

Metal based MOF의 특성 비교 분석

최민서*, 윤수경, 임은경, 고문규[†], 조영호[†]

*건양대학교 제약생명공학과

e-mail: mkko@konyang.ac.kr

e-mail: micael@konyang.ac.kr

Characterization Study of Metal Based MOFs

Min-Seo Choi*, Su-Kyeong Yun, Eun-Kyeong Lim, Moon-Kyu Ko[†], Young-Ho Cho[†]

^{*}Dept. of Pharmaceutical & Biotechnology, Konyang University

요약

Crystalline highly porous MOFs(Metal-Organic Frameworks) are an intriguing class of materials that have become one of the fastest growing research approaches applications in different fields. CD-MOFs(Cyclodextrin Metal-Organic Frameworks) have opened a new research applications in light of its non-toxic, edible, and renewable nature. These characteristics have led to their applications into numerous directions including drug delivery, CO₂ capture, separation/purification, adsorption, sensors, electrical conductors, memristors, photocatalysis, and polymerization. In this work, MOFs and CD-MOF were synthesized for characterization comparison. Synthesized MOFs and CD-MOF were characterized and confirmed by X-ray Diffraction, BET surface area analyzer, Energy Dispersive X-ray Spectrometer, UV-Visible Spectroscopy and FT-IR.

1. 서론

MOFs (Metal-Organic Frameworks)는 금속 이온/클러스터와 유기 리간드로 구성된 나노 소재이다. 금속 이온/클러스터는 유기 리간드와 결합하여, MOF의 무기물 부분이 반복되는 구조인 2차 빌딩 유닛을 형성하는데[1], 공유 결합으로 형성된 3차원의 결정 구조가 MOFs의 높은 결정성과 다양한 기공 크기 및 넓은 표면적 특징을 만드는데 기여한다. MOFs 합성에 사용되는 금속 이온에는 전이 금속, p-구역 원소, 알칼리금속, 알칼리토금속, 란탄 원소, 악티늄 원소 등이 있으며, 유기 리간드에는 카복실레이트, 포스폰산, 술폰산염, 피리딜, 이미다졸레이트 및 아졸레이트 작용기 등이 있어 그 종류가 매우 다양하다. 이러한 금속 이온 및 유기 링커의 다양성은 제올라이트 및 활성탄과 같은 다른 다공성 물질보다 훨씬 높은 표면적(1,000-10,000m²/g)을 가진 MOFs를 생성하는데 도움을 준다[2]. 현재 MOFs의 높은 표면적 특징을 기반으로 가스 저장, 이온 교환, 흡착, 촉매, 약물 전달, 센서 등의 분야에서 광범위한 연구가 진행되고 있다. 대부분의 경우 MOFs는 용매에서 metal salt와 유기 링커의 혼합물을 가열하는 용매 열 합성법에 따라 합성된다. 이외에도 마이크로파 합성, 전기 합성, 기계 화학법 등 여러 가지 합성법이 존재한다[3].

MIL-100(Fe)은 Trimesic acid organic linker와 Fe-O cluster로 구성된 구조를 가지는 결정체로, Fe, Sc, Al 및 V와 같은 3가 금속 이온과 카복실레이트 리간드로 구성되며, 표면적과 기공의 부피가 커서 약물의 로딩이 용이하다는 특징을 가진다. 다이아몬드 모양의 MIL-100(Fe) 입자는 각

세포 단위에서 작은 기공을 생성하지만, 활성화시 기공의 크기가 커진다[4]. MIL-100(Fe)은 우수한 생체적합성을 가지며 기공의 소수성(링커)과 친수성(금속트리머)의 상호작용 때문에 극성 차이에 영향을 잘 받지 않는다. 또한 물에서도 우수한 안정성을 보인다[5]. 이러한 MIL-100(Fe)의 특성을 기반으로, 현재 많은 생의학 응용 분야에서 DDS에 대한 연구가 진행 중이다.

