

Structure analysis, and magnetic study of a new Gd-metal-organic framework single crystal grown by the slow-evaporation method

Jeong Hwa Song[†]

Dept. of Advanced Materials & Chemical Engineering, Halla University, Gangwon 26404, Korea

(Received September 27, 2022)

(Revised September 30, 2022)

(Accepted October 7, 2022)

Abstract A new three-dimensional Gd-MOF, $[\text{Gd}(p\text{-XBP4})_4(\text{H}_2\text{O})]\cdot\text{W}(\text{CN})_8$; (**1**; $p\text{-XBP4} = \text{N,N}'\text{-p-phenylenedimethylenbis(pyridin-4-one)}$) has been synthesized by slow-evaporation and its crystal structure was characterized by single-crystal X-ray diffraction (SCXRD) analysis. For each Gd^{III} ion, there are seven coordination sites, which are occupied by six oxygen atoms of six $p\text{-XBP4}$ ligands and one oxygen atom from the water molecule. The $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ anion exists for charge balance with cationic framework. The Gd^{III} ions are interconnected by the $p\text{-XBP4}$ ligand to form the three-dimensional structure. Considering the magnetic property of lanthanide ions, magnetic studies of Gd-MOF were investigated by direct-current (DC) magnetic susceptibilities measurements.

Key words Single crystal, Slow-evaporation method, Ln-MOF, Metal-organic framework, Magnetism

증발법으로 합성된 신규 가돌리늄 금속-유기골격체의 단결정 구조 분석 및 자성학적 특성 연구

송정화[†]

한라대학교 신소재화학공학과, 강원, 26404

(2022년 9월 27일 접수)

(2022년 9월 30일 심사완료)

(2022년 10월 7일 게재확정)

요약 유연한 구조의 $p\text{-XBP4}$ 리간드를 활용하여 새로운 3차원 구조의 Gd-MOF를 합성하고 단결정 회절 분석기를 활용하여 정확한 구조를 분석하였다. 중심 금속인 Gd는 6개의 $p\text{-XBP4}$ 와 1개의 물 분자에 의해 총 7배위 되어 있으며, $\text{W}(\text{CN})_8$ 는 배위되지 않고 전하 균형을 맞추기 위해 구조체 내에 위치하고 있다. 중심 금속인 Gd는 배위된 $p\text{-XBP4}$ 에 의해 이웃한 Gd와 연결되어 3차원의 입체구조를 형성한다. 란탄 금속의 특성을 고려하여 직류 자화를 측정하여 자성 특성에 대한 연구를 진행하였다.

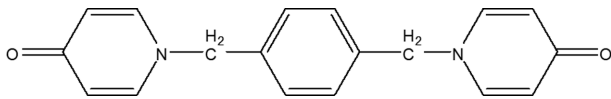
1. 서론

금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOFs)는 유기 리간드와 금속의 배위 구조체로, 합성 시 사용하는 리간드 및 금속 이온 선택의 폭이 넓기 때문에 1차원에서 3차원에 이르는 다양한 구조체를 합성할 수 있다는 장점이 있다. MOF는 결정질의 다공성 물질로 균일한 세공 구조가 특징이며, 리간드의 길이 조절 또는 기능화를 통해 구조적 다양성과 기능성을 제어할 수 있다는 장

점이 있다. 이러한 MOF의 장점 때문에 MOF는 등장 이래로 이산화탄소 등의 온실가스 포집, 기체 분리, 약물 운반, 센서, 촉매 등 다양한 응용 분야에 활용될 수 있는 재료로서 주목받고 있다[1-7]. 최근에는 란탄 금속의 높은 배위수에 주목하여 다양한 응용 가능성을 갖는 란탄 금속-유기 골격체(lanthanide metal-organic frameworks, Ln-MOFs)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[8-14]. 란탄 금속 중에서 Gd는 중성자 치료, 방사선 촬영, 고체 산화물 연료, 세포 및 형광체 등 다양한 응용분야에서 활용되고 있는 금속이며[15-18], 특히 Gd^{III} 기반의 복합체들은 높은 스핀 및 등방성(isotropic) 특성으로 인해 MRI 대비를 생성할 수 있는 물질로 활용되거나[19,20],

[†]Corresponding author

E-mail: jeonghwa.song@halla.ac.kr



Scheme 1. [N,N'-p-phenylenedimethylenbis(pyridin-4-one)] (*p*-XBP4).

