



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년12월18일

(11) 등록번호 10-1810072

(24) 등록일자 2017년12월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 61/12 (2006.01) C08J 3/02 (2006.01)
C08J 3/12 (2006.01)

(52) CPC특허분류
C08G 61/124 (2013.01)
C08J 3/02 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0074539

(22) 출원일자 2016년06월15일

심사청구일자 2016년06월15일

(56) 선행기술조사문헌

Angewandte Chemi. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA.
2016, Vol. 128, pp. 7539-7543, S1-S21*

Eur. J. Org. Chem.. Wiley-VCH GmbH & Co.
KGaA. 2016, pp. 185-195

Chem. Mater.. American Chemical Society.
2013, Vol. 25, pp. 1542-1548

ACS Macro Letters. American Chemical Society.
2012, Vol. 1, pp. 190-193

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

울산과학기술원

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(72) 발명자

백중범

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

배서윤

울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50

(74) 대리인

특허법인세진

전체 청구항 수 : 총 12 항

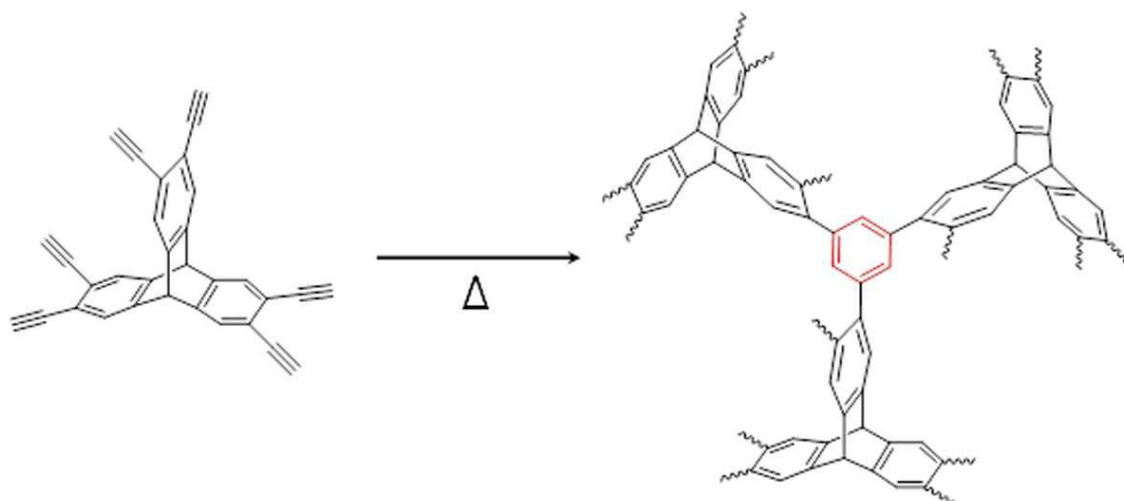
심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 고체상 반응을 통한 다공성 고분자의 합성 방법

(57) 요약

본 발명은 고체상 반응을 통한 다공성 고분자의 합성 방법에 관한 것이다. 구체적으로는 단결정 유기단위체를 용매에 용해시키는 단계; 상기 혼합 용액에서 용매를 제거하여 상기 유기단위체를 재결정화시키는 단계; 및 상기 재결정 유기단위체에 진공상태, 불활성기체분위기 또는 활성기체분위기에서 열을 가하는 단계를 포함하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법을 제공한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C08J 3/12 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
 과제고유번호 2014R1A3A2069102
 부처명 미래창조과학부
 연구관리전문기관 울산과학기술원
 연구사업명 개인연구지원
 연구과제명 차원조절 유기구조체 연구단
 기 여 율 1/1
 주관기관 한국연구재단
 연구기간 2014.12.01 ~ 2017.11.30

명세서

청구범위

청구항 1

유기단위체를 용매에 용해시켜서 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 혼합 용액에서 용매를 제거하여 상기 유기단위체를 재결정화시켜 단결정 유기단위체를 형성하는 단계;

상기 단결정 유기단위체에 진공상태, 불활성기체분위기 또는 활성기체분위기에서 열을 가하는 단계를 포함하고, 상기 재결정화된 단결정 유기단위체 내의 저분자 물질이 촉진제로서 작용하여 폭발적인 고체상 반응을 일으키는 것을 특징으로 하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 열은 단결정 유기단위체의 인화점보다 낮은 것을 특징으로 하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

단결정 유기단위체의 입자크기는 1 내지 3,000 마이크로미터인 것을 특징으로 하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 열은 0.1 내지 25°C/sec의 가열속도로 가해지는 것을 특징으로 하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법.

