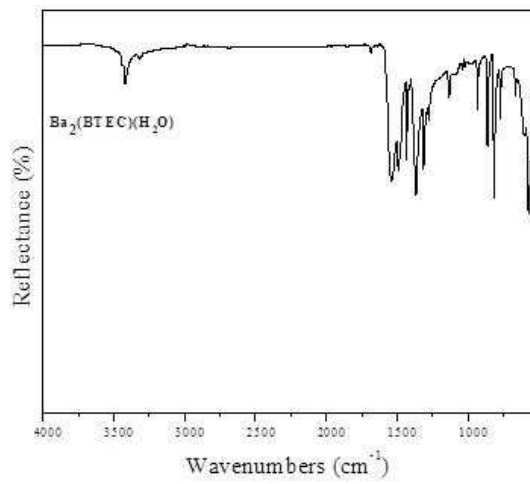
도면11



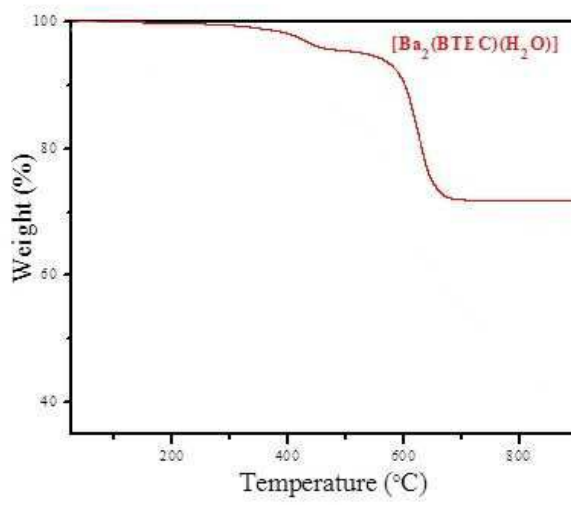
도면12



도면13



도면14



도면15

