

Synthesis and characterization of the two-fold interpenetrated Tb(III)-based metal-organic framework

Jeong Hwa Song[†]

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

(Received October 13, 2022)

(Revised October 18, 2022)

(Accepted October 31, 2022)

Abstract A new two-fold interpenetrating two-dimensional (2D) Tb(III) metal-organic framework (MOF), $[\text{Tb}(p\text{-XBP4})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{W}(\text{CN})_8$ (**1**), was prepared using a *p*-XBP4 (N,N'-*p*-phenylenedimethylenbis(pyridin-4-one)), $\text{Cs}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$, and $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$. The single crystal X-ray diffraction indicated that Tb-MOF exhibits a unique two-fold interpenetrating 2-D framework. It was also characterized through Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), and single and powder X-ray diffraction. To probe the molecular magnetic behavior, the magnetic properties of Tb-MOF were investigated by direct-current (DC) and alternating-current (AC) magnetic susceptibilities measurements and discussed.

Key words Lanthanide, Tb-MOF, Metal-organic framework, Interpenetration, Magnetism

이중 상호 침투 구조를 갖는 신규 터븀(III) 기반 금속-유기 골격체의 합성 및 특성연구

송정화[†]

한라대학교 신소재화학공학과, 강원, 26404

(2022년 10월 13일 접수)

(2022년 10월 18일 심사완료)

(2022년 10월 31일 게재확정)

요약 *p*-XBP4 (N,N'-*p*-phenylenedimethylenbis(pyridin-4-one)), $\text{Cs}_3[\text{W}(\text{CN})_8]$ 와 $\text{Tb}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 2차원의 이중 상호 침투 구조를 갖는 새로운 Tb-MOF인 $[\text{Tb}(p\text{-XBP4})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2]\cdot\text{W}(\text{CN})_8$ 를 합성하였다. 단결정 X선 회절 분석법으로 얻어진 구조 정보를 통해 Tb-MOF는 이중 상호 침투된 독특한 2차원 구조임을 확인하였다. 또한, 적외선 분광 분석법, 단결정 및 분말 X선 회절 분석법을 활용하여 추가적인 특성 분석을 수행하였다. Tb-MOF가 갖는 자성 특성과 분자 자석으로서의 거동 가능성을 조사하기 위해, 직류 자화율 및 교류 자화율을 측정하고 이를 분석하였다.

1. 서론

유기 리간드와 금속 이온 간의 결합으로 형성되는 금속-유기 골격체(metal-organic frameworks, MOFs)는 무한히 뻗어져 나가는 배위 네트워크로 구성되어 있으며 규칙적으로 정렬된 기공(pore)을 갖는 결정질 재료이다 [1-5]. 규칙적으로 정렬된 기공(pore)의 크기 조절을 통해 표면적 증가를 유도했던 초창기 연구에서는 상호 침투(interpenetration)된 MOF들의 감소된 표면적과 경직된 구조로 인해 별다른 주목을 받지 못하였으나, 최근에

는 상호 침투된 구조의 특성으로 인한 수분에 대한 구조적 안정성을 기대할 수 있고, 다양한 기공(pore) 크기를 기대할 수 있다는 점에서 기체 분리, 특정 유해물질 감지, 수소 이온 전도 등 다양한 분야에서 응용 가능성이 연구되고 있다[6-8]. 상호 침투된 구조의 MOF들이 주목을 받게 되면서 이들의 구조적 중요성에 대한 연구와 함께 상호 침투 정도를 조절할 수 있는 다양한 방법이 연구되었으며 합성 온도 조절, 합성 용매 종류에 따른 조절, 리간드의 구조적 특징을 활용한 조절 등이 상호 침투 정도를 조절할 수 있는 대표적인 방법으로 제시되었다[9-20].