자연 물질인 전분의 효소 분해 과정에서 얻어지는 Cyclodextrin(CD)이란 glucopyranose 단위들이 α-(1, 4) 결합을 통해 링 구조를 하고 있으며, 6개 단위의 α-Cyclodextrin, 7개 단위의 β-Cyclodextrin, 8개 단위의 γ-Cyclodextrin으로 나뉜다[4]. CD는 마치 원뿔이 잘린 듯한 모양인 비흡수성 물질이다. 하이드록시기가 링의 밖으로 위치하여 링의 바깥은 친수성, 내부는 소수성인 특성이 있다. 이러한 링 내부의 소수성 특징을 이용해 소수성 게스트 분자들과 크기에 의한 장착이 일어나게 되어 host-guest 포접 화합물을 나타내는 것이 Cyclodextrin의 큰 특성이다. CD는 게스트 분자의 물리적 특성을 조정하여 산화에 불안정한 특성을 안정화할 수 있다. γ-CD의 직경은 0.95nm로 보고되어 있으며 수소 결합, 반데르발스 힘 및 정전기적 상호작용을 통해 금속 이온과 복합체를 형성할 수 있다. 세가지 유형의 CD 중 γ-CD는 1차, 2차 면에 -OCCO- binding group이 존재하기 때문에 생체적합성 및 무독성 MOFs를 합성하는데 사용되었다[5].

본 연구에서는 MOF-5, K-γ-CD-MOFs, MIL-100(Fe)을 합성하였으며 XRD, FT-IR, UV-visible, SEM-EDS, BET로 비교 분석하였다.

2. 본론

2.1 기기 및 시약

기기

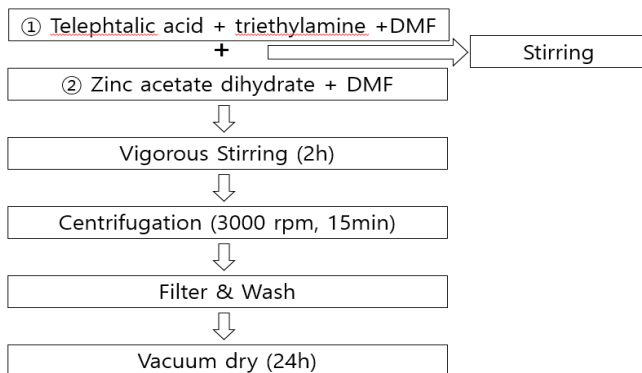
X-ray diffraction (Smart Lab, RIGAKU-JAPAN), BET surface area analyzer (Tristar II 3020-USA), Energy Dispersive X-ray Spectrometer (FE-SEM, HITACHI SU5000), UV-Visible Spectroscopy (UV-2450, SHIMADZU-JAPAN), FT-IR (Nicolet IS5, Thermo- USA)을 이용하여 분석하였다.

시약

Telephthalic acid(JUNSEI-JAPAN), triethylamine(D EAJUNG-KOREA), DMF(Dimethylformamide)(SAMCHUN-KOREA), zinc acetate dihydrate(SAMCHUN-KOREA), Potassium hydroxide(SAMCHUN-KOREA), Methanol(SAMCHUN-KOREA), 2-propanol(SAMCHUN-KOREA), Iron(III) chloride hexahydrate(SIGMA-Aldrich-USA), Ethanol(Duksan-Korea), Sulfuric acid(SAMCHUN-KOREA), Trimesic acid(SIGMA-Aldrich-USA), γ -Cyclodextrin(TCI-SEJIN CI-KOREA)을 사용하였다.