높은 퀴리 온도 및 거대 자기 열량 효과 특성을 기반으로 자기 냉각 소재 및 극저온에서의 양자 컴퓨터 물질로서의 활용성을 갖는다[21-23].

본 연구에서는 높은 배위 수를 갖는 란탄 금속인 Gd과 분자 구조의 유연성을 갖춘 *p*-XBP4를 리간드로 선택하여 새로운 결합 구조의 MOF 합성을 유도하고자 했으며, 정확한 구조 분석에 필요한 시료를 얻기 위해 간단한 방법으로 큰 단결정을 성장시킬 수 있는 저속 증발법(slow-evaporation method)을 선택하여 Gd-MOF를 합성하였다. 성공적으로 합성된 Gd-MOF를 활용하여 구조 분석 및 자성 특성 연구를 진행하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시약정보 및 *p*-XBP4와 Cs₃W(CN)₈ 합성

합성에 사용된 시약 및 용매는 Aldrich, 대정화금 등의 일반 시약 판매사에서 구입 후 별도의 정제를 거치지 않고 사용하였다. *p*-XBP4 리간드와 Cs₃[W(CN)₈]는 기존에 발표된 문헌을 참고하여 합성하였다[24,25].

2.2. Gd-MOF (1) 합성

Gd(NO₃)₃·6H₂O(9.0 mg)과 Cs₃W(CN)₈(15.8 mg)을 증류수 10 mL에 녹여 준비한다. *p*-XBP4(17.5 mg)는 메탄올 15 mL에 녹여 준비한다. 두 용액을 천천히 섞어주고 10분간 400 rpm으로 교반한다. 생성된 노란색의 맑은 용액을 중력 필터 한 뒤 비커에 담고, 은박지로 비커 입구를 감싸 먼지가 들어가지 않도록 덮어준 뒤 실온에서 방치한다. 저속 증발법으로 합성된 Gd-MOF은 노란색의 단결정으로 얻어진다.

2.3. 특성분석

단결정회절분석법(SC-XRD, 2D-SMC ADSC Quantum-210 detector with a Pt-coated Si double crystal under a cooling stream of N₂ at the Pohang Accelerator Laboratory)을 활용하여 Gd-MOF의 결정 구조를 분석하였다. ADSC Quantum-210 ADX program과 HKL3000을 통하여 데이터를 모으고 정리하였으며, SHELXTL

program을 이용해서 direct method로 결정 구조를 해석하였다. 결정 구조 내 용매 분자의 disorder를 제거하기 위해 Squeeze 과정을 통해서 결정 구조를 최종 정리하였다.

Gd-MOF의 결정구조 분석을 위해 X-ray diffraction pattern(XRD, Rigaku Ultima III, Rigaku)를 활용하였다. XRD 분석은 Cu Kα선(1.5406 Å)을 이용하였으며 scan speed는 2°/min, step size는 0.01°, 측정범위는 5~40°이다. 시료는 곱게 분쇄한 분말 시료를 사용하여 측정하였다.

푸리에 변환 적외선 분광분석법(FTIR, Nicolet iS 10, Thermo Fisher)은 합성된 Gd-MOF의 구조 내 특정 작용기의 배위 유무를 분석하기 위해 500~4000 cm⁻¹의 측정범위에서 실시되었다.

시료의 DC 자화율 측정은 Quantum Design SQUID 자력계로 수행하였으며, 반자성 보정은 모든 구성 요소의 파스칼의 상수로부터 계산되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Description of structure

Figure 1은 Gd-MOF의 중심 금속인 Gd를 중심으로 결정구조를 나타낸 것이다. 합성된 Gd-MOF의 SCXRD 분석 결과 P-1의 space group을 갖는 triclinic system임을 확인하였다. 중심 금속인 Gd는 6개의 *p*-XBP4 리간드와 1개의 물 분자에 의해 총 7배위 구조를 갖는다. 리간드로 사용된 *p*-XBP4는 전기적으로 중성이기 때문에,

Table 1
Crystallographic details for complex 1. CCDC deposition number is 2209440.