유연한 구조의 리간드는 금속과의 다양한 배위모드를 기대할 수 있어 상호 침투 구조와 같이 다양한 구조적 변

[†]Corresponding author

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

형이 유도된 MOF 합성에 주로 사용되었다[21,22]. 본 연구에서는 유연한 구조의 리간드와 높은 배위수를 갖는 란타늄 금속인 Tb를 사용하여 Tb-MOF를 단결정 형태로 합성하고, 단결정 회절 분석 데이터를 기반으로 구조 분석을 수행하였다. 구조 정보를 바탕으로, 합성된 Tb-MOF가 기존에 보고된 적 없는 새로운 이중 상호 침투(2-fold interpenetration) 구조임을 확인하였다. 또한, Tb-MOF 내 존재하는 란타늄 금속인 Tb의 특성을 고려하여 자성 특성 연구를 진행하고 이를 바탕으로 분자 자성체로서의 기능성에 대해 고찰하였다.

2. 실험 방법

2.1. 시약정보

합성에 사용된 시약 및 용매는 Sigma-Aldrich, TCI 등의 일반 시약 판매사에서 구입하여 사용하였다. 리간드인 *p*-XBP4 (N,N'-*p*-phenylenedimethylenbis(pyridin-4-one))와 Cs₃[W(CN)₈]는 기존의 문헌을 참고하여 합성한 것을 사용하였다[23,24].

2.2. Tb-MOF (1) 합성

Tb(NO₃)₃·6H₂O(9.0 mg, 0.02 mmol)과 Cs₃W(CN)₈(15.8 mg, 0.02 mmol)을 바이알에 함께 담고 증류수 10 mL에 녹인다. *p*-XBP4(17.5 mg, 0.06 mmol)는 메탄올 15 mL

에 녹여 준비한다. 두 용액을 천천히 섞고 10분간 400 rpm으로 교반 해주면 노란색의 용액이 생성된다. 생성된 용액을 중력 필터하고 은박지로 비커 입구를 감싼 뒤 7 일 동안 실온에서 놓아두면, 노란색 단결정의 Tb-MOF를 얻을 수 있다.

2.3. 특성분석

Tb-MOF의 결정데이터는 173 K의 저온에서 단결정회절 분석법(SC-XRD, Bruker SMART APEXII diffractometer equipped with graphite monochromated MoK α radiation, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)을 통해 수집하고 데이터 분석을 위해 SHELXTL program을 활용하였으며, direct method를 선택하여 결정 구조를 해석하였다. 결정 구조 내 존재하는 용매 분자는 Squeeze 과정을 통해 disorder를 제거하였다.

XRD(X-ray diffraction pattern, Rigaku Ultima III, Rigaku) 측정은 Cu K α 선(1.5406 \AA)을 이용하였으며, scan speed = 2 $^{\circ}$ /min, step size = 0.01 $^{\circ}$ 조건으로 5~40 $^{\circ}$ 범위에 대해 측정하였다. 측정에 사용된 시료는 모두 곱게 분쇄한 분말형태를 사용하였다.

푸리에 변환 적외선 분광분석법(FT-IR, Nicolet iS 10, Thermo Fisher)은 특정 작용기를 확인하기 위해 500~4000 cm⁻¹의 측정범위에서 실시되었다.

시료의 DC 및 AC 자화율 측정은 Quantum Design SQUID와 PPMS 자력계로 각각 수행하였으며 Pascal 상수를 사용하여 반자성을 보정하였다.

