



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0042355  
(43) 공개일자 2019년04월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/12 (2006.01) B01J 31/02 (2006.01)  
C07C 2/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 61/124 (2013.01)  
B01J 31/0244 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-0134167

(22) 출원일자 2017년10월16일

심사청구일자 2017년10월16일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이석중

서울특별시 성북구 성북로4길 52, 209동 1616호

김민정

서울특별시 관악구 문성로 86, 1907호

(74) 대리인

정은열

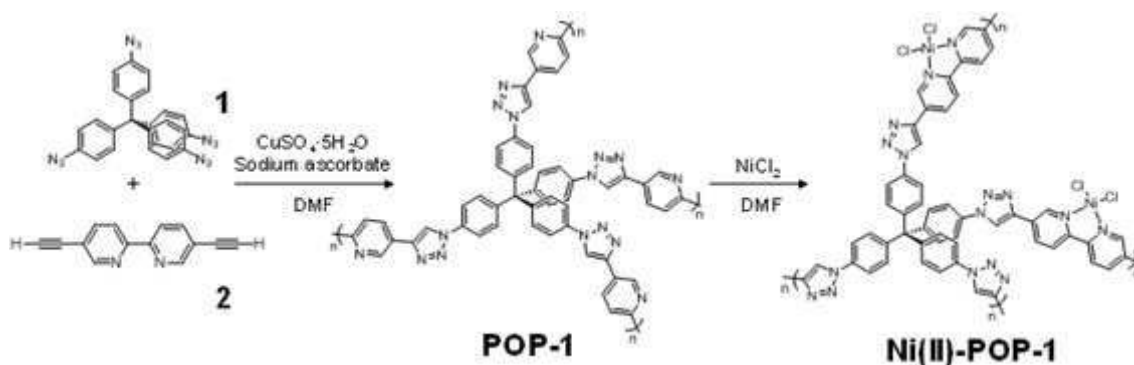
전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 Ni이 탑재된 다공성 유기 고분자의 합성 및 이의 에틸렌 이합체 합성을 위한 불균일상 촉매로의 응용

### (57) 요약

본 발명은 니켈이 탑재된 다공성 유기 고분자와 이의 제조방법, 및 상기 다공성 유기 고분자를 포함하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매와 이를 이용한 에틸렌 이합체화 반응방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 다공성 유기 고분자는 클릭 반응을 이용하여 합성한 것으로 합성이 매우 용이하며, 공유 결합으로 이루어져 열적 및 기계적 안정성이 매우 뛰어나 많은 분야에서 활용이 가능하며, 짧은 탄소 사슬로부터 긴 탄소 사슬 화합물의 합성이 가능하게 하는 불균일상 촉매로서 활용이 가능하다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류  
**C07C 2/08** (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016R1D1A1A09918637

부처명 과학기술정보통신부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 이공학개인지초 연구지원사업

연구과제명 능성 포피린의 배위고분자 불균일 촉매 및 차세대 분자전자소재 응용

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.11.01 ~ 2018.10.31

---

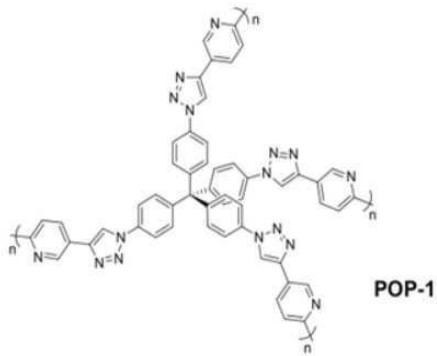
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자:

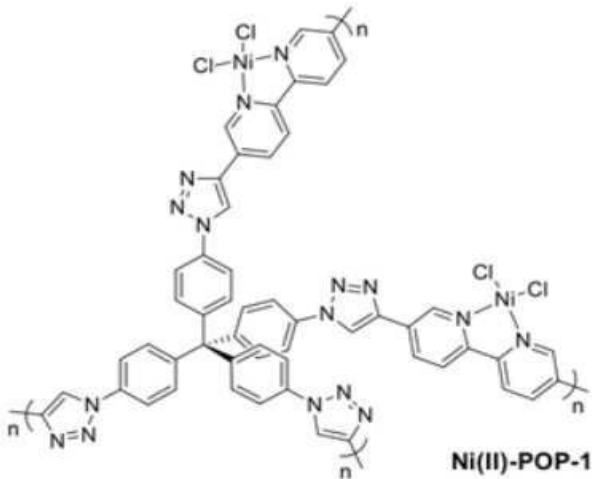
[화학식 1]



#### 청구항 2

제1항의 다공성 유기 고분자에 니켈이 탑재된 것으로, 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자:

[화학식 2]



#### 청구항 3

제1항 또는 제2항의 다공성 유기 고분자를 포함하는 에틸렌 이합제화 반응용 촉매.

#### 청구항 4

하기 단계를 포함하는 다공성 유기 고분자의 제조방법:

(a) 테트라(4-아조페닐)메탄(tetra(4-azophenyl)methane)과 5,5'-다이에티닐-2,2'-바이피리딘(5,5'-diethynyl-2,2'-bipyridine)을 클릭 반응으로 결합시켜 다공성 유기 고분자를 제조하는 단계.

#### 청구항 5

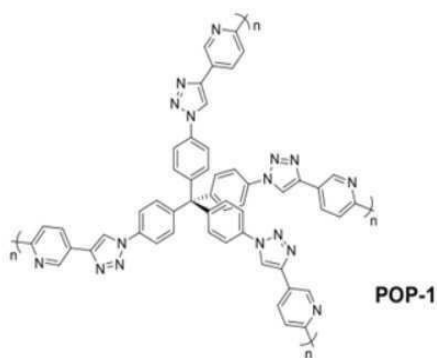
제4항에 있어서, 하기 단계를 추가로 포함하는 다공성 유기 고분자의 제조방법:

(b) 상기 (a) 단계에서 제조된 다공성 유기 고분자에 염화니켈( $\text{NiCl}_2$ )을 첨가하여 니켈이 탑재된 다공성 유기 고분자를 제조하는 단계.

#### 청구항 6

제4항에 있어서, 상기 (a) 단계에서 제조된 다공성 유기 고분자는 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자의 제조방법:

[화학식 1]



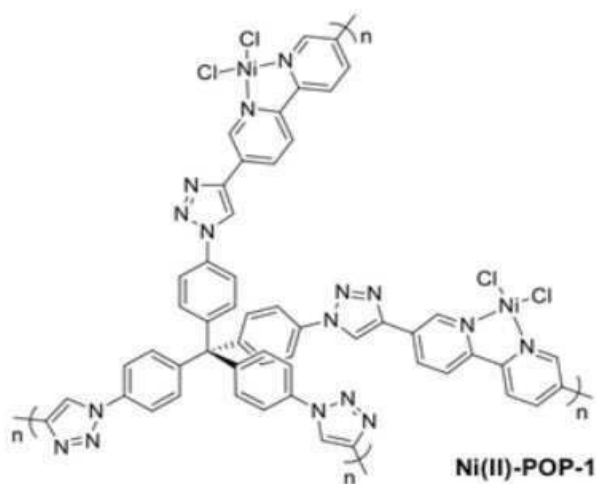
#### 청구항 7

제4항에 있어서, 상기 (a) 단계는 다이메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF) 용매를 이용하는 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자의 제조방법.

#### 청구항 8

제5항에 있어서, 상기 (b) 단계에서 제조된 니켈이 탑재된 다공성 유기 고분자는 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자의 제조방법:

[화학식 2]



#### 청구항 9

제5항에 있어서, 상기 (b) 단계는 다이메틸포름아미드(dimethylformamide, DMF) 용매를 이용하는 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자의 제조방법.

#### 청구항 10

제3항의 촉매를 이용한 에틸렌 이합체화 반응방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서, -40 내지 20 °C의 온도에서 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 이합체화 반응방법.

#### 청구항 12

제10항에 있어서, 5 내지 20 bar의 압력에서 반응을 수행하는 것을 특징으로 하는 에틸렌 이합체화 반응방법.

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명은 니켈이 탑재된 다공성 유기 고분자와 이의 제조방법, 및 상기 다공성 유기 고분자를 포함하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매와 이를 이용한 에틸렌 이합체화 반응방법에 관한 것이다.

### 배경 기술

[0003]

큰 내부 표면적을 갖는 다공성 물질은 비-다공성 물질 보다 종종 이점을 제공할 수 있다. 최근, 가스 저장(L.-B. Sun et al., *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 5092-5147; R. Grunker et al., *Chem. Commun.* 2014, 50, 3450-3452; S. Shylesh et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 3428-3459; O. K. Farha et al., *Nat. Chem.* 2010, 2, 944-948; H. Furukawa et al., *Science* 2010, 329, 424-428; L. J. Murray et al., *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1294-1314), 화학적 분리(M. Stalzer et al., *Catal. Lett.* 2015, 145, 3-14; T. M. McDonald et al., *Nature* 2015, 519, 303-308; H. Fei et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 4965-4973; J. Lee et al., *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1450-1459), 화학적 센싱(H. G. T. Nguyen et al., *Cryst. Growth Des.* 2013, 13, 3528-3534; L. E. Kreno et al., *Chem. Rev.* 2012, 112, 1105-1125) 및 촉매 작용(E. M. Miner et al., *Nat.*

*Commun.* 2016, 7, 10942; D. Yang et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 7391-7396; J. Lee et al., *Chem. Soc. Rev.* 2009, 38, 1450-1459)을 포함하는 광범위한 응용 범위에서 이러한 물질(예를 들어, 금속-유기 골격체(MOF), 다공성 유기 고분자(POP) 및 공유 유기 골격체(COF))에 대한 관심이 높아지고 있다. 이들은 동종 유사체에 비해 몇몇 잠재적인 이점을 가진다는 점을 근거로 불균일상 촉매 작용에 적용된다.

[0004] 비록 균일 촉매는 높은 선택도를 제공하거나, 상대적으로 낮은 활성화 에너지를 요구한다고 하더라도(D. Astruc et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2005, 44, 7852-7872), 생산물과 촉매를 분리하는데 있어서의 낮은 안정성 또는 어려움으로 인해 곤란할 수 있다(L. Yin et al., *J. Chem. Rev.* 2007, 107, 133-173). 그러므로, 중요한 연구들은 이러한 한계를 극복하기 위한 균일 촉매의 "불균일화(heterogenized)" 버전의 개발에 초점을 두고 있다(L.-B. Sun et al., *Chem. Soc. Rev.* 2015, 44, 5092-5147; R. Grunker et al., *Chem. Commun.* 2014, 50, 3450-3452; M. Stalzer et al., *Catal. Lett.* 2015, 145, 3-14; P. McMorn et al., *J. Chem. Soc. Rev.* 2004, 33, 108-122). 잘 정의된 다공성 고체들은 전이금속-기반 분자 촉매를 고정시키기 위한 유망한 지지체이다(H. G. T. Nguyen et al., *Cryst. Growth Des.* 2013, 13, 3528-3534; L. E. Kreno et al., *Chem. Rev.* 2012, 112, 1105-1125; E. M. Miner et al., *Nat. Commun.* 2016, 7, 10942; H. G. T. Nguyen et al., *ACS Catal.* 2014, 4, 2496-2500). 불행히도, 이러한 불균일화된 촉매들은 화학적 안정성이 낮고(W. Zhou et al., *Chem. Phys. Lett.* 2010, 499, 103-107; D. Saha et al., *J. Phys. Chem. Lett.* 2009, 1, 73-78), 낮은 전환율 및 전환수(turnover number, TON)를 나타낸다는 것이 종종 보고되었다(K. K. Tanabe et al., *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 9730-9733).