청구항 5

유기단위체를 용매에 용해시켜서 혼합 용액을 제조하는 단계;

상기 혼합 용액에서 용매를 제거하여 상기 유기단위체를 재결정화시켜 단결정 유기단위체를 형성하는 단계;

상기 재결정화된 단결정 유기단위체를 분쇄하는 단계; 및

상기 분쇄된 유기단위체에 진공상태, 불활성기체분위기 또는 활성기체분위기에서 열을 가하는 단계를 포함하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법.

청구항 6

제1항 또는 제5항에 있어서,

상기 유기단위체는 2,3,6,7,14,15-헥사에틸닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센인, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법.

청구항 7

제1항 또는 제5항에 있어서,

상기 다공성 고분자는 2,3,6,7,14,15-헥사에틸닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센의 사이클로삼원중합체(cyclotrimerization)인, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법.

청구항 8

제1항 또는 제5항에 있어서,

상기 용매는 물, 헵탄, 아세톤 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서,

분쇄된 유기단위체의 입자크기는 1 내지 100 마이크로미터인 것을 특징으로 하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법.

청구항 10

제5항에 있어서,

상기 열은 10 내지 25℃/sec의 가열속도로 가해지는 것을 특징으로 하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법.

청구항 11

제5항에 있어서,

상기 재결정화된 단결정 유기단위체내의 저분자 물질이 촉진제로서 작용하여 폭발적인 고체상 반응을 일으키는 것을 특징으로 하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법.

청구항 12

제1항 또는 제11항에 있어서,

상기 저분자 물질은 물 및 아세톤 중 1종 이상인 것을 특징으로 하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고체상 반응을 통한 다공성 고분자의 합성 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 분자의 고체상 반응은 높은 순도의 생성물을 얻을 수 있고 정제를 위한 후처리가 쉽거나 필요하지 않고 환경적인 이점으로 인해 많은 관심을 받고 있다. 이러한 이점으로 인해 특히 제조 산업에서 널리 사용되고 있지만 고체상 반응에 대한 연구는 용액상 반응에 비해 연구 결과가 미비한 실정이다.

[0003] 고체상 반응으로는 열에너지(Tanaka, K. & Toda, F. Solvent-Free Organic Synthesis. *Chem. Rev.* 100, 1025-1074 (2000)), 운동에너지(James, S. L. *et al.* Mechanochemistry: opportunities for new and cleaner synthesis. *Chem. Soc. Rev.* 41, 413-447 (2012)), 방사선에너지(He, D., Susanto, H. & Ulbricht, M. Photo-irradiation for preparation, modification and stimulation of polymeric membranes. *Prog. Polym. Sci.* 34, 62-98 (2009))를 이용하여 합성된 결과가 보고되었다. 최근에는, 기계화학적 볼 밀링을 통한 그래핀 나노플레이트의 대량 생산을 위하여 고체상 반응을 이용한 연구가 보고되었다(Jeon, I.-Y., Bae, S.-Y., Seo, J.-M. & Baek, J.-B. Scalable Production of Edge-Functionalized Graphene Nanoplatelets via Mechanochemical Ball-Milling. *Adv. Funct. Mater.* **25**, 6961-6975 (2015)). 유사하게, 금속 유기 체계(metal organic frameworks, MOFs)도 상이한 기계화학적 방법론들, 예를 들어 그라인딩(Braga, D. & Grepioni, F. Reactions Between or Within Molecular Crystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 4002-4011 (2004)), 니딩(Braga, D. *et al.* Mechanochemical preparation of molecular and supramolecular organometallic materials and coordination networks. *Dalton Trans.*, 1249-1263 (2006)) 및 그라인딩-어닐링(Kuroda, R., Yoshida, J., Nakamura, A. & Nishikiori, S.-i. Annealing assisted mechanochemical syntheses of transition-metal coordination compounds and co-crystal formation. *CrystEngComm* **11**, 427-432 (2009))을 통해 연구되고

있다.