	[Gd(<i>p</i> -XBP4) ₄ (H ₂ O)]·W(CN) ₈
Empirical formula	C ₈₀ H ₆₄ GdN ₁₆ O ₉ W
Formula weight	1734.57
Temperature	100 K
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a (Å)	15.916(3)
b (Å)	15.974(3)
c (Å)	16.581(3)
α (°)	116.08(3)
β (°)	97.48(3)
γ (°)	93.45(3)
V (Å ³)	3721.3(16)
Z	2
μ (mm ⁻¹)	1.669
ρ _{calc} (g cm ⁻³)	1.548
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0394
wR ₂ (I ≥ 2σ(I))	0.1244

$$R_1 = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_c|}, wR_2 = \frac{[\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^3]^{1/2}}$$

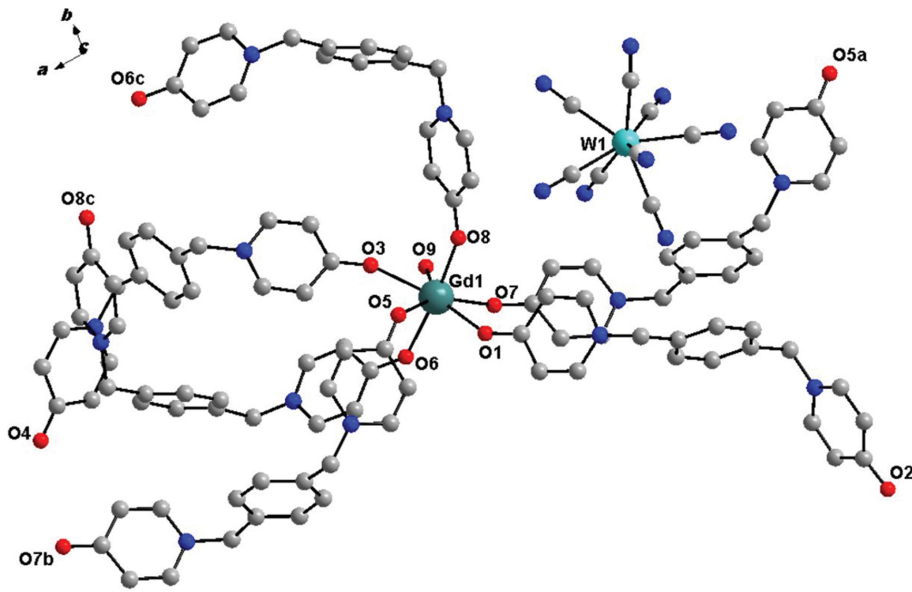


Fig. 1. Molecular structure of complex **1**. Color codes: green = Gd, red = O, blue = N, gray = C, light blue = W. Symmetry codes: (a) $-1 + x, y, z$; (b) $1 + x, y, z$; (c) $2 - x, 1 - y, 1 - z$. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

금속-유기 골격체는 전체적으로 양전하를 띄며 이에 대한 전하 균형을 $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ 음이온이 맞추고 있다. Table 1

Table 2
Selected bond lengths (Å) for complex **1**.

Complex 1			
Gd(1)-O1(1)	2.3225(12)	Gd(1)-O1(8)	2.2595(6)
Gd(1)-O1(3)	2.3401(12)	Gd(1)-O1(9)	2.4300(7)
Gd(1)-O1(5)	2.3684(6)		
Gd(1)-O1(6)	2.2952(6)		
Gd(1)-O1(7)	2.3108(6)		

에는 Gd-MOF의 결정학적 정보를 자세히 나타내었다.

Table 2에는 Gd에 배위되어있는 산소 원자들과의 결합 거리를 명시하였다. Gd과 배위 되어 있는 산소 원자들과의 평균 결합 거리는 약 2.33 Å이며, *p*-XBP4 리간드로부터 유래된 산소 원자와 금속 간의 결합길이보다 물 분자로부터 유래된 산소 원자와 금속 간의 결합길이 가 긴 것을 확인할 수 있다.