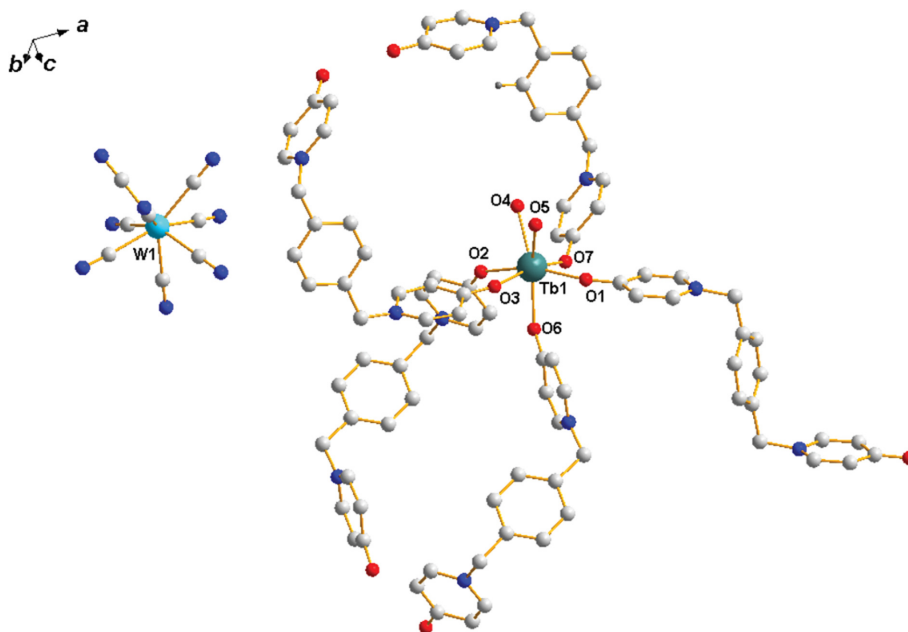


Fig. 1. Molecular view of complex 1. Color codes: green = Tb, red = O, blue = N, gray = C, light blue = W. Hydrogen atoms are omitted for clarity.

3. 결과 및 고찰

3.1. Structure description of Tb-MOF

Figure 1은 Tb-MOF의 결정구조를 보여주고 있다. 중심 금속인 Tb에 *p*-XBP4 리간드 5개와 물 분자 2개에 의해 배위 되어 총 7배위 구조임을 확인하였다. SC-XRD로 분석한 Tb-MOF은 space group P-1의 triclinic system이며, 결정학적 세부정보는 Table 1에 정리하였다. 중심 금속인 Tb 사이를 연결하는 리간드인 *p*-XBP4의 전하가 중성이기 때문에, Tb과 *p*-XBP4 만 고려한 금속-유기 골격체는 전체적으로 +3의 양전하를 띄게 된다. 금속-유기 골격체의 전하 균형을 위해 중심 금속 및 리간드와 배위하지 않은 채 구조 내부에 존재하는 -3가 음이온인 $[W(CN)_8]^{3-}$ 가 전하 균형을 맞추고 있음을 확인하였다.

Table 2는 Tb에 배위되어있는 산소 원자들 간의 결합 거리를 표시하였다. 물 분자의 산소 원자와 Tb간의 평균 결합길이는 2.44 Å로, 리간드로부터 유래된 산소 원자와 Tb간의 평균 결합길이인 2.28 Å 보다 길다. Tb과 배위

되어 있는 산소 원자들의 평균 결합 거리는 2.32 Å이다.

Figure 2는 bc 평면에 표현된 Tb-MOF의 구조이다. 전체적인 구조는 중심 금속인 Tb과 *p*-XBP4로 구성된 네트워크에 배위하지 않은 $[W(CN)_8]^{3-}$ 음이온이 존재하는 형태이다. 각각의 네트워크는 2차원 형태이며 x축을 따라 놓여져 있다. 2차원 네트워크는 2겹의 상호침투(2-fold interpenetration)구조이기 때문에, 이를 구분하고자 각각 다른 색깔로 상호침투(2-fold interpenetration)된 골격을 표시하였다.

Figure 3에는 Tb-MOF를 이루는 2차원 네트워크의 2겹의 상호침투(2-fold interpenetration) 구조를 좀 더 자세히 살펴보기 위해, 2겹의 상호침투(2-fold interpenetration) 구조를 c축을 따라 다시 나타내었다. 해당 그림에서는 표현의 간결성을 위해 $[W(CN)_8]^{3-}$ 음이온을 생략하였다. *p*-XBP4에 의해 연결된 Tb-Tb 간의 거리는 각각 9.759 Å, 11.702 Å이며, *p*-XBP4 리간드의 유연한 구조적 특성으로 인해 2겹의 상호침투(2-fold interpenetration) 구조를 이루는 것을 알 수 있다.