2.2 실험 방법

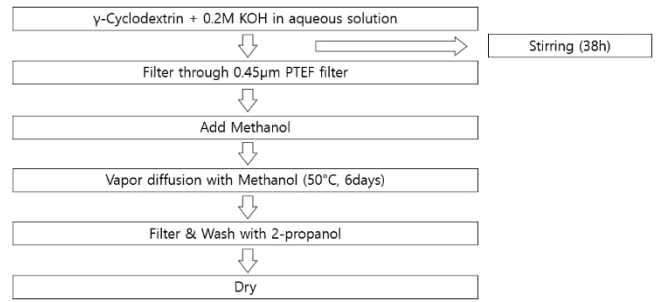
2.2.1. MOF-5 합성



[그림 1] Synthesis of MOF-5

MOF-5는 [그림 1]과 같은 순서로 합성하였다. Telephthalic acid와 Triethylamine, DMF를 혼합하여 용액 ①을 제조한다. Zinc acetate와 DMF를 혼합하여 용액 ②를 제조한다. 용액 ①을 부렛에 옮겨 담고, 용액 ②는 비커에 옮겨 담아 부렛의 밑에 위치시켜준 뒤 용액 ①을 천천히 용액 ②에 떨어뜨리며 용액 ②를 Homogenizer를 이용해 교반한다. 용액 ①을 모두 소비하고 나면 섞인 용액을 900 RPM으로 2시간 동안 교반한다. 교반이 끝난 용액을 4000rpm에서 15분 가량 centrifugation 한 뒤 DMF로 3회 여과 및 세척하고, 결정을 Dry oven에서 건조한 뒤 24시간 동안 Vacuum Dry 한다[6].

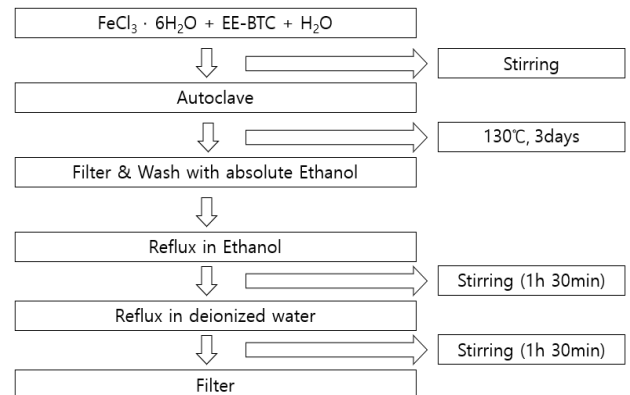
2.2.2. K- γ -CD-MOF 합성



[그림 2] Synthesis of K- γ -CD-MOF

K- γ -CD-MOF는 [그림 2]와 같은 순서로 합성하였다. γ -cyclodextrin과 0.2M KOH 용액을 혼합한 뒤 38시간 교반한다. 교반이 끝난 용액을 0.45 μ m PTFE filter로 여과한 뒤 Methanol이 담겨있는 비커에 넣는다. 용액이 담긴 비커를 Methanol이 담긴 비커 안에 넣고, 증기가 빠져나가지 못하도록 막은 뒤 50°C에서 6일 동안 vapor diffusion 한다. 결정이 생긴 용액을 2-propanol로 여과 및 세척하고, 결정을 Dry oven에서 건조한다[7],[8]

2.2.3. MIL-100(Fe) 합성



[그림 3] Synthesis of MIL-100(Fe)

MIL-100(Fe)은 [그림 3]과 같은 순서로 합성하였다. $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ 와 EE-BTC를 H_2O 에 넣어 혼합한 뒤, 혼합물을 테플론 열수 합성 Autoclave 반응기에 넣고 130°C에서 3일 동안 반응시킨다. 3일이 지나면 Autoclave에서 혼합물을 꺼내어 식혀준 뒤, Ethanol로 여과 및 세척 해준다. 여과 및 세척이 끝나면 Ethanol에서 1시간 30분 동안 Reflux 시켜준 뒤 deionized water에서도 1시간 30분 동안 Reflux 시켜준다. 교반이 끝난 용액을 필터 해준 뒤에 Dry oven에서 건조해준다. 건조한 MIL-100(Fe)은 24시간 동안 Vacuum Dry를 실시한다[10].