[0005] 제올라이트와 같은 다공성 물질은 물질의 안정도는 뛰어나지만, 그 합성이 매우 어려워 물질에 대한 접근성이 매우 떨어진다. 아울러, 기공의 크기가 매우 작아 활용에 많은 제약이 따른다. 아울러, MOF와 같은 다공성 물질은 뛰어난 결정성을 보이는 반면, 열적 안정성이 상당히 떨어지며, 금속과 유기 화합물이 배위결합으로 이루어지기 때문에 물과 같은 강한 극성의 용매에 대한 안정도가 낮다. 따라서, 합성이 용이하면서도 안정도가 높은 다공성 물질에 대한 요구가 상당히 높은 실정이다.

[0006] 유망한 물질은 탄소-탄소, 탄소-질소, 및/또는 탄소-산소 결합과 같은 강한 공유 결합으로 대개 구성되어 있기 때문에, 높은 화학적 안정성을 가지는 구조에 직접적으로 결합된 촉매 관련 리간드를 포함할 수 있는 POP가 유망한 물질이다. 높은 안정성 외에도, 높은 접근가능한 표면적을 갖는 POP가 합성되어, 고부하에서 광범위한 화학 기능을 통합할 수 있다. 결과적으로, 잘 정의된 기공을 가진 POP는 X-선 결정학적 연구를 통해 특성화가 불가능한 비정질 재료임에도 불구하고, 다양한 응용 분야에서 매우 매력적인 불균일상 지지체이다(J. Weber et al., *Langmuir* 2010, 26, 15650-15656; X. Wang et al., *Applied Surface Science*, 2017, 420, 496-503; P. Kaur et al., *ACS Catal.*, 2011, 1, 819-835).

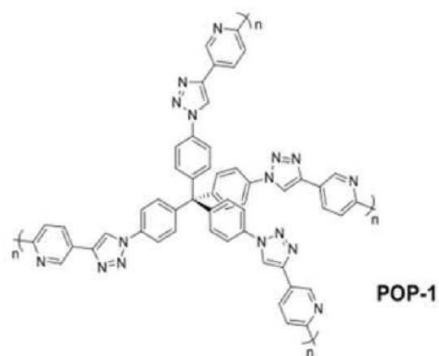
[0007] 이에, 본 발명자들은 합성이 용이하고 높은 안정성을 가지는 다공성 물질 및 이를 이용한 촉매를 개발하고자 예의 노력한 결과, 클릭-반응(click-reaction)을 통해 Ni이 탑재된 POP를 합성하고, 에틸렌 이합체화에 높은 촉매 활성을 나타냄을 확인함으로써, 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명의 목적은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자를 제공하는데 있다:

[0010] [화학식 1]



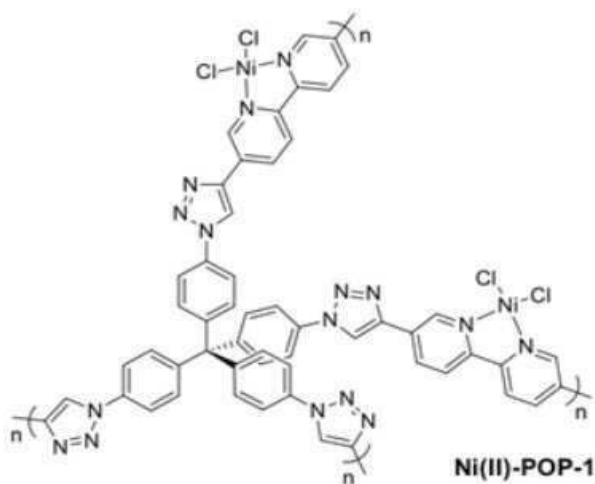
[0011]

[0012]

본 발명의 또 다른 목적은 상기 다공성 유기 고분자에 니켈이 탑재된 것으로, 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자를 제공하는데 있다:

[0013]

[화학식 2]



[0014]

[0015]

본 발명의 또 다른 목적은 상기 다공성 유기 고분자를 포함하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매를 제공하는데 있다.

[0016]

본 발명의 다른 목적은 (a) 테트라(4-아조페닐)메탄(tetra(4-azophenyl)methane)과 5,5'-다이에티닐-2,2'-바이피리딘(5,5'-diethynyl-2,2'-bipyridine)을 클릭 반응으로 결합시켜 다공성 유기 고분자를 제조하는 단계를 포함하는 다공성 유기 고분자의 제조방법을 제공하는데 있다.

[0017]

본 발명의 다른 목적은 상기 촉매를 이용한 에틸렌 이합체화 반응방법을 제공하는데 있다.

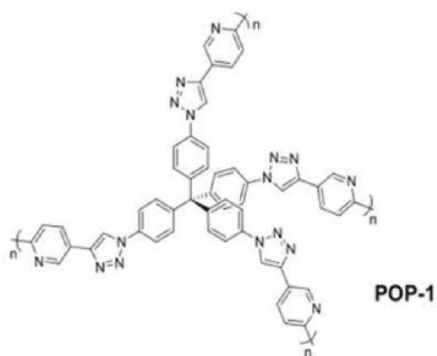
### 과제의 해결 수단

[0019]

상기 과제를 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자를 제공한다:

[0020]

[화학식 1]



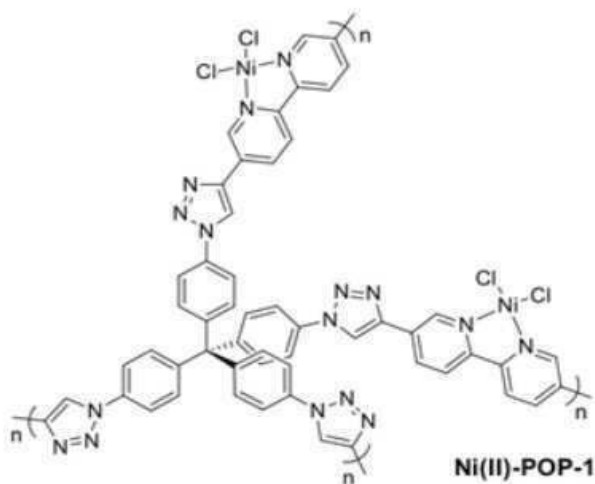
[0021]

[0022]

본 발명은 또한 상기 다공성 유기 고분자에 니켈이 탑재된 것으로, 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자를 제공한다:

[0023]

[화학식 2]



[0024]

[0025]

본 발명은 또한 상기 다공성 유기 고분자를 포함하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매를 제공한다.

[0026]

본 발명은 또한 (a) 테트라(4-아조페닐)메탄(tetra(4-azophenyl)methane)과 5,5'-다이에티닐-2,2'-바이피리딘(5,5'-diethynyl-2,2'-bipyridine)을 클릭 반응으로 결합시켜 다공성 유기 고분자를 제조하는 단계를 포함하는 다공성 유기 고분자의 제조방법을 제공한다.

[0027]

본 발명은 또한 상기 촉매를 이용한 에틸렌 이합체화 반응방법을 제공한다.

### 발명의 효과

[0029]

본 발명에 따른 다공성 유기 고분자는 클릭 반응을 이용하여 합성한 것으로 합성이 매우 용이하며, 공유 결합으로 이루어져 열적 및 기계적 안정성이 매우 뛰어나 많은 분야에서 활용이 가능하며, 짧은 탄소 사슬로부터 긴 탄소 사슬 화합물의 합성이 가능하게 하는 불균일상 촉매로서 활용이 가능하다.

### 도면의 간단한 설명

[0031]

도 1은 실시예 1-2의 테트라(4-아조페닐)메탄 및 5,5'-다이에티닐-2,2'-바이피리딘의 제조 과정을 나타낸 것이다.

도 2는 실시예 2-1의 POP 및 Ni 함유 POP의 제조 과정을 나타낸 것이다.

도 3은 실시예 2-1의 POP-1 및 Ni(II)-POP-1의 제조 과정을 나타낸 것이다.

도 4는 실시예 2-2의 POP-1 등의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 5는 실시예 2-2의 POP-1, Ni(II)-POP-1 등의 FTIR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 6은 실시예 2-2의 POP-1의  $^{13}\text{C}$  CP/MAS NMR 스펙트럼을 나타낸 것이다.

도 7은 실시예 3의 Ni(II)-POP-1의 에틸렌 이합체화 반응의 촉매 회로를 나타낸 것이다.

도 8은 실시예 2-2의 Ni(II)-POP-1의 EDX 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 9는 실시예 2-2의 POP-1, Ni(II)-POP-1 등의  $\text{N}_2$  흡착(채워진 원으로 표시) 및 탈착(빈 원으로 표시) 등온선을 나타낸 것이다.

도 10은 실시예 2의 POP-1, Ni(II)-POP-1 등의 열적 특성을 TGA 분석을 통해 확인한 결과를 나타낸 것이다.

도 11은 실시예 3의 에틸렌 이합체화 반응의 이성질화 반응의 촉매 회로를 나타낸 것이다.

도 12는 실시예 3의 (a) POP-1, (b) Ni(II)-POP-1 및 (c) 촉매 반응 후에 회수된 Ni(II)-POP-1의 SEM 이미지이다.

도 13은 실시예 3의 (a) 1회, (b) 2회, (c) 3회 및 (d) 4회 촉매 반응 후에 회수된 Ni(II)-POP-1의 SEM 이미지이다.

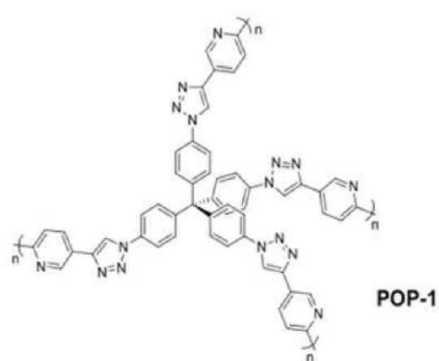
도 14는 실시예 3의 Ni(II)-POP-1을 이용한 촉매 반응 후 발생하는 에틸렌 고분자(PE)의 DSC 분석 결과이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 다른 식으로 정의되지 않는 한, 본 명세서에서 사용된 모든 기술적 및 과학적 용어들은 본 발명이 속하는 기술 분야에서 숙련된 전문가에 의해서 통상적으로 이해되는 것과 동일한 의미를 가진다. 일반적으로, 본 명세서에서 사용된 명명법은 본 기술 분야에서 잘 알려져 있고 통상적으로 사용되는 것이다.