Figure 2는 Gd-MOF의 전체적인 구조를 나타낸 것이다. 중심 금속인 Gd는 리간드인 *p*-XBP4로 연결되어 있으며, 연결된 Gd-Gd 간의 거리는 11.702 Å이다. Gd 사이를 연결하지 않는 2개의 *p*-XBP4 리간드는 추가적인

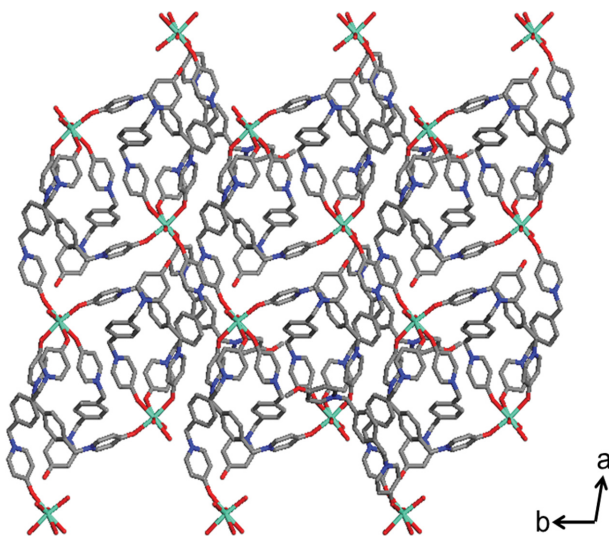


Fig. 2. Extended 3D structure view of complex **1**. Color codes: green = Gd, red = O, blue = N, gray = C. All Hydrogen atoms and $[\text{W}(\text{CN})_8]^{3-}$ molecules are omitted for clarity.

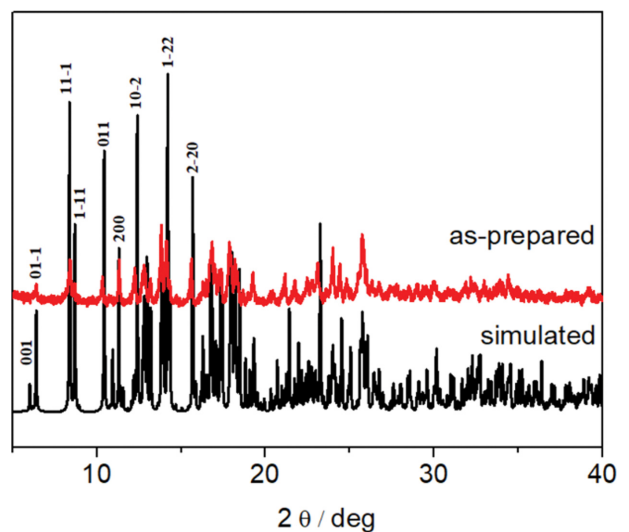


Fig. 3. PXRD data of simulated pattern and as-prepared complex **1**.

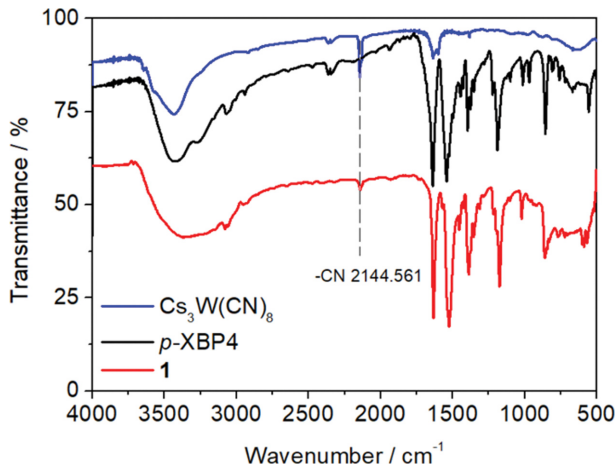


Fig. 4. PXRD data of simulated pattern and as-prepared complex **1**.

배위가 가능한 한쪽 결합 부분을 노출한 채 Gd에 배위되어 있어, 전에 보고된 적 없는 특이한 3차원 구조를 형성하고 있음을 알 수 있다.

3.2. PXRD and IR analysis

Figure 3은 Gd-MOF의 XRD 결정 구조 패턴을 보여주고 있다. 측정된 Gd-MOF의 구조 패턴과 이론값의 주요 피크 위치 및 패턴 비교를 통해 물질 합성이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다.

Figure 4는 Gd-MOF와 Gd-MOF 합성 시 사용한 *p*-XBP4, $[W(CN)_8]^{3-}$ 의 IR을 측정하여 비교한 결과이다. -CN에 해당하는 피크는 2145 cm^{-1} 에서 확인되었으며, 합성된 Gd-MOF의 -CN 피크 위치 변동이 없음을 통해 $[W(CN)_8]^{3-}$ 가 금속에 배위되지 않은 채로 전하 균형을 맞추고 있는 Gd-MOF 구조임을 다시 한번 확인하였다.