3. 실험 결과

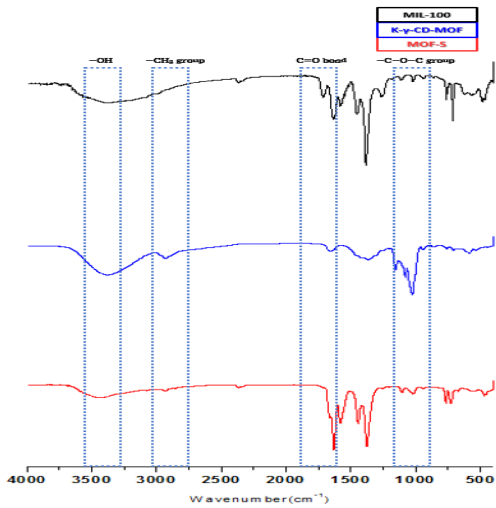
UV-vis spectrophotometer



[그림 4] UV-vis spectrophotometer of MOF-5, K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe)

200nm - 800nm 영역에서 측정된 UV-Visible spectrum 결과를 [그림 4]에 나타내었다. MOF-5와, K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe)의 특성 peak의 패턴을 얻었다. 320-445nm를 중심으로 흡수를 나타내는데, 이는 d-d 전이와 리간드-금속 전하 전이에서 기인한 것으로 판단된다.

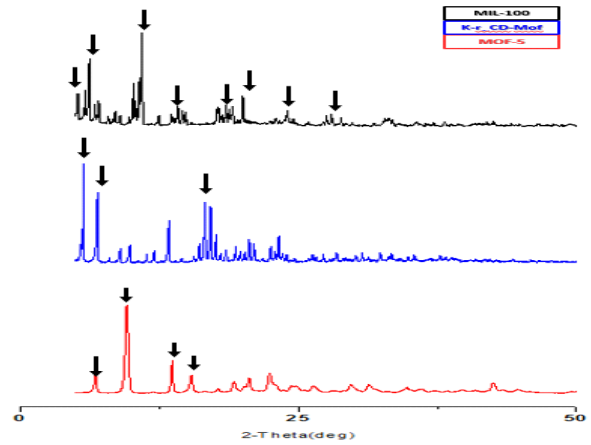
FT-IR Spectroscopy



[그림 5] FT-IR spectra of MOF-5, K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe)

[그림 5]에 MOF-5, K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe)의 FT-IR spectroscopy 분석 결과를 나타내었다. 분석 결과 MOF-5와 MIL-100(Fe)의 1700cm⁻¹-1400cm⁻¹에서 C=O bond를 확인할 수 있었고, K- γ -CD-MOF의 3300cm⁻¹에서 -OH를, 2850cm⁻¹-3000cm⁻¹에서 -CH₂, -CH₂ group을, 1000cm⁻¹-1150cm⁻¹에서 -C-O-C group을 확인했다. 또한 760cm⁻¹~700cm⁻¹에서는 벤젠의 C-H 진동 피크를 확인하였다. FT-IR spectra에서 K- γ -CD-MOF는 순수한 γ -CD와 유사한 특성 피크를 보인다. 이는 본래 γ -CD의 작용기가 MOF 합성 후에도 그대로 유지되었음을 나타낸다[12], [13].

XRD



[그림 6] Power X-ray diffraction pattern of MOF-5, K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe)

[그림 6]에 MOF-5, K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe)의 Powder X-ray diffraction 분석 결과를 나타내었다. MOF-5는 2 θ (6.8°, 9.7°, 13.7°, 15.4°)에서, K- γ -CD-MOF는 2 θ (4.2°, 5.8°, 6.9°, 11.3°, 17.0°)에서, MIL-100(Fe)은 2 θ (4°, 5.3°, 11°, 14.2°, 18.2°, 20.1°, 24°, 27.7°)에서 특성피크가 보고된 값과 일치하였다[10],[11],[12].