[0034] 본 발명은 일 관점에 있어서, 하기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자에 관한 것이다:

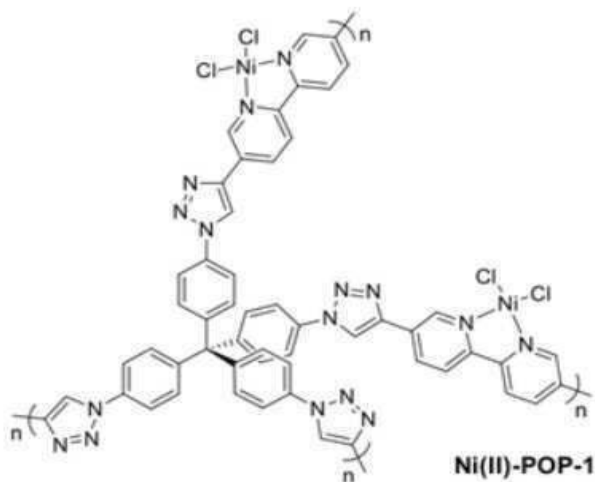
[0035] [화학식 1]



[0036]

[0037] 본 발명은 다른 관점에서, 상기 다공성 유기 고분자에 니켈이 탑재된 것으로, 하기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 하는 다공성 유기 고분자에 관한 것이다:

[0038] [화학식 2]



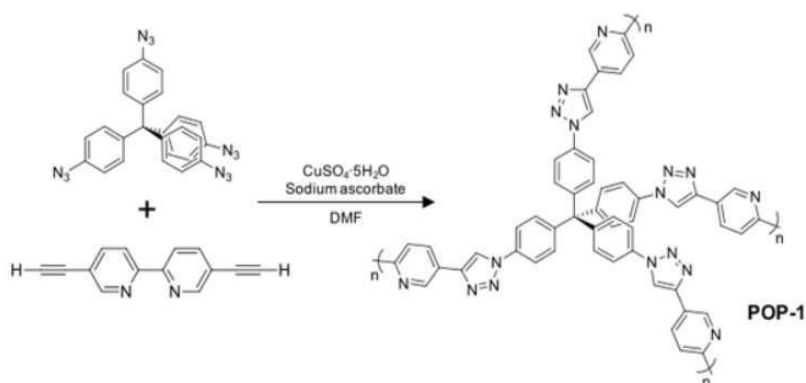
[0039]

[0040]

본 발명의 일 구현예에서는, 하기 반응식 1과 같이, 테트라(4-아조페닐)메탄과 5,5'-다이에틸닐-2,2'-바이피리딘을 DMF에 녹인 혼합용액을 가열하고, 황산구리 및 아스코르브산 나트륨을 차례로 첨가하고, 가열한 후, 냉각하고 석출된 고체 입자를 분리하고, 물, 메탄올 및 THF를 이용하여 차례로 세척한 후, 얻어진 갈색 고체를 물에 넣고 교반하여 분리한 후, 진공 하에서 건조하여, 갈색 고체 고분자 POP-1을 합성하였다:

[0041]

[반응식 1]



[0042]

[0043]

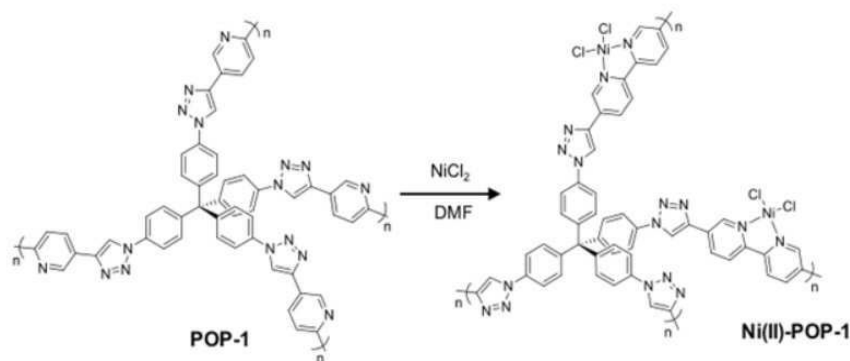
본 발명에 있어서, 상기 화학식 1의 다공성 유기 고분자(POP-1)은 두 개의 유기 연결체가 클릭 반응을 통해 공유 결합으로 형성된 다공성 고분자로서, ~10nm의 기공을 가지며, 내부에 커다란 동공을 가지는 물질이다. POP-1은 내부에 비스피리딘(bis-pyridine)기를 가지고, 여러 가지 전이금속을 도입할 수 있는 작용기를 가지며, 도입되는 전이금속의 종류에 따라 산화반응, 수소화반응, 중합반응 등의 다양한 반응을 촉진시킬 수 있는 촉매로서 사용가능하다. POP-1은 비스피리딘기가 유기 연결체에 포함되어 있기 때문에 다양한 전이금속의 도입이 가능하고 특별히 제한되지 않는다.

[0044]

본 발명의 다른 구현예에서는, 하기 반응식 2와 같이, 염화니켈을 DMF에 녹인 후 상기 POP-1을 첨가한 혼합물을 가열하고 냉각한 후, 원심분리기로 고분자 입자를 분리한 후, DMF를 이용하여 3번 세척하고 아세톤을 이용하여 3번 세척한 후, 진공 하에서 건조하여 갈색의 고분자 Ni(II)-POP-1을 합성하였다:

[0045]

[반응식 2]



[0046]

[0047]

본 발명에 있어서, 상기 화학식 2로 표시되는 니켈이 탑재된 다공성 유기 고분자(Ni(II)-POP-1)는 POP-1에 염화니켈을 반응시켜 합성한 고분자로, ~10nm의 기공을 가지며 내부에 카다란 동공을 가지는 물질이다. POP-1의 내부의 비스피리딘기에 전이 금속의 일종인 염화니켈을 배위결합으로 결합시켜 도입되는 니켈의 성질에 따라 에틸렌의 이합체화 반응을 촉진할 수 있는 촉매로서 활용할 수 있으며, 이 때 불균일 촉매로서 균일 촉매에 비하여 촉매의 회수율을 높일 수 있는바, 에틸렌 이합체화 반응을 포함하는 중합 반응을 이용하는 다양한 산업분야에 널리 적용가능하다. Ni(II)-POP-1은 촉매로서 회전율이 우수하고 재사용에 의한 촉매 활성에 대한 영향이 적다. 상기 에틸렌은 특별히 제한되지 않지만, 바람직하게는 에틸렌인 것이 좋다.

[0048]

본 발명은 다른 관점에서, 상기 다공성 유기 고분자를 포함하는 에틸렌 이합체화 반응용 촉매에 관한 것이다.

[0049]

본 발명은 다른 관점에서, (a) 테트라(4-아조페닐)메탄(tetra(4-azophenyl)methane)과 5,5'-다이에틸닐-2,2'-바이피리딘(5,5'-diethynyl-2,2'-bipyridine)을 클릭 반응으로 결합시켜 다공성 유기 고분자를 제조하는 단계를 포함하는 다공성 유기 고분자의 제조방법에 관한 것이다.

[0050]

본 발명에 있어서, (b) 상기 (a) 단계에서 제조된 다공성 유기 고분자에 염화니켈(NiCl<sub>2</sub>)을 첨가하여 니켈이 탑재된 다공성 유기 고분자를 제조하는 단계를 포함할 수 있다.

[0051]

본 발명에서 사용된 용어 '클릭 반응'은 클릭 화학 반응이라고도 하며, 높은 반응성에 의해 저분자와의 반응 뿐만 아니라 고분자와의 반응에서도 높은 수율로 분자간 결합을 형성시키는 것으로, 일반적으로 큰 분자를 형성하기 위해 작은 분자들을 결합시키는 빠르고 비가역적인 반응이다.

[0052]

본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계에서 제조된 다공성 유기 고분자는 상기 화학식 1로 표시되는 것을 특징으로 할 수 있고, 상기 (b) 단계에서 제조된 니켈이 탑재된 다공성 유기 고분자는 상기 화학식 2로 표시되는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0053]

본 발명에 있어서, 상기 (a) 단계 또는 (b) 단계는 다이메틸포름아마이드(dimethylformamide, DMF) 용매를 이용하는 것을 특징으로 할 수 있다.

[0054]

본 발명은 다른 관점에서, 상기 촉매를 이용한 에틸렌 이합체화 반응방법에 관한 것이다.

[0055]

본 발명에 있어서, 바람직하게는 -40 내지 20 °C의 온도에서 에틸렌 이합체화 반응을 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 온도가 -40°C 미만인 경우에는 수율이 0.069( $\mu\text{mol}_{\text{total product}}/\text{g}_{\text{catalyst}}$ )로 매우 낮아 바람직하지 않고, 온도가 20°C를 초과하는 경우에는 많은 고분자의 생성으로 촉매활성도가 감소하므로 바람직하지 않다.

[0056]

본 발명에 있어서, 바람직하게는 5 내지 20 bar의 압력에서 에틸렌 이합체화 반응을 수행하는 것을 특징으로 할 수 있다. 압력이 5 bar 미만인 경우 수율이 매우 낮고, 20 bar를 초과하는 경우에는 폴리머의 형성이 많아져 수율이 낮아 바람직하지 않다.

[0058]

[실시예]

[0059]

이하, 실시예를 통하여 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 한다. 이들 실시예는 오로지 본 발명을 예시하기 위한 것으로, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 의해 제한되는 것으로 해석되지 않는 것은 당업계에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 자명할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물

에 의하여 정의된다고 할 것이다.

[0061] 실시예 1: 일반적인 실험 방법

[0062] 1-1: 분석 방법

[0063]  $^1\text{H}$ -NMR 스펙트럼은 Varian AS400( $^1\text{H}$ 에 대해 399.937 MHz 및  $^{13}\text{C}$ 에 대해 100.573 MHz)과 Bruker 500 MHz Ascend 분광계로 기록하였다.  $^1\text{H}$  화학적 이동은 듀테로화된 용매 내 양성자 잔기로부터 양성자 공명을 참조하였고,  $^{13}\text{C}$  화학적 이동은 듀테로화된 용매의 탄소 공명과 관련된 ppm내 낮은장(downfield)를 기록하였다. 고체-상 MAS-NMR 실험은 KBSI 서울 서부 센터(한국)의 Bruker AVANCE II+ 400MHz NMR 시스템 상 수행하였다. 회전 속도는 12 kHz이었다. 스펙트럼은 2ms의  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  CP 접촉 시간 및 스캔 사이의 3초의 재순환 지연을 사용하여 얻었다.  $^{13}\text{C}$  NMR 화학적 이동은 0 ppm에서 테트라메틸실란(TMS)을 이용하여 보정하였다. 모든 샘플에 대하여 단일-반사 다이아몬드 ATR 액세스리가 장착된 ALPHA FT-IR Spectrometer(Bruker Optics)에서 푸리에-변환 적외선(FTIR) 분광학을 수행하였다. 주파수는 역 센티미터( $\text{cm}^{-1}$ )로 표시되었다.