Table 1
Crystallographic details for complex 1. CCDC deposition number is 2212052.

	$[Tb(p\text{-XBP4})_{2.5}(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot W(\text{CN})_8$
Empirical formula	$\text{C}_{53}\text{H}_{44}\text{TbN}_{13}\text{O}_7\text{W}$
Formula weight	1317.78
Temperature	173 K
Crystal system	Triclinic
Space group	P-1
a (Å)	11.3041(8)
b (Å)	14.9373(10)
c (Å)	18.2837(12)
α (°)	102.892(4)
β (°)	92.319(5)
γ (°)	107.130(4)
V (Å ³)	2857.2(3)
Z	2
μ (mm ⁻¹)	3.298
ρ_{calc} (g cm ⁻³)	1.532
R_1 [$I > 2\sigma(I)$]	0.0555
wR_2 ($I \geq 2\sigma(I)$)	0.1135

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

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

Complex 1			
Tb(1)-O1(1)	2.2424(2)	Tb(1)-O1(6)	2.3198(1)
Tb(1)-O1(2)	2.2921(2)	Tb(1)-O1(7)	2.2736(1)
Tb(1)-O1(3)	2.2490(1)		
Tb(1)-O1(4)	2.4236(2)		
Tb(1)-O1(5)	2.4488(2)		

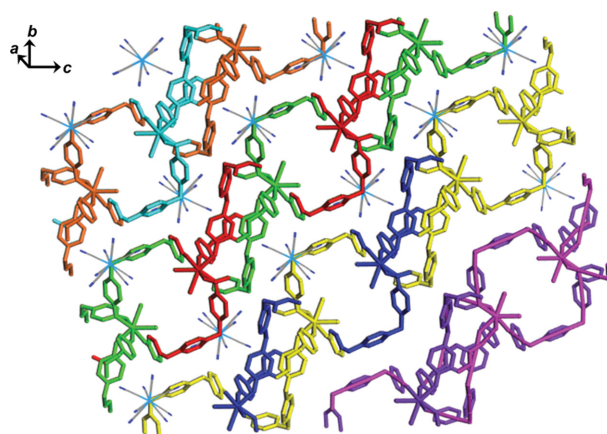


Fig. 2. Extended view of complex 1. All $[W(CN)_8]^{3-}$ molecules were represented by line structure.

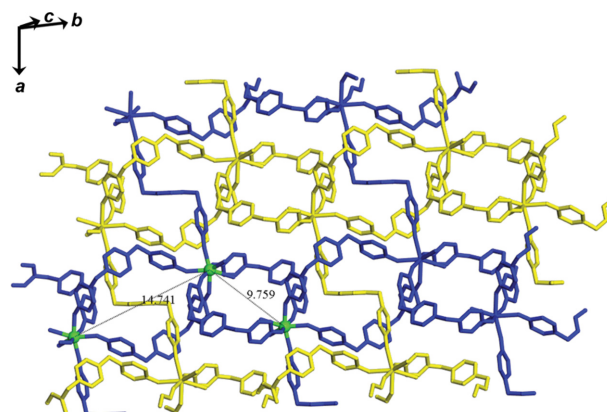


Fig. 3. A two-fold interpenetrating network of complex 1. The green color represents Tb atom. All $[W(CN)_8]^{3-}$ molecules are omitted for clarity.

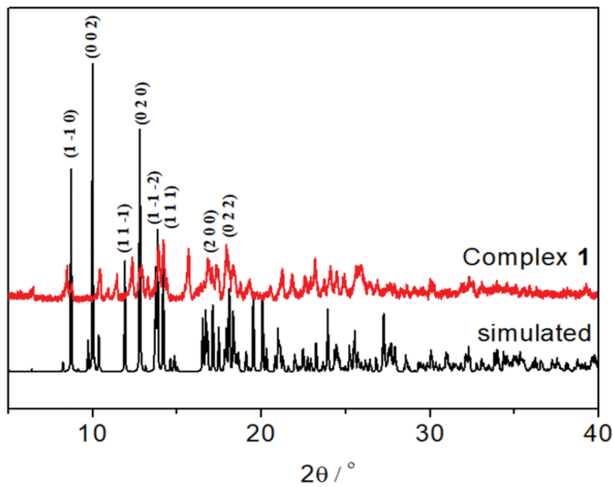


Fig. 4. PXRD patterns of simulated, and as-prepared samples of complex 1.