3.3. Magnetic study

Figure 5는 합성된 Gd-MOF의 직류 자화율($\chi_m T$)을 온도 범위 2-300 K, 1000 G 조건에서 측정한 결과를 나타낸 것이다. 300 K에서 $\chi_m T$ 값은 $9.09\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ 로 단일 Gd^{III} 이온을 고려했을 때 이론값으로 계산된 $7.88\text{ cm}^3\cdot\text{K}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($^8S_{7/2}$, $S = 7/2$, $L = 0$, $g = 2$)에 근사한 값을 보여주고 있다. 온도가 감소해도 $\chi_m T$ 값은 거의 일정하게 유지되는 현상은 Gd^{III} 의 등방성(isotropic)으로부터 예상할 수 있는 결과이다.

Figure 6은 2 K~6 K 온도 범위에서 측정된 등온선 자화 데이터를 나타낸 것이다. 데이터를 통해 6 K 이하의 온도에서 급격한 자화가 낮은 자기장에서 1 T에 이르기까지 일어난다는 것을 알 수 있고, 각 데이터 그래프가 최종적으로 자기 포화 되며 서로 겹치는 형태임을 통해

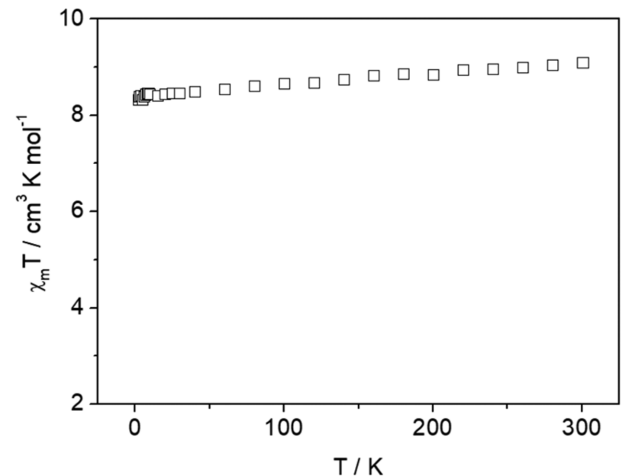


Fig. 5. Magnetic susceptibility of complex **1** from 2 to 300 K.

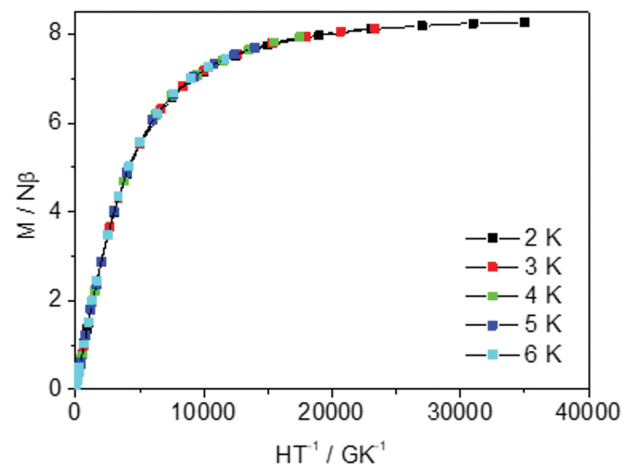


Fig. 6. Field dependence magnetization versus H/T for complex **1**.

Gd^{III} 의 비등방성(anisotropy)가 매우 작음을 유추할 수 있다.

4. 결 론

p-XBP4와 $Cs_3[W(CN)_8]$ 를 란타넘족 금속인 Gd과 반응시켜 3차원 구조의 금속-유기 골격체인 Gd-MOF를 성공적으로 합성하였다. Gd-MOF는 저속 증발법(slow-evaporation method)을 적용하여 모두 단결정 형태로 얻었으며, 단결정 회절 분석법(SC-XRD)을 통해 정확한 구조 분석을 수행하였다. 구조 분석 결과 $Cs_3[W(CN)_8]$ 로부터 유래된 $[W(CN)_8]^{3-}$ 는 전하 균형을 맞추는 역할로 중심 금속인 Gd에 배위되지 않은 상태로 존재하고 있음을 밝혔고, IR 측정 결과로도 이를 확인할 수 있었다. 구조의 유연성을 갖춘 *p*-XBP4는 중심 금속인 Gd에 배위되어 있으며, 중심 금속 사이를 연결하여 3차원의