[0064] 열중량 분석을  $\text{N}_2$  흐름(50 mL/min) 하에서  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 상승 속도로 Scinco TGA N-1000 장비를 이용하여 수행하였다. 열적 특성은 TA Instruments DSC Q20로 질소 대기 하에서 연구하였고, 측정은  $10(-10)^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 가열 (냉각) 스캔 속도로 수행하였다.  $\text{N}_2$  흡착 및 탈착 등온선은 77K에서 Micromeritics Tristar II 장비(Micromeritics Instrument Corporation, USA) 및 BELSORP-mini II 장비(MicrotracBEL Corp., Japan)를 이용하여 측정하였다. 결과로 얻어진 등온선의 탈착 분지로부터 DEF 기공 크기 분포를 얻었다. 각각의 실험 전에, 샘플을  $80^\circ\text{C}$ 에서 3 시간 동안 BELSORP Prep II (MicrotracBEL Corp., Japan) 상의 고진공 또는 SAMDRI-PVT-3D (Tousimis, USA) 상의 임계점 건조 하에서 활성화시켰다. 약 50-80 mg의 샘플을 각각의 측정에 사용하였다. FID 검출기 및 HP-5 모세관 칼럼(50 m X 320  $\mu\text{m}$  X 0.17  $\mu\text{m}$  필름 두께)이 구비된, Agilent Technologies 6890N Network GC system (Agilent Technologies, Inc., Santa Clara, CA, USA)을 이용하여, 모든 가스 크로마토그래피(GC) 분석을 수행하였다. 모든 샘플은 미리 냉각된 용액(드라이 아이스/아세톤 조)에서 저-비점 에틸렌을 브롬화하여 제조하였다. 부텐에 대한 고유 활성(형성된 부텐의 양 및 촉매의 Ni 함량 사이의 비율/h)은 브롬화된 부텐 생산물의 피크 면적의 비율에 근거하여 평가하였다.

[0065] GC-MS 분석을 국민대학교(서울, 한국)에서 DB-624 모세관 칼럼(30 m X 250  $\mu\text{m}$ ; 필름 두께, 0.25  $\mu\text{m}$ )을 이용한 MSD 5977A (Agilent)과 결합된 GC 7890B으로 수행하였다. 주사 전자 현미경(SEM) 이미지를 JSM-7001F (JEOL, Japan) 현미경을 이용하여 수집하였다. 샘플을 이미징 전에 Sputter Coater 108 Auto (Cressington, Watford, UK)를 사용하여 Pt로 활성화시키고 코팅하였다. 니켈 함량을 ICP 표준 용액과 비교하여, 유도 결합 플라즈마-원자 방출 분광법(ICP-AES, iCAP 7600, Thermo Scientific)을 이용하여 측정하였다.

[0066] POP-1-지지 Ni(II) 촉매(약. 1mg)를 0.75 mL의 황산 (ACS 시약, 95-98%, Sigma-Aldrich) 및 0.25 mL의 30 wt%의  $\text{H}_2\text{O}_2$ (수용성, Sigma-Aldrich) 혼합물에서 용해시켜,  $150^\circ\text{C}$ 에서 5분 동안 개시제 + (Biotage)를 이용하여 마이크로파 분해하였다. Ni(II)-POP-1은 KBSI 서울 센터에서 주사 전자 현미경 - 에너지 분사 분광법으로 특정화되었다. SEM/EDX 실험을 실리콘 드리프트 EDX 검출기 (50 mm<sup>2</sup>, Horiba, Japan)가 구비된 Hitachi SU-70 SEM을 사용하여 수행하였다. 가속 빔 전압은 15kV로 고정하였다.

[0068] 1-2: 실험 재료의 준비 및 제조

[0069] 모든 시약 및 용매는 상업적 출처에서 구입하였으며, 별도로 표시되지 않은 한, 추가 정제 없이 사용하였다. 모든 반응 및 조작은 별도로 표시되지 않은 한, 공기 대기 하에서 수행되었다. 비활성-대기 반응에서 사용된 증류된 용매를 표준 절차에 따라 건조하였다(D. D. Perrin and W. L. Armarego, Purification of Laboratory Chemicals, 3rd edn., 1988, Pergamon, Oxford). 모든 플래시 칼럼 크로마토그래피는 습식-패킹 방법을 이용한 실리카 겔 60(230-400 mesh, Merck, Germany)을 이용하여 수행하였고, TLC는 미리 코팅된 실리카 겔 플레이트 (0.25 mm 두께, 60 F254, Merck, Germany)를 이용하여 수행하였으며, UV 자외선 하에서 관찰하였다. 모든 듀테로화된 용매는 Cambridge Isotope Laboratories and Aldrich로부터 구입하였다.

[0071] 1-2-1: 테트라페닐메탄(L1, 도 1)

[0072] 둥근-바닥 플라스크에서, 클로로트리페닐메탄(20.0g) 및 아닐린(17.6mL)을 격렬하게 교반하면서 190℃에서 15분 동안 가열하였다. 반응 혼합물이 실온으로 냉각된 후에, 결과 생성된 고체를 분쇄하였다. 그 다음, 수용성 HCl (2M, 80 mL) 용액 및 메탄올(120mL)을 첨가하고, 혼합물을 80℃에서 30분 동안 다시 가열하였다. 실온으로 냉각한 후에, 결과 생성된 고체를 여과하고, 물(250mL)로 세척하고 밤새 진공에서 건조하였다. 건조된 고체를 또 분쇄하고, DMF에서 부유시킨 후, -15℃까지 냉각시켰다. 이 온도에서, 황산(96%, 22mL) 및 이소아밀나이트라이트(16mL)를 천천히 첨가하고, 현탁액을 1시간 동안 교반하였다. 그 다음, 차아인산(50%, 60mL)을 떨어뜨려 첨가하였다. 첨가가 완료된 후에, 반응 혼합물을 가스 방출이 중지될 때까지 70℃에서 가열하였다. 그리고 나서, 고체를 여과하고, DMF, 물 및 에탄올로 이어서 세척하였다. 이러한 세척 과정을 두 번 반복하였다. 갈색 분말을 만 들어내는 DMF 내 재결정화에 의해 순수한 테트라페닐메탄을 수득하였다 (L1, 15.5 g, 67 %).  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  = 7.20-7.29 (m, 20 H)(X. Wang et al., *Catal. Sci.Technol.*, 2015, 5, 2585-2589).

[0074] 1-2-2: 테트라-(4-나이트로페닐)-메탄(L2, 도 1)

[0075] L1(2g)을 10mL의 발연 질산(96%)에 격렬하게 교반하면서 -10℃에서 1누어 첨가하였다. 이 혼합물에 3.3mL의 무수 아세트산 및 6.6mL의 빙초산을 천천히 첨가하고 ~15분 동안 교반하였다. 최종적으로, 반응 혼합물을 32mL의 빙초산으로 희석하여, 결과 생성된 노란색 고체를 유리 프릿에서 여과하고, 아세트산, 메탄올, 냉각된 THF에서 세척하고, 동적 진공 하에서 건조시켜, 노란색 결정질 고체 L2를 얻었다(1.6 g, 51.2 %).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) 8.23 (d, 8H,  $J$  = 8.60 Hz), 7.61 (d, 8H,  $J$  = 8.60 Hz),  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) 151.1, 146.1, 131.5, 123.8(P. Ganesan et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, 127, 14530-14531).

[0077] 1-2-3: 테트라키스(4-아미노페닐)메탄(L3, 도 1)

[0078] 두-목(two-necked) 둥근-바닥 플라스크에서, L2(0.5g) 및 Pd/C(10%, 0.01g)를 질소 하에서 탈기된 메탄올(20mL)에서 현탁시켰다. 반응 혼합물을 5회 탈기시켜 수소로 채웠다. 결과 생성된 반응 혼합물을 수소 대기 하에서 48 시간 동안 실온에서 격렬하게 교반하였다. 그 다음, 결과 생성된 혼합물을 유리 프릿으로 여과하고, 메탄올 및 THF로 세척한 다음, 증발시켜, 연한 노란색 고체인 순수한 L3를 얻었다 (0.94 g, 96 %).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) 6.67 (d, 8H,  $J$  = 8.60 Hz), 6.38 (d, 8H,  $J$  = 8.60 Hz), 4.85 (s, 8H),  $^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  (ppm) 145.7, 135.9, 131.1, 112.6, 61.1(O. Plietzsch et al., *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7, 4734-4743).

[0080] 1-2-4: 5,5'-다이브로모-2,2'-바이피리딘(L4, 도 1)

[0081] 메탄올(75mL) 내 2,2'-바이피리딘(10g) 용액에, 아세틸 브로마이드(12mL)을 0℃에서 일회용 플라스틱 주사기를 사용하여 격렬하게 교반시키면서 떨어뜨려 첨가하였다. 완전히 첨가된 후에, 냉각조를 제거하고, 반응 혼합물을 실온에서 추가 30분 동안 교반하였다. 회전 증발기를 이용한 휘발성 물질의 제거 후에, 잔여물을 4시간 동안 고진공 하에서 건조하였다. 건조된 고체(3.2g)를 막자 사발에 넣고, 3.3mL의 브롬을 천천히 첨가하였다. 바늘 끝부분이 건조된 고체를 파고 있도록 하였다. 때때로, 혼합물을 막자와 숟가락을 이용하여 혼합하고 분쇄하였다. 첨가 후, 반응 혼합물을 균일한 주황색 분말이 얻어질 때까지 분쇄하고, 결과 생성된 혼합물을 20mL 바이알에 옮겼다. 그 다음 바이알을 스테인레스 스틸 폭탄으로 옮겨, 스틸 폭탄을 밀봉하였다. 스틸 폭탄을 72시간 동안 185℃에서 오븐에 두었다. 실온으로 냉각시킨 후, 폭탄을 열어, 결과 생성된 반응 혼합물을 막자 사발에 두고 조심스럽게 분쇄하였다. 유리 조각을 집게로 제거한 후, 반응 혼합물을 미세 분말을 얻을 때까지 분쇄하였다. 조 생산물을 큰 삼각플라스크에 옮기고, 2M NaOH 용액(120 mL), EDTA 테트라나트륨 염(6 g),  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ (6 g) 및  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (60 mL)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 2시간 동안 실온에서 교반한 후,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로 5회 수용액 상으로부터 유기상을 분리하고 추출하였다. 유기물을 결합시키고 무수  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  상에서 건조시켰다.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 로부터의 재결정화 후에, 백색 고체인 L4를 얻었다(1.3 g, 39 %).  $^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) 8.70 (d, 2H,  $J$  = 2.0 Hz),

8.28(d, 2H, J = 8.6 Hz), 7.94 (dd, 2H, J = 8.6 Hz, J = 2.3 Hz)(D. M. D'Souza et al., *Nat. Protoc.* 2012, 7, 2022-2028).