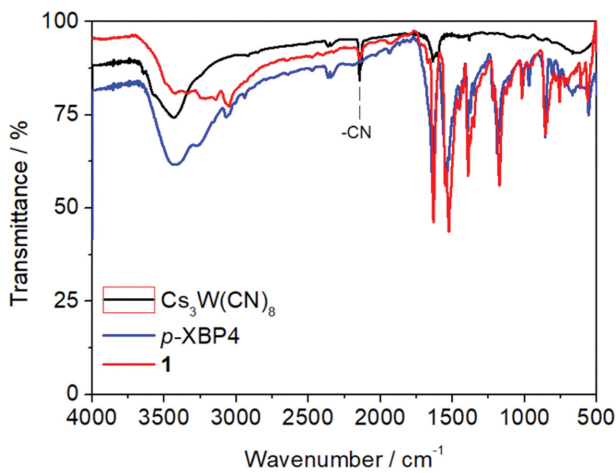


Fig. 5. FT-IR data of simulated, and as-prepared samples of complex 1.

3.2. Powder X-ray diffraction and Fourier-transform infrared spectroscopy data of Tb-MOF

Figure 4은 Tb-MOF의 XRD 결정 구조 패턴으로 합성된 Tb-MOF의 구조 패턴과 이론 값의 패턴비교를 통해 물질 합성이 성공적으로 이루어졌음을 확인하였다.

Figure 5는 합성 시 사용한 *p*-XBP4, Cs₃[W(CN)₈], 그리고 Tb-MOF의 IR을 측정하여 비교한 결과이다. 측정된 Tb-MOF의 FT-IR 데이터를 통해 2145 cm⁻¹에서 -CN에 해당하는 피크가 확인되었으며, 이를 통해 구조체 안에 전하 균형을 맞추는 [W(CN)₈]³⁻ 음이온의 존재를 다시 한번 확인할 수 있었다.

3.3. Magnetic properties

Figure 6에 온도 변화에 따른 Tb-MOF의 직류 자화율

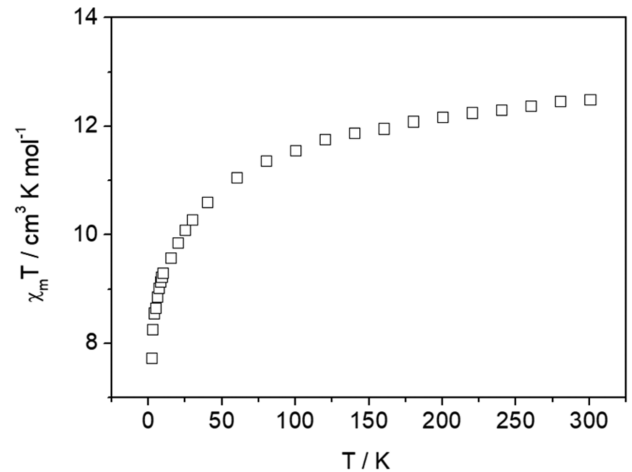


Fig. 6. Magnetic susceptibility of complex 1 from 2 to 300 K.