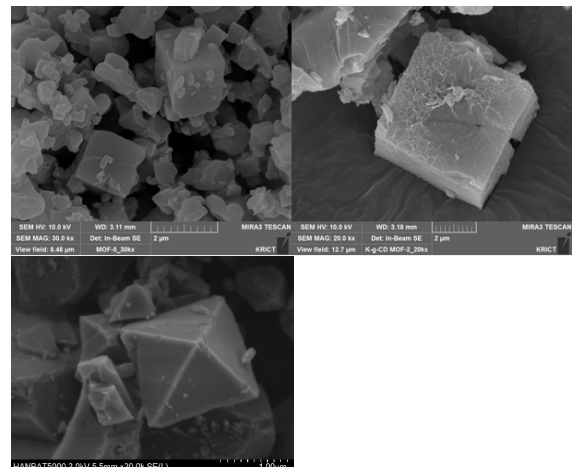
BET

합성된 MOF-5, K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe)의 BET 표면적을 [표 1]에 나타내었다. MIL-100(Fe)이 1906.77m²/g으로 가장 큰 표면적을 나타내었으며, 다음으로 MOF-5가 1746.18 m²/g, K- γ -CD-MOF가 1,077.6036m²/g의 표면적을 나타냈다. 특히 K- γ -CD-MOF는 지금까지 보고된 CD-MOFs의 가장 높은 표면적인 1220m²/g을 얻었다. MOF-5와 MIL-100(Fe) 또한 보고된 비표면적과 유사 얻었다[10],[11],[12].

[표 1.] BET of MOF-5, K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe)

Catalyst	BET sulfate area (m ² /g)
MOF-5	1746.18
K- γ -CD-MOF	1077.60
MIL-100(Fe)	1906.77

SEM-EDX.



[그림 7] SEM images of MOF-5, K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe).

[표 2] SEM-EDX analysis of MOF-5, K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe).

MOFs	Element	Atomic ratio
MOF-5	O/Zn	4.45
K- γ -CD-MOF	O/K	23.41
MIL-100(Fe)	O/Fe	7.38

MOF-5와 K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe)의 SEM 이미지와 성분 비를 [그림 7]과 [표 2]에 나타내었다. SEM image를 통해 합성된 MOF들의 결정을 통하여 정사각형의 구조를 확인하였다. SEM-EDS 분석을 통해, MOF-5의 Zn 성분비는 4.45, K- γ -CD-MOF의 K 성분비는 23.41, MIL-100(Fe)의 Fe 성분비는 7.38임을 확인할 수 있었다.

4. 결론

본 연구에서는 MOF-5와 K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe)을 합성하였으며 그 특성을 UV-visible, FT-IR, XRD, BET, SEM-EDS를 통하여 비교 분석하였다.

UV-Visible spectrum 측정 결과 200nm - 800nm 영역에서 측정해 MOF-5와 K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe)는 320-445nm를 중심으로 특성 peak의 흡수패턴을 확인하였다.

MOF-5, K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe)의 FT-IR spectroscopy 분석 결과 MOF-5와 MIL-100(Fe)의 1700cm⁻¹-1400cm⁻¹에서 C=O bond를 확인할 수 있었고, K- γ -CD-MOF의 3300cm⁻¹에서 -OH를, 2850cm⁻¹-3000cm⁻¹에서 -CH₃, -CH₂-group을, 1000cm⁻¹-1150cm⁻¹에서 -C-O-C group을 확인하였다. 또한 760cm⁻¹~700cm⁻¹에서는 벤젠의 C-H 진동 피크를 확인하였다. FT-IR spectra에서 K- γ -CD-MOF는 순수한 γ -CD와 특성 피크를 나타내고 이는 본래 γ -CD의 작용기가 MOF 합성 후에도 그대로 유지되었음을 알 수 있다.

MOF-5와 K- γ -CD-MOF, MIL-100(Fe)의 Powder X-ray diffraction 분석한 결과, MOF-5는 2 θ (6.8°, 9.7°, 13.7°, 15.4°)에서 특성 피크를, K- γ -CD-MOF는 2 θ (4.2°, 5.8°, 6.9°, 11.3°, 17.0°)의 특성 피크를 MIL-100(Fe)은 2 θ (4°, 5.3°, 11°, 14.2°, 18.2°, 20.1°, 24°, 27.7°)에서 특성 피크를 확인할 수 있었다. 이 수치는 이전에 보고된 값들과 일치해 구조를 확인하였다.