[0083] 1-2-5: 5,5'-트리메틸실릴아세틸렌-2,2'-바이피리딘(L5, 도 1)

[0084] 두-목 둥근-바닥 플라스크에서, L4(0.5g), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (0.11 g) 및 CuI (0.05 g)을 THF (33.5 mL) 및 NEt<sub>3</sub> (12.5 mL)에서 현탁시켰다. 그 다음, 5분 동안 용액에 N<sub>2</sub> 거품이 일게 하였다. 트리메틸실릴아세틸렌(0.65mL)을 결과 생성된 혼합물에 첨가하고, 그 다음 질소 하에서 밤새 60℃에서 교반시켰다. 냉각시킨 후, 반응 혼합물을 여과하고, 감소된 압력에서 농축시키고, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에서 잔여물을 용해시키고, NH<sub>4</sub>Cl의 수용성 포화 용액에 이어 염수로 추출한 다음, 무수 MgSO<sub>4</sub>에서 건조시켰다. 여과 후, 용매를 감소된 압력 하에서 제거하고, 칼럼 크로마토그래피(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> : Hex, 1:2 v/v)로 정제하여, 담황색 고체인 L5를 얻었다(0.55 g, 95.6 %). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 8.72 (s, 2H), 8.36 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.86 (dd, J = 8.2, 2.1 Hz, 2H), 0.28 (s, 18H), <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 154.1, 152.0, 139.8, 120.5, 120.3, 101.7, 99.4, -0.2(J. F. Ayme et al., *Nat. Chem.* 2012, 4, 15-20).

[0086] 1-2-6: 테트라(4-아지도페닐)메탄(1, 도 1 및 2)

[0087] L3(0.4g)을 500-mL 둥근-바닥 플라스크에서 2N 수용성 HCl(21mL)에서 용해시키고, 0℃까지 냉각하였다. 그 다음 H<sub>2</sub>O (2 mL) 내 NaNO<sub>2</sub> (0.45 g) 용액을 냉각된 반응 플라스크에 격렬하게 교반하면서 떨어뜨려 첨가하였다. 반응 혼합물을 CaCO<sub>3</sub> (0.65 g)로 중화시키기 전에 30분 동안 0℃에서 유지시켰다. 그 다음 혼합물에 H<sub>2</sub>O (2 mL) 내 NaN<sub>3</sub> (0.5 g) 용액을 첨가시켰다. 결과 생성된 혼합물을 추가 20분 동안 0℃에서 교반한 후, 여과하였다. 수득한 고체를 과량의 H<sub>2</sub>O로 세척하고 동적 진공 하에서 건조시켜, 백색 고체인 1을 얻었다(0.5 g, 95 %). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 7.13 (d, 8H, J = 8.60 Hz), 6.93(d, 8H, J = 8.60 Hz), <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 142.8, 138.1, 132.0, 118.4, 63.2(P. Pandey et al., *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 1700-1703).

[0089] 1-2-7: 5'5'-다이에틸닐-2,2'-바이피리딘(2, 도 1 및 2)

[0090] L5(0.10g)을 메탄올 및 THF 혼합물(1:1, 5 mL)에서 용해시키고, 분말 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0.04 g)를 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 3시간 동안 교반하고, 용액을 여과하고 감소된 압력 하에서 농축시켰다. 잔여물을 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>에서 용해시키고 염수로 추출하였다. 유기 분획을 활성탄으로 처리하고, 무수 MgSO<sub>4</sub>에서 건조시키고, 용매를 감소된 압력 하에서 제거하였다. 칼럼 크로마토그래피(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:Hex, 1:2 v/v) 후, 베이지색 고체인 순수한 2를 얻었다(0.05 g, 89 %). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 8.76 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 8.38 (d, J = 8.2 Hz, 2H), 7.89 (dd, J = 8.2, 2.1 Hz, 2H), 3.31 (s, 2H), <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) 154.4, 152.2, 140.0, 120.5, 119.4, 81.6, 80.5(J. F. Ayme et al., *Nat. Chem.* 2012, 4, 15-20).

[0092] 실시예 2: 다공성 유기 고분자(porous organic polymer, POP)의 제조 및 다공성 유기 고분자의 금속화 방법

[0093] 2-1: POP의 제조 및 POP 금속화 방법

[0094] 테트라(4-아지도페닐)메탄(실시예 1의 1) 및 5,5'-다이에틸닐-2,2'-바이피리딘(실시예 1의 2)을 N<sub>2</sub> 대기 하에서 막 증류된 DMF 내 클릭 반응을 통해 결합시켜, POP-1을 수득하였다. 증류된 DMF에서 NiCl<sub>2</sub> 용액으로 후속 반응을 일으켜 Ni(II)-POP-1을 수득하였다(도 3).

[0096] 2-1-1: POP-1의 제조

[0097] 상기 실시예 1의 1(200 mg), 상기 실시예 1의 2(168.6 mg) 및 DMF(82.4 mL, 1:1의 알킨 대 아자이드 작용기 비율로, 0.02M 아자이드 작용기 용액을 제조하기 위하여)를 자석 교반 막대 및 환류 응축기가 구비된 250-mL 플라스크에 첨가하였다. 그 다음, 결과 생성된 혼합물을 맑은 용액을 만들기 위하여 60℃까지 가열하였다. 그 후,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (41.2 mg, 아세틸렌 작용기 당 0.1 당량) 및 아스코르브산 나트륨(32.7 mg, 아세틸렌 작용기 당 0.1 당량)을 이어서 첨가하였다. 반응 혼합물을 100℃에서 24시간 동안 가열하였다. 냉각 후, 반응 혼합물을 미세 프릿화된 깔때기로 여과하고, 물(2 X 50 mL), 메탄올(2 X 50 mL), 및 THF (2 X 50 mL)로 연속해서 세척하였다. 결과 생성된 갈색 고체를 미세 프릿화된 깔때기로 여과시키기 전에, 실온에서 5시간 동안 물(10mL)에 진탕시켰다. 진공 하에서 건조한 후, 황색 내지 갈색 고체인, POP-1을 제조하였다(357 mg, 91 % yield)(P. Pandey et al., *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 1700-1703).

[0099] 2-1-2: POP 금속화

[0100]  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (400 mg)를 증류된 DMF(26mL)에서 용해시키고, 상기 실시예 2-1-1의 POP 분말(0.35g)을 첨가하였다. 혼합물을 24시간 동안 80℃ 오븐에 두었다. 실온까지 냉각한 후, 혼합물을 원심분리하였다. 액체를 따라내고, 잔여 고체를 신선한 DMF로 3회 세척하였다. 고체를 아세톤에 밤새 담구어 두고, 그 후에 아세톤으로 2회 세척하였다. 건조 후, 황색 내지 갈색 고체인, Ni(II) 함유 POP를 제조하였다(~60%)(D. Feng et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135, 17105-17110).

[0102] 2-1-3: Ni(II)-POP-3의 제조

[0103] 상기 실시예 1의 1(200mg), (5,5'-다이에틸닐-2,2'-바이피리딜)니켈(II) 클로라이드(도 2의 3, 272mg) 및 DMF(82.4mL, 1:1의 알킨 대 아자이드 작용기 비율로, 0.02M 아자이드 작용기 용액을 제조하기 위하여)를 자석 교반 막대 및 환류 응축기가 구비된 250-mL 플라스크에 첨가하였다. 그 다음, 결과 생성된 혼합물을 맑은 용액을 만들기 위하여 100℃까지 가열하였다. 그 후,  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (41.12 mg, 아세틸렌 작용기 당 0.2 당량) 및 아스코르브산 나트륨(32.64 mg, 아세틸렌 작용기 당 0.2 당량)을 이어서 첨가하였다. 반응 혼합물을 중단 전에 130℃에서 24시간 동안 가열하였다. 실온까지 냉각한 후, 반응 혼합물을 미세 프릿화된 깔때기로 여과하고 물(2 X 50 mL), 메탄올(2 X 50 mL), 및 THF(2 X 50 mL)로 연속해서 세척하였다. 결과 생성된 갈색 고체를 미세 프릿화된 깔때기로 여과시키기 전에, 실온에서 5시간 동안 물(10mL)에 진탕시켰다. 진공 하에서 건조한 후, 갈색 고체인, Ni(II)-POP-3를 제조하였다(60 mg, 12%).

[0105] 2-1-4: Ni(bpy)Cl<sub>2</sub>의 제조

[0106]  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (1 g) 및 2,2'-다이에틸닐(0.5g)을 질소 하에서 고온의 무수 에탄올 34mL로 각각 용해시켰다. 두 용액을 혼합하고 4.5시간 동안 환류시켰다. 냉각 후, 결과 생성된 침전물을 여과하고, 차가운 에탄올로 세척하고, 진공 하에서 건조하였다. 연한 녹색 분말인 순수한 Ni(bpy)Cl<sub>2</sub>를 제조하였다(0.11 g, 12 %). Anal. Calcd for Ni(bpy)Cl<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O (NiC<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>O): C, 39.54; H, 3.32; N, 9.22. Found: C, 40.06; H, 3.28; N, 9.20(D. G. Yakhvarov et al., *Russ. Chem. Bull.* 2007, 56, 935-942; B. Brewer et al., *J. Chem. Cryst.* 2003, 33, 651-662).

[0108] 2-2: 제조된 POP 및 Ni 함유 POP 분석 결과

[0109] POP-1의 적외선(IR) 및 고체 핵 자기공명(NMR) 스펙트럼 분석은 트리아졸 형성의 증거를 분명히 보여주었다. POP-1(도 4)과 Ni(II)-POP-1(도 5)의 적외선 스펙트럼에서 각각 2114 및 3251 cm<sup>-1</sup>에서의 아자이드 및 말단 알킨 스트레치가 모체 테트라(4-아지도페닐)메탄(1) 및 5,5'-다이에틸닐-2,2'-바이피리딘(2) 물질과 비교하여 강

하게 감소되어, 트리아졸의 완전한 형성을 나타내었다. POP-1의  $^{13}\text{C}$ -CPMAS NMR 스펙트럼에서, 145 및 154 ppm에 서의 피크들은 트리아졸 고리의 형성을 분명히 나타내는 것이다(도 6)( P. Pandey et al., *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 1700-1703). POP-1의 브루나우어-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller, BET) 분석은 평균 기공 크기가 11.6 nm이고, 표면적인 595 m<sup>2</sup>/g인 것을 나타낸다(도 7).