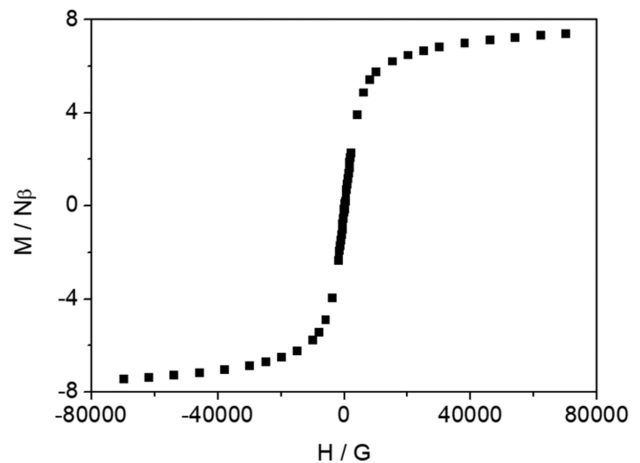


Fig. 7. M-H plot for complex 1.

($\chi_m T$)을 나타내었다. 온도 범위 2~300 K, 1000 G 조건에서 Tb-MOF의 자화율을 측정했을 때 300 K에서 $\chi_m T$ 값은 12.49 cm³·K·mol이었다. 해당 측정 값은 이론 값으로 계산한 단일 Tb^{III} 이온의 직류 자화율은 11.82 cm³·K·mol(⁷F₆, S = 3, L = 3, g = 3/2)과 근사한 값을 알 수 있다[25]. 온도에 따른 Tb-MOF의 $\chi_m T$ 값 감소는 Stark sublevel의 열적 과소(thermal depopulation)에서 기인한다.

Figure 7은 M vs. H 데이터를 측정된 결과이다. 7 T에서 측정된 M 값은 7.40 Nβ로 포화 자화 값인 9 Nβ (J = 6, g = 3/2)과는 다소 거리가 있으므로 Tb-MOF의 자화 상태는 불포화 상태임을 확인하였다.

Figure 8는 6 K 이하의 온도범위에서 측정된 등온선 자화 데이터이다. 1 T에 이르기까지 급격한 자화가 발생하는데, 이는 2~6 K의 온도 모두에서 공통적으로 보이는 현상이다. 또한, 2~6 K 온도범위의 M vs. H/T 그래프들은 각각 낮은 자기장 영역에서 선형 증가하는 모습

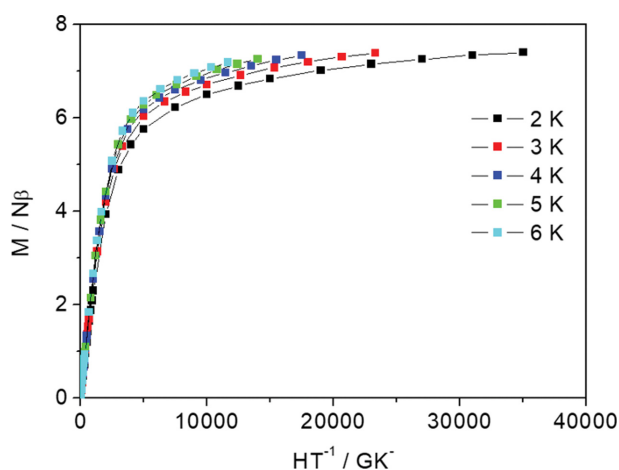


Fig. 8. Field dependence magnetization (M) vs. H/T for complex 1.

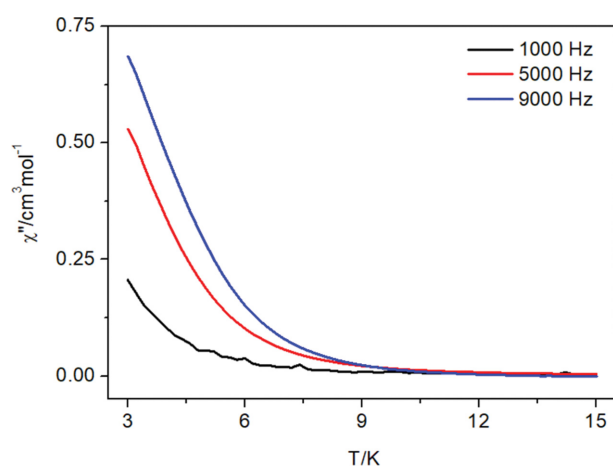


Fig. 9. Temperature dependence of χ'' for complex 1 at $H_{dc} = 1500$ Oe.