네트워크를 형성하는 *p*-XBP4와 Gd에 단독으로 배위되어 말단 부위인 -C=O가 노출된 *p*-XBP4로 나뉘는 것을 확인할 수 있다. 합성된 Gd-MOF의 중심 금속인 Gd는 이웃한 중심 금속인 Gd와 거리가 멀기 때문에 Gd^{III} 1개의 독립적인 자성학적 특성을 나타낼 것으로 예상할 수 있었고, 직류 자화율 측정 데이터와 등온선 자화 데이터를 통해 이를 뒷받침하는 결과를 확인하였다. 해당 금속-유기 골격체는 기존에 보고되지 않은 새로운 구조의 Ln-MOF로 구조체 내에 중심 금속과 배위하지 않고 노출되어 있는 -C=O, -C≡N에 주목하여 중금속 등 특정 물질에 대한 감지 능력을 살펴보거나, 금속 및 리간드를 추가로 도입하는 시도를 통해 구조 변화 및 자성학적 특성 변화의 유도 등 다양한 활용방안을 모색한다면 향후 추가적인 연구가 가능할 것이다.

감사의 글

본 논문은 한국연구재단의 생애 첫 연구사업(과제번호: 2021R1G1A1094963)의 지원을 받아 수행된 연구 결과입니다.

References

- [1] W.P. Lustig, S. Mukherjee, N.D. Rudd, A.V. Desai, J. Li and S.K. Ghosh, "Metal-organic frameworks: functional luminescent and photonic materials for sensing applications", *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3242.
- [2] Y.B. Huang, J. Liang, X.S. Wang and R. Cao, "Multi-functional metal-organic framework catalysts: synergistic catalysis and tandem reactions", *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 126.
- [3] W. Zhu, C. Zhang, Q. Li, L. Xiong, R. Chen, X. Wan, Z. Wang, W. Chen, Z. Deng and Y. Peng, "Selective reduction of CO₂ by conductive MOF nanosheets as an efficient co-catalyst under visible light illumination", *Appl. Catal. B* 238 (2018) 339.
- [4] X. Fang, B. Zong and S. Mao, "Metal-organic framework-based sensors for environmental contaminant sensing", *Nano-Micro Lett.* 10 (2018) 64.
- [5] H. Furukawa, K.E. Cordova, M. O'Keeffe and O.M. Yaghi, "The chemistry and applications of metal-organic frameworks", *Science* 341 (2013) 974.
- [6] T.R. Cook, Y.R. Zheng and P.J. Stang, "Metal-organic frameworks and self-assembled supramolecular coordination complexes: Comparing and contrasting the design, synthesis, and functionality of metal-organic materials", *Chem. Rev.* 113 (2013) 734.
- [7] S. Yuan, L. Feng, K. Wang, J. Pang, M. Bosch, C. Lollar, Y. Sun, J. Qin, X. Yang, P. Zhang, Q. Wang, L. Zou, Y. Zhang, L. Zhang, Y. Fang, J. Li and H.C. Zhou, "Stable metal-organic frameworks: Design, synthesis, and applications", *Adv. Mater.* 30 (2018) 1704303.
- [8] Y. Bi, C. Chen, Y.F. Zhao, Y.Q. Zhang, S.D. Jiang, B.W. Wang, J.B. Han, J.L. Sun, Z.Q. Bian, Z.M. Wang and S. Gao, "Thermostability and photoluminescence of Dy(III) single-molecule magnets under a magnetic field", *Chem. Sci.* 7 (2016) 5020.
- [9] T. Luo, C. Liu, S.V. Eliseeva, P.F. Muldoon, S. Petoud and N.L. Rosi, "Rare earth pcu metal-organic framework platform based on RE₄(μ₃-OH)₄(COO)₆²⁺ clusters: Rational design, directed synthesis, and deliberate tuning of excitation wavelengths", *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 9333.
- [10] F. Zhang, H. Yao, T. Chu, G. Zhang, Y. Wang and Y. Yang, "A lanthanide MOF thin-film fixed with Co₃O₄ nano-anchors as a highly efficient luminescent sensor for nitrofurantoin antibiotics", *Chem. Eur. J.* 23 (2017) 10293.
- [11] C.S. Liu, J.J. Li and H. Pang, "Metal-organic framework-based materials as an emerging platform for advanced electrochemical sensing", *Coord. Chem. Rev.* 410 (2020) 213222.
- [12] X.Y. Li, Y.Z. Li, Y. Yang, L. Hou, Y.Y. Wang and Z. Zhu, "Efficient light hydrocarbon separation and CO₂ capture and conversion in a stable MOF with oxalamide-decorated polar tubes", *Chem. Commun.* 53 (2017) 12970.
- [13] A. Kertik, L.H. Wee, M. Pfannmoller, S. Bals, J.A. Martens and I.F.J. Vankelecom, "Highly selective gas separation membrane using *in situ* amorphised metal-organic frameworks", *Energy Environ. Sci.* 10 (2017) 2342.
- [14] A.D. Cardenal, H.J. Park, C.J. Chalker and K.G. Ortiz, "*cis*-Decalin oxidation as a stereochemical probe of *in-MOF versus on-MOF* catalysis", *Chem. Commun.* 53 (2017) 7377.
- [15] G.D. Stasio, P. Casalbore, R. Pallini, B. Gilbert, F. Sanità, M.T. Ciotti, G. Rosi, A. Festinesi, L.M. Larocca, A. Rinelli, D. Perret, D.W. Mogk, P. Perfetti, M.P. Mehta and D. Mercanti, "Gadolinium in human glioblastoma cells for gadolinium neutron capture therapy", *Cancer Res.* 61 (2001) 4272.
- [16] G. Leinweber, D.P. Barry, M.J. Trbovich, J.A. Burke, N.J. Drindak, H.D. Knox and R.V. Ballard, "Neutron capture and total cross-section measurements and resonance parameters of gadolinium", *Nucl. Sci. Eng.* 154 (2006) 261.
- [17] A.J. Jacobson, "Materials for solid oxide fuel cells", *Chem. Mater.* 22 (2010) 660.
- [18] Y. Lee, J. Shin, K. Oh, S. Noh, D. Kim, J. Kim, J. Hong, S. Park, J. Kim and S. Nam, "Implementation of radiation image detector based on lutetium and gadolinium phosphors", *J. Instrum.* 8 (2013) P03018.
- [19] P. Caravan, J.J. Ellison, T.J. McMurphy and R.B. Lauffer, "Gadolinium(III) chelates as MRI contrast agents: Structure, dynamics, and applications", *Chem. Rev.*, 99 (1999) 2293.
- [20] D.V. Hingorani, A.S. Bernstein and M.D. Pagel, "A review of responsive MRI contrast agents: 2005-2014", *Contrast Media Mol. Imaging* 10 (2014) 245.
- [21] J.-L. Liu, Y.-C. Chen, F.-S. Guo and M.-L. Tong, "Recent advances in the design of magnetic molecules for use as cryogenic magnetic coolants", *Coord. Chem. Rev.* 281 (2014) 26.
- [22] T.N. Hooper, J. Schnack, S. Piligkos, M. Evangelisti