[0110] 분해된 Ni(II)-POP-1의 유도 결합 플라즈마 원자 방출 분광(Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy, ICP-AES) 분석은 Ni 함량이 5.0 wt%인 것을 나타내었으며, 이는 5.65 wt%의 Ni 함량을 나타내는 에너지 분산 X-선 분광(EDX) 분석으로 추가로 확인되었다(도 8). Ni(II)-POP-1의 BET 분석은 평균 기공 크기가 16.9 nm이고 표면적의 약간의 감소(375 m<sup>2</sup>/g)를 나타내었는데(도 92), 이는 아마도 NiCl<sub>2</sub>를 이용한 금속화에 의한 질량의 추가 때문일 것이다(표 1).

[0111] [표 1]

| 화합물          | Ni 탑재 (%) | SA <sub>BET</sub> <sup>a,b</sup> [m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ] | 기공 크기 [nm] |
|--------------|-----------|--------------------------------------------------------------------|------------|
| POP-1        | -         | 595                                                                | 11.6       |
| POP-2        | -         | 320                                                                | 5.9        |
| Ni(II)-POP-1 | 5.0       | 375                                                                | 16.9       |
| Ni(II)-POP-2 | 3.4       | 220                                                                | 4.5        |
| Ni(II)-POP-3 | 2.5       | 85                                                                 | 7.4        |

<sup>a</sup>SA<sub>BET</sub> = 브루나우어-에메트-텔러(BET) 표면적.  
<sup>b</sup>최소 3 회 측정된 결과.

[0112]

[0113] 흥미롭게도, 고분자(POP-2) 및 이의 금속화된 유사체(Ni(II)-POP-2)를 공기 중에서 제조하였을 때, POP-2의 분리 수율은 61%까지 급격하게 감소하였다. 비록 IR에 의한 분석으로 POP-1과 동일하게 트리아졸의 형성의 증거를 나타내었다 하더라도(도 5), N<sub>2</sub> 등온선 측정은 POP-2의 경우 320 m<sup>2</sup>/g, Ni(II)-POP-2의 경우 220 m<sup>2</sup>/g로 상대적으로 낮은 BET 표면적을 나타내었다(도 9 및 표 1). 이러한 수율 및 표면적의 감소는 아마도 공기 대기 하에서 중합 과정에서 아스코르브산의 분해에 기인할 것이다(K. N. Prasad et al., *Proc. Natn. Acad. Sci., U.S.A.* 1979, 76, 829-832). 대조군으로서, [5,5'-다이에틸닐-2,2'-바이피리딜]니켈다이클로라이드(3)를 2 위치에 사용하여, 니켈-금속화된 물질, Ni(II)-POP-3를 제조하였는데, 매우 낮은 수율(12%)로 수득되었으며, 계산된 표면적은 더 감소하였다(85 m<sup>2</sup>/g, 도 9 및 표 1). 3의 용해도의 부족 및 DMF 내 이의 올리고머 중간체가 이러한 결과의 원인으로 추정된다.

[0114] 일련의 POP의 질소 하에서의 열중량 분석(thermogravimetric analysis)은 상기 고분자들이 300℃까지 열적으로 안정한 반면, 낮은 온도에서의 연속적인 약간의 중량 손실은 고분자 사슬이 붕괴되는 열 에너지의 범위를 넓혀주는, 네트워크의 불규칙적인 구조의 저하에 기인할 것이라는 것을 나타낸다(도 10)(A. Dani et al., *J. Mater. Chem. A.* 2017, 5, 372-383).

### [0116] 실시예 3: 에틸렌 이합체화 반응

[0117] 3-1: 에틸렌 이합체화 반응을 위한 일반적인 과정

[0118] Ar-충진 글로브 박스 내, Ni(II)-POP-1(8.5mg, 7.2 μmol의 Ni)을 무수 헵탄(15mL) 및 Et<sub>2</sub>AlCl(0.5mL의 헥산 내 1M 용액, 주의: 자연발화성 액체)를 압력 게이지에 맞춰지고 자성 교반 막대가 채워진 45-mL 압력 용기(Parr Instruments Series 4714)에서 혼합하였다. 압력 용기를 닫고 글로브 박스에서 꺼내었다. 반응 혼합물을 10분 동안 교반하고, 10분 동안 초음파처리하였다. 다음으로, 압력 반응기를 에틸렌 가스 탱크 및 Schlenk 라인을 구비한 T-조인트 어셈블리에 연결하였다. 그 다음 반응 혼합물을 일정한 에틸렌 압력 하에서 1시간 동안 20℃에서 교반하였다. 완료 후, 반응기를 에틸렌 공급원으로부터 차단하고, 재빨리 드라이아이스/아세톤 조(-78℃)에서 냉각시키고, 가압된 에틸렌을 방출시켰다. 반응기를 차가운 조 내에서 열어, 반응 혼합물의 분액(aliquot, 1.0mL)을 드라이아이스/아세톤 조 내부에 위치한 4-mL 바이알로 옮겼다. 과량의 브롬(0.5mL, 10mmol)을 샘플에 첨가하고, 바이알을 캡핑하고, 진탕시키고, 실온으로 가온시켰다. 결과 생성된 갈색 용액을 말게 될 때까지

Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 농축된 수용성 용액으로 세척하고, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에서 건조시키고, GC-FID로 분석하였다(S. T. Madrahimov et al., *ACS Catal.* 2015, 5, 6713-6718).

[0120] 3-2: 에틸렌 이합체화 반응 결과

[0121] 상기 실시예 3-1과 같이, 용액-상 에틸렌 이합체화 반응을 20℃에서 20 bar의 헵탄 내 에틸렌 압력으로, 부유된 Ni(II)-POP-1으로 수행하였다(표 2).

[0122] [표 2]

[0123] Ni(II)-POP-1의 에틸렌 이합체화 반응 결과<sup>a</sup>



| 항목                | 온도<br>(°C) | C <sub>2</sub><br>압력<br>(bar) | 고유 활성 (IA, mol <sub>Product</sub> /mol <sub>Ni</sub> h) <sup>d,ef</sup> |                  |                                 |                                 |                                 | C <sub>10</sub>              |
|-------------------|------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|------------------------------|
|                   |            |                               | α-C <sub>4</sub>                                                        | β-C <sub>4</sub> | C <sub>4</sub>                  | C <sub>6</sub>                  | C <sub>8</sub>                  |                              |
| 1                 | RT         | 20                            | 440 ± 105                                                               | 360 ± 26         | 800 ± 79<br>(54 %) <sup>g</sup> | 249 ± 25<br>(25 %) <sup>g</sup> | 122 ± 27<br>(16 %) <sup>g</sup> | 27 ± 8<br>(5 %) <sup>g</sup> |
| 2                 | RT         | 15                            | 408 ± 88                                                                | 310 ± 73         | 718 ± 15<br>(61 %)              | 162 ± 76<br>(21 %)              | 82 ± 58<br>(14 %)               | 20 ± 19<br>(4 %)             |
| 3                 | RT         | 10                            | 481 ± 59                                                                | 186 ± 34         | 667 ± 25<br>(53 %)              | 214 ± 51<br>(26 %)              | 111 ± 38<br>(18 %)              | 19 ± 5<br>(3 %)              |
| 4                 | RT         | 5                             | 470 ± 24                                                                | 172 ± 15         | 642 ± 39<br>(56 %)              | 180 ± 4<br>(24 %)               | 91 ± 2<br>(16 %)                | 17 ± 1<br>(4 %)              |
| 5                 | 0          | 20                            | 498 ± 152                                                               | 123 ± 46         | 621 ± 106<br>(60 %)             | 153 ± 52<br>(22 %)              | 75 ± 31<br>(15 %)               | 13 ± 7<br>(3 %)              |
| 6                 | 0          | 15                            | 459 ± 2                                                                 | 86 ± 31          | 545 ± 29<br>(67 %)              | 95 ± 20<br>(17 %)               | 47 ± 7<br>(11 %)                | 15 ± 11<br>(5 %)             |
| 7                 | 0          | 10                            | 309 ± 50                                                                | 60 ± 26          | 369 ± 76<br>(64 %)              | 79 ± 22<br>(21 %)               | 38 ± 10<br>(13 %)               | 4 ± 2<br>(2 %)               |
| 8                 | 0          | 5                             | 249 ± 128                                                               | 50 ± 30          | 299 ± 58<br>(74 %)              | 43 ± 21<br>(16 %)               | 18 ± 6<br>(9 %)                 | 2 ± 0<br>(1 %)               |
| 9 <sup>h,i</sup>  | 0          | 5                             | 142 ± 48                                                                | 21 ± 16          | 163 ± 32<br>(61 %)              | 25 ± 17<br>(14 %)               | 10 ± 1<br>(7 %)                 | 19 ± 4<br>(18 %)             |
| 10 <sup>h,i</sup> | 0          | 5                             | 53 ± 15                                                                 | 7 ± 4            | 60 ± 21<br>(83 %)               | 5 ± 6<br>(10 %)                 | 2 ± 0<br>(5 %)                  | <1<br>(<2 %)                 |
| 11 <sup>h,i</sup> | 0          | 5                             | 12 ± 8                                                                  | 17 ± 9           | 29 ± 18<br>(60 %)               | 5 ± 2<br>(16 %)                 | 2 ± 0<br>(8 %)                  | 3 ± 0<br>(16 %)              |
| 12 <sup>j</sup>   | RT         | 20                            | 76 ± 5                                                                  | 12 ± 3           | 86 ± 2                          | -                               | -                               | -                            |
| 13 <sup>j</sup>   | RT         | 20                            | 28                                                                      | 4 ± 1            | 33 ± 1                          | -                               | -                               | -                            |

[0124]

[0125] <sup>a</sup>반응 조건: 촉매 8.5 mg(7.2 μmol Ni), Et<sub>2</sub>AlCl 0.5mL(헥산 내 1M), 헵탄 15mL, 반응 시간: 1시간; <sup>b</sup>GC-FID 및 GC-Mass의 검출 한계로 인해, C10 보다 긴 에틸렌은 기록될 수 없었다; <sup>c</sup>Ni(II)-POP-1 입자 주변에 코팅된 불용성 백색 고분자 코팅의 형성이 관찰되었고 이러한 고분자는 DSC 분석에 의해 폴리에틸렌(PE)인 것으로 확인되었다; <sup>d</sup>형성된 생산물의 양을 내부 표준으로 도데칸을 이용한 in-situ 브롬화 반응 후에 반응 혼합물의 GC-FID 및 GC-Mass 분석으로 계산하였다. 에틸렌(GC의 검출 한계 보다 적어, GC-FID에 의해 검출이 불가능한 에틸렌) 또는 POP 입자 주위에 형성된 불용성 고분자 코팅의 적은 양은 계산에 포함되지 않았다; <sup>e</sup>고유 활성을 형성된 각각의 생산물 및 촉매의 Ni 함량 사이의 비율을 근거로 계산하였다. 더 긴 사슬의 알켄으로 추가적으로 전