을 보이며, 최종적으로는 서로 겹쳐지지 않는 형태임을 확인하였다. 이러한 비-겹침 그래프 형태는 분자 내 Tb^{III}의 자기 이방성(magnetic anisotropy)이 존재함을 시사한다.

Figure 9는 교류 자화율(ac magnetic susceptibility)을 측정된 결과로, 합성된 Tb-MOF의 분자 자성체로서의 가능성을 확인하고자 하였다. 외부 자기장을 걸어주지 않았을 때 특징적인 피크가 관찰되지 않았는데, 이는 빠른 양자터널완화(quantum tunneling relaxation)에서 기인한다. 이러한 양자터널완화(quantum tunneling relaxation)를 억제하기 위해 외부 직류(dc) 자기장을 1500 Oe로 걸어주고 다시 데이터를 측정하였으나, 마찬가지로 별다른 피크가 나타나지 않았기 때문에 이를 통한 에너지 장벽(energy barrier) 및 완화시간(relaxation time) 계산으로부터 특징지을 수 있는 분자 자성체로서의 가능성을 판단할 수 없었다.

4. 결 론

본 연구에서는 유연한 구조를 갖는 리간드와 Tb를 활용하여 이중 상호 침투된 독특한 구조의 금속-유기 골격체를 성공적으로 합성하였다. Tb-MOF는 단결정으로 얻을 수 있었기 때문에 정확한 구조 분석이 가능했고, 배위에 참여하지 않는 $[W(CN)_8]^{3-}$ 와 리간드 및 Tb으로 구성된 2차원의 이중 상호 침투구조임을 밝혔다. Tb-MOF의 구조에 존재하는 중심금속인 Tb-Tb 간 거리가 멀어 개별 Tb^{III}의 독립적인 자성 특성을 나타낼 것으로 예상하였으며, 이를 뒷받침하는 직류 자화율 및 등온선 자화 데이터를 얻을 수 있었다. 분자 자성체로서의 응용성을 확인하고자 양자터널완화를 억제하는 조건에서 교류 자화율 측정하였고 특징적인 피크를 관찰할 수 없어 분자 자성체로서의 응용성을 판단하기에는 어려움이 있었으나, Dy, Er 등의 다른 란탄 금속으로 동일 구조를 합성하여 자성 특성을 비교한다면 양자 컴퓨터, 고밀도 자성 저장체 등의 응용가능성 연구 등의 후속 연구를 기대할 수 있을 것이다. 해당 구조는 기존에 보고된 적 없는 이중 상호 침투 구조인 2차원 구조의 Ln-MOF로서, 란탄 금속의 높은 배위수가 금속-유기 골격체 구조의 다양성에 직접적인 영향을 미친다는 것을 보여주었다.

감사의 글

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

References

- [1] H.C. Zhou, J.R. Long and O.M. Yaghi, "Introduction to metal-organic frameworks", Chem. Rev. 112 (2012) 673.
- [2] S.L. James, "Metal-organic frameworks", Chem. Soc. Rev. 32 (2003) 276.
- [3] S.T. Meek, J.A. Greathouse and M.D. Allendorf, "Metal-organic frameworks: a rapidly growing class of versatile nanoporous materials", Adv. Mater. 23 (2011) 249.
- [4] M. Gharib, V. Safarifard and A. Morsali, "Ultrasound assisted synthesis of amide functionalized metal-organic framework for nitro aromatic sensing", Ultrason. Sonochem. 42 (2018) 112.
- [5] Z. Zhang, Q. Yang, X. Cui, L. Yang, Z. Bao, Q. Ren and H. Xing, "Sorting of C₄ olefins with interpenetrated hybrid ultramicroporous materials by combining molecular recognition and size-sieving", Angew. Chem. Int. Ed. 56 (2017) 16282.
- [6] L. Liu, Z. Yao, Y. Ye, Q. Lin, S. Chen, Z. Zhang and S.