BET의 측정 결과, MIL-100(Fe)이 1906.77m²/g으로 가장 큰 표면적을 나타내었으며, 다음으로 MOF-5가 1746.18m²/g, K- γ -CD-MOF가 1,077.6036m²/g의 표면적을 나타냈다. 특히 K- γ -CD-MOF는 지금까지 보고된 CD-MOFs의 가장 높은 표면적인 1220m²/g을 나타내었다.

SEM image를 통해 합성된 MOF들의 정사각형의 구조 결정을 눈으로 확인하였다. SEM-EDS 분석을 통해 MOF-5의 Zn 성분비는 4.45, K- γ -CD-MOF의 K 성분비는 23.4, MIL-100(Fe)의 Fe 성분비는 7.38를 확인하였다.

분석 결과, 합성된 MOFs들은 모두 높은 비표면적 등의 특징을 보여 효율적인 나노 약물 전달 시스템으로 활용이 기대된다.

참고문헌

- [1] Dr. Amarajothi Dhakshinamoorthy et al., "Nickel-Catalyzed Dimerization and Alkylarylation of 1,3-Dienes with Alkyl Fluorides and Aryl Grignard Reagents", *Angewandte Chemie International Edition*, 제55권18호, pp. 5414-5445, 4월, 2016년.
- [2] Hiroyasu Furukawa et al., "The Chemistry and Applications of Metal-Organic Frameworks", *Science*, 제341권6149, 1230444호, 8월, 2013년.
- [3] Norbert Stock, "High-throughput investigations employing solvothermal syntheses", *Microporous and Mesoporous Materials*, 제129권3호, pp. 287-295, 4월, 2010년.
- [4] Grégorio Crini, "Review: A History of Cyclodextrins", *Chemical Reviews*, 제114권21호, pp.10940-10975, 9월, 2014년.
- [5] H.M.C. Marques, "A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles", *Flavour and Fragrance Journal*, 제25권5호, pp.313-326, 10월, 2010년.
- [6] Li, H.; Eddaoudi, M.; O'Keeffe, M.; Yaghi, O. M., "Design and synthesis of an exceptionally stable and highly porous metal-organic framework", *Nature*, 제402권, pp.276-279, 1999년.
- [7] Qian Xue et al., "Glutathione responsive cubic gel particles cyclodextrin metal-organic frameworks for intracellular drug delivery", *Journal of Colloid and Interface Science*, 제551권, pp. 39-46, 1월, 2019년.
- [8] Botao Liu et al., "Optimized synthesis and crystalline stability of γ -cyclodextrin metal-organic frameworks for drug adsorption", *International Journal of Pharmaceutics*, 제514권1호, pp. 212-219, 1월, 2016년.
- [9] Cavka, J. et al. "A new zirconium inorganic building brick forming metal organic frameworks with exceptional stability.", *Journal of the American Chemical Society*, 제130권42호, pp.13850-13851, 10월, 2008년.
- [10] Marina P et al. "Supramolecular cyclodextrin-based metal-organic frameworks as efficient carrier for anti-inflammatory drugs", *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 제127권, pp.112-119, 2월, 2018년.
- [11] Ronald A et al. "Metal - Organic Frameworks from Edible Natural Products", *Angewandte Chemie*, 제49권, pp. 8630-8634, 11월, 2010년.
- [12] Yizhihao Lu et al., "Cyclodextrin metal-organic framework-polymer composite membranes towards ultimate and stable enantioselectivity", *Journal of Membrane Science*, 제620권, 2월, 2021년.
- [13] Yuanyuan Li et al., "A green cyclodextrin metal-organic framework as solid-phase extraction medium for enrichment of sulfonamides before their HPLC determination", *Microchemical Journal*, 제138권, pp. 401-407, 5월, 2018년.
- [14] Zeinab Moussa et al., "Encapsulation of curcumin in cyclodextrin-metal organic frameworks: Dissociation of loaded CD-MOFs enhances stability of curcumin", *Food Chemistry*, 제212권, pp. 485-494, 12월, 2016년.