환된 부텐의 양은 IA 계산에 포함되지 않았다; <sup>f</sup>IA 데이터에 대한 표준 오차를 Ni(II)-POP-1 촉매에 대해 5회 반복 측정하여 계산하였다; <sup>g</sup>선택도는 C4, C6, C8 및 C10에 대하여 소비된 에틸렌에 근거한 에틸렌 선택도로 간주한다. 에틸렌(GC의 검출 한계 보다 적어, GC-FID에 의해 검출이 불가능한 에틸렌) 또는 POP 입자 주위에 형성된 불용성 고분자 코팅의 적은 양은 계산에 포함되지 않았다; <sup>h</sup>항목 9-11은 촉매가 각각의 실험 후에 회수되고 다이클로로메탄(DCM) 및 톨루엔으로 촉매 주변에 형성된 고분자 코팅을 제거하기 위하여 강하게 세척되는, 일련의 "재사용(reuse)" 실험을 포함한다. 최종적으로, 촉매는 EtOH에 담구어 지고, 다음 촉매 회로를 위하여 글로브 박스에 넣어지기 전에 초임계 CO<sub>2</sub> 건조 조건 하에서 활성화된다; <sup>i</sup>항목 9-11의 IA 데이터에 대한 표준 오차를 3회 반복 측정하여 계산하였다; <sup>j</sup>반응 조건: 1시간(항목 12), 2시간(항목 13). 항목 12 및 13의 IA 데이터에 대한 표준 오차를 3회 반복 측정하여 계산하였다]

- [0127] 70 eq. (Ni 함량 기준)의 Et<sub>2</sub>AlCl을 효소적으로 활성화된 니켈-하이드리도 종을 생산하기 위한 모든 반응에 첨가하였다(도 7)(D. Roy et al., *Org. Biomol. Chem.* 2010, 8, 1040-1051; A. Berkefeld et al., *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 1565-1574). 생산물들이 매우 휘발성이 강하기 때문에, in-situ 브롬화가 반응 완료 후 GC-FID 분석 전에 반응기에 브롬을 도입함으로써 생산물을 안정시키기 위하여 수행되었다.
- [0128] POP-1을 단독으로 대조군으로 사용하였을 때, 에틸렌 이합체화에 대한 효소적 활성이 관찰되지 않았는데, 이는 (bpy)Ni(II)Cl<sub>2</sub> 부분의 존재 없이는 배경 반응이 일어나지 않음을 나타낸다. 이러한 결과를 바탕으로, 일련의 Ni(II)-POP들 중에서 더 큰 표면적을 가지는, Ni(II)-POP-1을 에틸렌 이합체화에 대한 효소적 활성에 대한 추가 연구에 독점으로 사용하였다. 반응이 실온 및 헵탄 내 에틸렌 압력 20 bar에서 수행될 때, GC 분석으로부터 확인된 800 ± 79 mol<sub>Product</sub>/mol<sub>Ni</sub>h의 부텐에 대한 고유 활성(IA)(J. Canivet et al., *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135, 4195-4198; K.-M. Song et al., *Catal. Lett.*, 2009, 131, 566-573; M Gonzalez et al., *Faraday Discuss*, 2017) 및 54%의 부텐(C4) 선택도와 함께, 매우 높은 효소적 활성이 관찰되었다(표 2, 항목 1). 기질 압력을 15 bar로 감소시켜, IA 및 C4 선택도 모두에서 상당한 감소가 관찰되었으며(표 2, 항목 2), 이러한 IA 및 C4 선택도의 감소 경향은 5 bar의 기체 압력까지 계속되었다(표 2, 항목 3 및 4). 흥미롭게도, 반응을 0℃에서 수행하였을 때, C4 선택도는 현저히 증가된 반면 IA 값은 약간 감소하였다(표 2, 항목 5-8). 이러한 결과를 바탕으로 낮은 반응 온도 및 낮은 에틸렌의 반응 농도에서 효소 활성을 조사하였다. C2 압력을 0℃에서 20에서 5 bar로 감소시켜, C4 선택도를 74%까지 급격히 증가시킨 반면, IA는 299mol<sub>Product</sub>/mol<sub>Ni</sub>h까지 감소하였다(표 2, 항목 8).
- [0129] 반응 온도가 증가함에 따라 효소적 활성이 증가한 반면, 선택도는 반응 온도가 감소함에 따라 증가하였다. 게다가, β-C4에 대한 α-C4 선택도가 반응 온도 및 기질 농도가 감소함에 따라 급격하게 증가한다는 것을 확인하였다(도 11). 0℃에서 5 bar의 C2 압력 하에서 반응을 수행하였을 때, 83%의 C4 생산물은 α-C4이었다(표 2, 항목 8).
- [0130] 항목 1과 동일한 조건(20℃, 헵탄 내 에틸렌 20 bar) 하에서 Ni(II)-POP-1의 재사용성을 시험하기 위한 초기 시도는 POP 입자 주변에 많은 양의 백색의 불용성 고분자가 형성되어 성공적이지 못하였다. 회수된 촉매의 주사 전자 현미경(SEM) 이미지는 웹-유사 고분자에 의해 Ni(II)-POP-1 촉매의 완전한 보급을 나타내었다(도 12 및 13). 반응 후에 수득된 고체 물질의 시차 주사 열량계(DSC) 패턴은 대부분이 폴리에틸렌(PE)라는 것을 나타낸다. 넓은 용융 범위(115-131℃)는 다분산 지수가 높은 PE를 나타낸다(도 14). 그러나, 항목 8의 가벼운 조건(0℃, 헵탄 내 에틸렌 5 bar)을 이용하여, Ni(II)-POP-1 고체 촉매가 폴리에틸렌-웹으로 부분적으로 덮이고 연결된, 후-촉매 작용 물질의 SEM 이미지에서(표 2, 항목 8 및 9), 상대적으로 적은 양의 고분자 형성이 관찰되었다(도 13). 예상대로, 재사용 시험의 4 주기 동안 촉매에 대한 활성이 계속되나, 계산된 IA 값은 각각의 실험 후에 현저하게 감소하였다(표 2, 항목 9 내지 11). 두 번째 주기 및 세 번째 주기 후 효소적 활성의 감소는 촉매의 표면 위를 코팅하는 고분자 층의 증가에 기인할 것이다(표 2, 항목 9 및 10, 도 13). 이러한 고분자 코팅은 에틸렌이 활성 부위에 접근하는 것을 막아, IA의 감소를 초래한다. 각각의 재사용 시험 후에 회수된 Ni(II)-POP-1 촉매의 SEM 이미지는 증가된 양의 고분자 범위를 가지는 물질을 나타낸다(도 13).
- [0131] 대조군으로, (bpy)NiCl<sub>2</sub>를 제조하였고(D. G. Yakhvarov et al., *Russ. Chem. Bull.* 2007, 56, 935-942), 항목 1과 동일한 조건(20℃, 헵탄 내 에틸렌 20 bar, 항목 12 및 13)을 사용하여, 효소적 활성을 시험하였다. 예상대

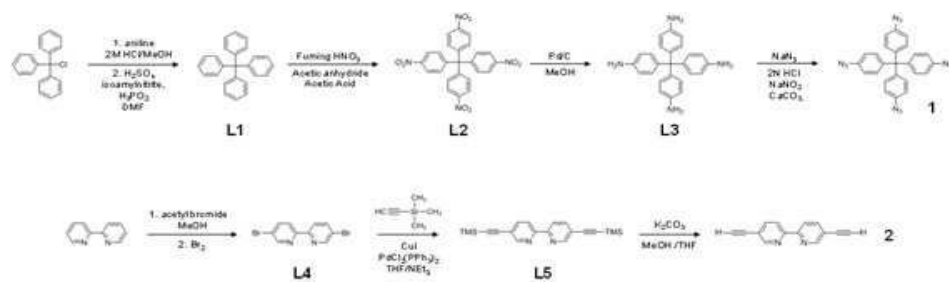
로, 1시간의 반응 시간 동안  $86 \pm 2 \text{ mol}_{\text{Product}}/\text{mol}_{\text{Ni}}\text{h}$  및 2시간의 반응 시간 동안  $33 \pm 1 \text{ mol}_{\text{Product}}/\text{mol}_{\text{Ni}}\text{h}$ 의 IA 값과 함께, 매우 낮은 효소적 활성이 관찰되었는데, 이는 분자 촉매가 에틸렌 올리고머화 조건 하에서 1 시간 미만의 시간 후에 비활성화된다는 것을 나타낸다.

[0133]

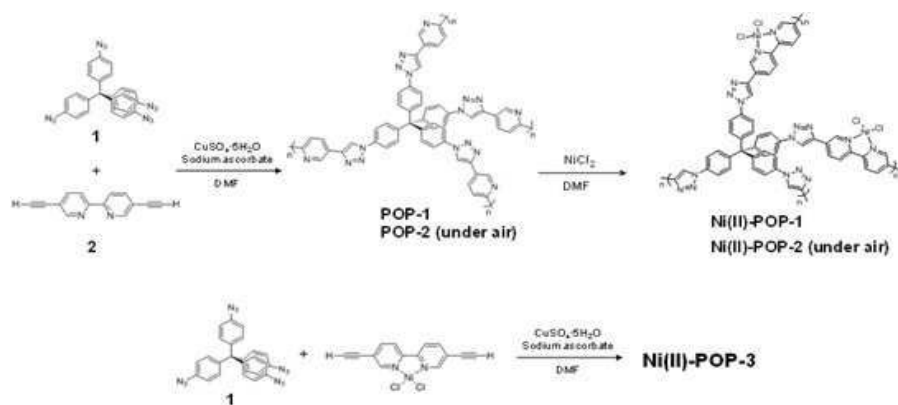
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 당업계의 통상의 지식을 가진 자에게 있어서 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시태양일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서, 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