- Xiang, "Enhanced intrinsic proton conductivity of metal-organic frameworks by tuning the degree of interpenetration", *Cryst. Growth. Des.* 18 (2018) 3724.
- [7] V. Gupta and S.K. Mandal, "A robust and water-stable two-fold interpenetrated metal-organic framework containing both rigid tetrapodal carboxylate and rigid bifunctional nitrogen linkers exhibiting selective CO₂ capture", *Dalton. Trans.* 48 (2019) 415.
- [8] Z.Q. Shi, Z.J. Guo and H.G. Zheng, "Two luminescent Zn(ii) metal-organic frameworks for exceptionally selective detection of picric acid explosives", *Chem. Commun.* 51 (2015) 8300.
- [9] H.L. Jiang, T.A. Makal and H.C. Zhou, "Interpenetration control in metal-organic frameworks for functional applications", *Coord. Chem. Rev.* 257 (2013) 2232.
- [10] R. Halder, N. Sikdar and T.K. Maji, "Interpenetration in coordination polymers: structural diversities toward porous functional materials", *Mater. Today* 18 (2015) 97.
- [11] Y.N. Gong, D.C. Zhong and T.B. Lu, "Interpenetrating metal-organic frameworks", *Cryst. Eng. Comm.* 18 (2016) 2596.
- [12] L. Öhrström, "Let's talk about MOFs - Topology and terminology of metal-organic frameworks and why we need them", *Crystals* 5 (2015) 154.
- [13] M. Frank, M.D. Johnstone and G.H. Clever, "Interpenetrated cage structures", *Chem. Eur. J.* 22 (2016) 14104.
- [14] R. Zhu, J. Ding, L. Jin and H. Pang, "Interpenetrated structures appeared in supramolecular cages, MOFs, COFs", *Coord. Chem. Rev.* 389 (2019) 119.
- [15] O.M. Yaghi, "A tale of two entanglements", *Nat. Mater.* 6 (2007) 92.
- [16] D. Zhao, D.J. Timmons, D. Yuan and H.C. Zhou, "Tuning the topology and functionality of metal-organic frameworks by ligand design", *Acc. Chem. Res.* 44 (2011) 123.
- [17] A.B. Cairns and A.L. Goodwin, "Structural disorder in molecular framework materials", *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 4881.
- [18] N.C. Burch and K.S. Walton, "Modulating adsorption and stability properties in pillared metal-organic frameworks: a model system for understanding ligand effects", *Acc. Chem. Res.* 48 (2015) 2850.
- [19] L. Carlucci, G. Ciani, D.M. Proserpio, T.G. Mitina and V.A. Blatov, "Entangled two-dimensional coordination networks: a general survey", *Chem. Rev.* 114 (2014) 7757.
- [20] O. Kwon, S. Park, H.C. Zhou and J. Kim, "Computational prediction of hetero-interpenetration in metal-organic frameworks", *Chem. Commun.* 53 (2017) 1953.
- [21] X. He, X.-P. Lu, Y.-Y. Tian, M.-X. Li, S. Zhu, F. Xing and R.E. Morris, "Controlling interpenetration in metal-organic frameworks by tuning the conformations of flexible bis(triazole) ligands", *CrystEngComm.* 15 (2013) 9437.
- [22] Q. Yang, X. Chen, Z. Chen, Y. Hao, Y. Li, Q. Lua and H. Zheng, "Metal-organic frameworks constructed from flexible V-shaped ligands: adjustment of the topology, interpenetration and porosity via a solvent system", *Chem. Commun.* 48 (2012) 10016.
- [23] 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.
- [24] L.D.C. Bok, J.G. Leipoldt and S.S. Basson, "The preparation of Cs₃Mo(CN)₈·2H₂O and Cs₃W(CN)₈·2H₂O", *Anorg. Allg. Chem.* 415 (1975) 81.
- [25] P. Hu, Z. Sun, X. Wang, L. Li, D. Liao and D. Luneau, "Magnetic relaxation in mononuclear Tb complex involving a nitronyl nitroxide ligand", *New J. Chem.* 38 (2014) 4716.