- and E.K. Brechin, "The importance of being exchanged: $[\text{Gd}^{\text{III}}_4\text{M}^{\text{II}}_8(\text{OH})_8(\text{L})_8(\text{O}_2\text{CR})_8]^{4+}$ clusters for magnetic refrigeration", *Angew. Chem., Int. Ed.* 51 (2012) 4633.
- [23] M.J. Martínez-Pérez, S. Cardona-Serra, C. Schlegel, F. Moro, P.J. Alonso, H. Prima-García, J.M. Clemente-Juan, M. Evangelisti, A. Gaita-Ariño, J. Sesé, J. van Slageren, E. Coronado and F. Luis, "Gd-based single-ion magnets with tunable magnetic anisotropy: Molecular design of spin qubits", *Phys. Rev. Lett.* 108 (2012) 247213.
- [24] D.M.L. Goodgame, S. Menzer, A.M. Smith and D.J. Williams, "Formation of interwoven or partially interwoven metallomacrocyclic networks in copper(II) or zinc(II) complexes with *N,N'*-*p*-phenylenedimethylenebis(pyridin-4-one)", *J. Am. Chem. Soc., Chem. Commun.* 19 (1995) 1975.
- [25] L.D. Bok, J.G. Leipoldt, S.S. Basson, "The preparation of $\text{Cs}_3\text{Mo}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cs}_3\text{W}(\text{CN})_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ", *Z. Anorg. Allg. Chem.* 415 (1975) 81.