## 도면

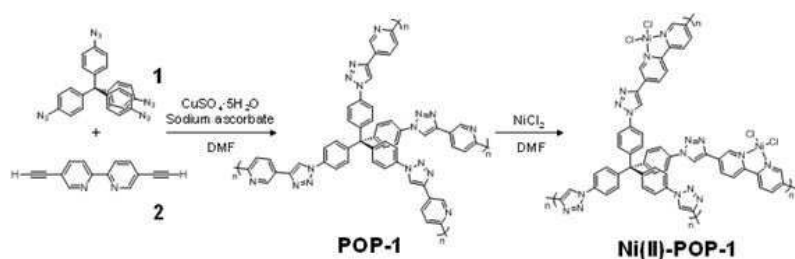
### 도면1



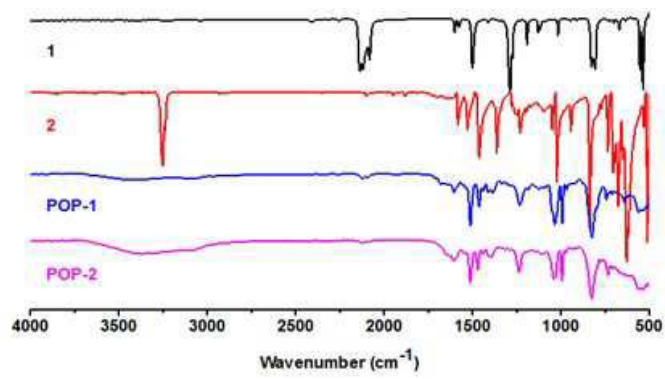
### 도면2



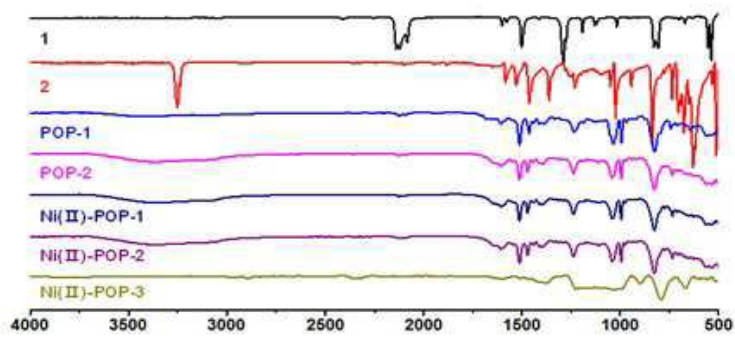
### 도면3



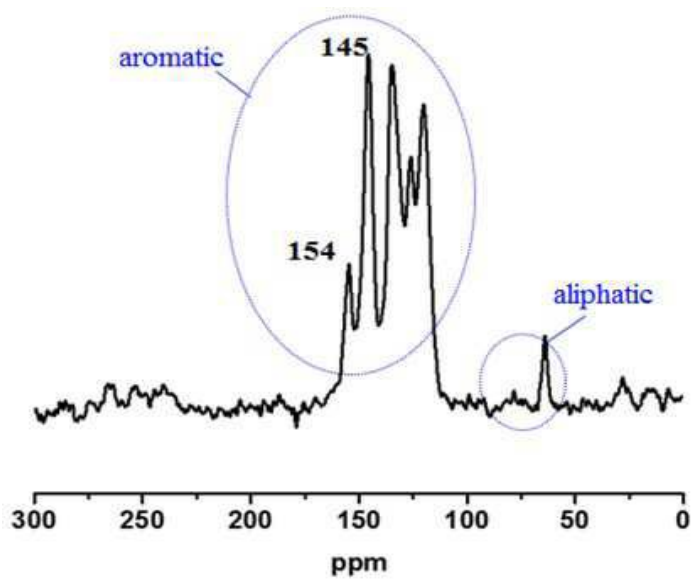
도면4



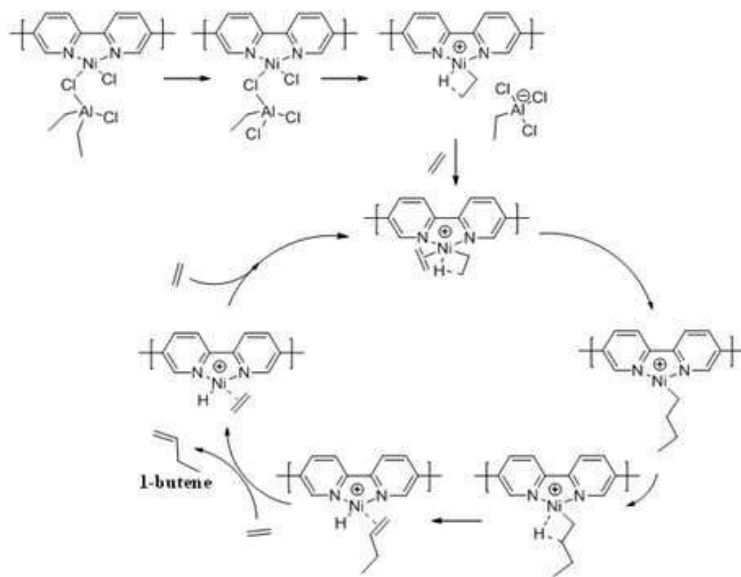
도면5



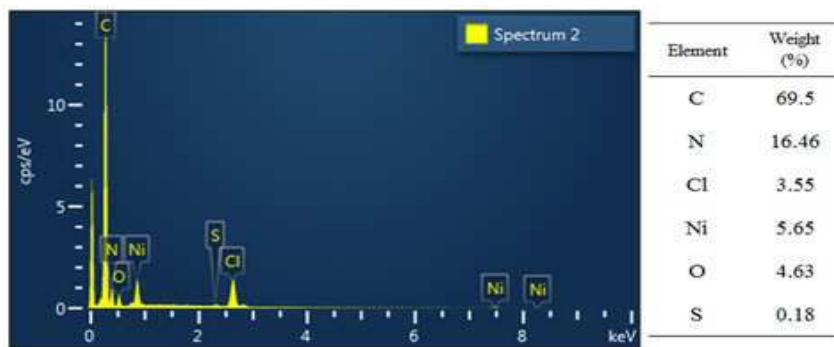
도면6



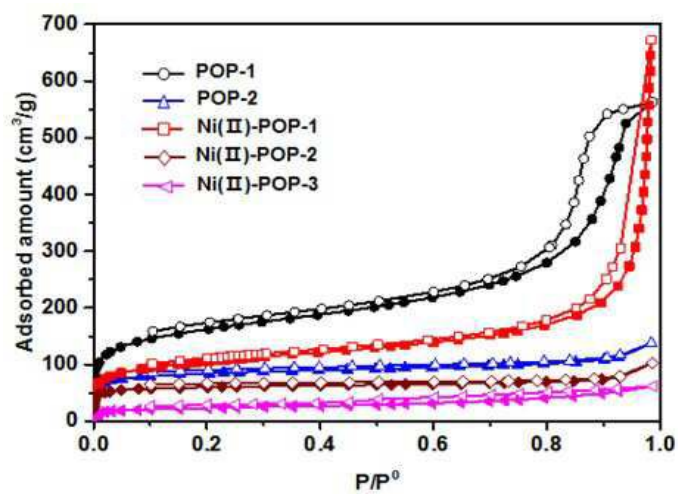
도면7



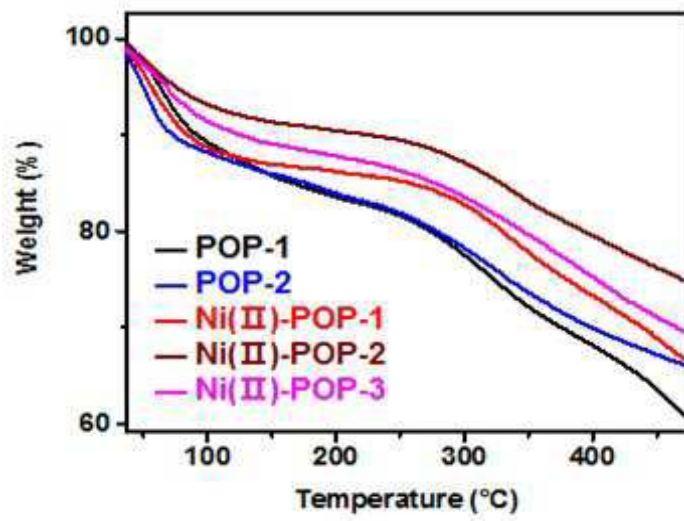
도면8



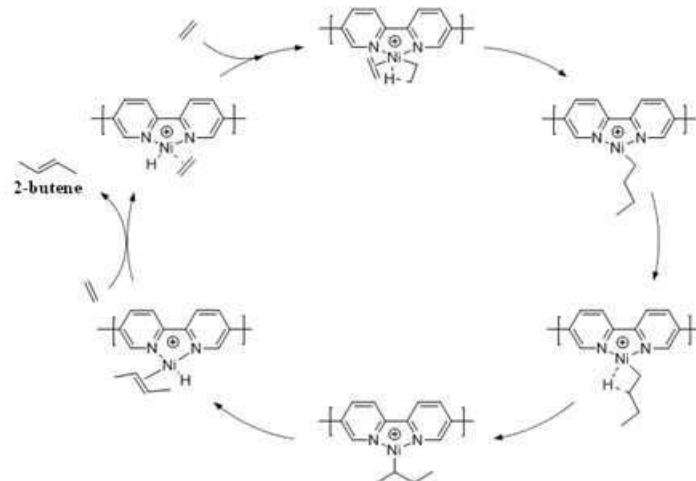
도면9



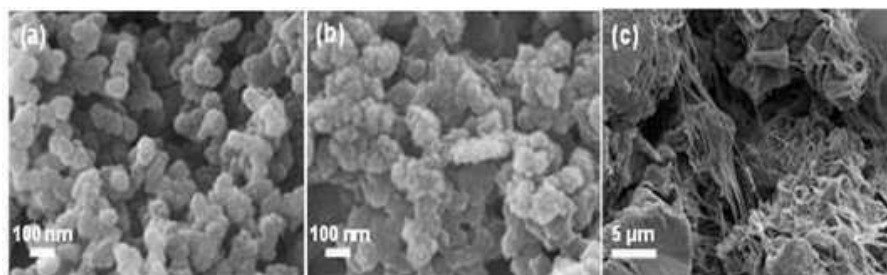
도면10



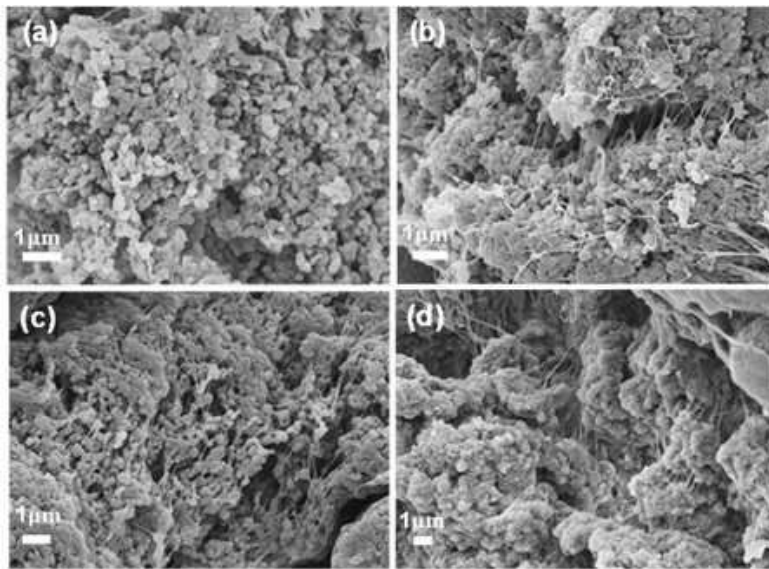
도면11



도면12



도면13



도면14