[0004] 추가로 2차원 망상 고분자를 생산하기 위해서 상이한 합성 방법을 이용하는 연구가 다수 보고되고 있다(Li, A. *et al.* Lithium-Doped Conjugated Microporous Polymers for Reversible Hydrogen Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 3330-3333 (2010); Jiang, J.-X. *et al.* Microporous Poly(tri(4-ethynylphenyl)amine) Networks: Synthesis, Properties, and Atomistic Simulation. *Macromolecules* **42**, 2658-2666 (2009); Yuan, S., Kirklin, S., Dorney, B., Liu, D.-J. & Yu, L. Nanoporous Polymers Containing Stereocontorted Cores for Hydrogen Storage. *Macromolecules* **42**, 1554-1559 (2009); Yuan, S. *et al.* Microporous polyphenylenes with tunable pore size for hydrogen storage. *Chem. Commun.* **46**, 4547-4549 (2010)). 이들 방법은 적절한 용매와 촉매가 존재하여야 하는 액상 반응이다. 최종 망상 고분자는 넓은 표면적을 갖고 있어 가스 포획이나 저장에 유용할 수 있다.

[0005] 하지만, 상기 문헌들에서는 고체상에서 망상 고분자를 합성하는 방법에 대해서는 전혀 기재하고 있지 않다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은 열에너지를 이용하면서도 유기단위체의 용융점보다 낮은 온도에서 폭발적인 고체상 반응을 통해 다공성 고분자를 합성하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기한 과제는, 유기단위체를 용매에 용해시켜서 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 혼합 용액에서 용매를 제거하여 상기 유기단위체를 재결정화시켜 단결정 유기단위체를 형성하는 단계; 상기 단결정 유기단위체에 진공상태, 불활성기체분위기 또는 활성기체분위기에서 열을 가하는 단계를 포함하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법에 의해 달성된다.

[0008] 바람직하게는, 상기 열은 단결정 유기단위체의 인화점보다 낮은 것을 특징으로 한다.

[0009] 또한 바람직하게는, 상기 단결정 유기단위체의 입자크기는 1 내지 3,000 마이크로미터일 수 있다.

[0010] 또한 바람직하게는, 상기 열은 0.1 내지 25℃/sec의 가열속도로 가해질 수 있다.

[0011] 또한 상기한 과제는, 유기단위체를 용매에 용해시켜서 혼합 용액을 제조하는 단계; 상기 혼합 용액에서 용매를 제거하여 상기 유기단위체를 재결정화시켜 단결정 유기단위체를 형성하는 단계; 상기 재결정화된 단결정 유기단위체를 분쇄하는 단계; 및 상기 분쇄된 유기단위체에 진공상태에서 열을 가하는 단계를 포함하는, 단결정 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법에 의해 달성된다.

[0012] 바람직하게는, 상기 유기단위체는 2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센이다.

[0013] 또한 바람직하게는, 상기 다공성 고분자는 2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센의 사이클로삼원중합체(cyclotrimerization)이다.

[0014] 또한 바람직하게는, 상기 용매는 물, 헵탄, 아세톤 또는 이들의 혼합물이고, 분쇄된 유기단위체의 입자크기는 1 내지 100 마이크로미터일 수 있다.

[0015] 또한 바람직하게는 분쇄된 유기단위체를 사용하는 경우 상기 열은 10 내지 25℃/sec의 가열속도로 가해질 수 있다.

[0016] 또한 바람직하게는, 상기 재결정화된 단결정 유기단위체내의 저분자 물질이 촉진제로서 작용하여 폭발적인 고체상 반응을 일으킬 수 있고, 상기 저분자 물질은 물 및 아세톤 중 1종 이상일 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 제조방법에 따르면, 기존 열에 의한 고체상 반응과는 완전히 다른 메카니즘의 새로운 방식의 고체상 반응을 제공할 수 있다. 즉 용매와 촉매가 없는 상태에서 저분자가 포함된 단결정이 다공성의 고분자로 빠른 시간에 만들어질 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 유기단위체인 2,3,6,7,14,15-헥사에틸닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센이 고체상 반응으로 추가 용매 없이 열에 의해 사이클로삼원중합(cyclotrimerization)되어 다공성의 폴리 2,3,6,7,14,15-헥사에틸닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센이 합성되는 것을 나타낸 모식도이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 다공성 고분자의 합성 과정을 모식적으로 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 재결정 HEA의 온도 변화(10℃/min)에 따른 열량 흐름(heat flow, mV)을 나타낸 DSC 써모그램(thermogram)이다(실험예 1).
- 도 4는 실시예 5 및 6에서 제조된 다공성 폴리 HEA의 사진 및 SEM 사진이다.
- 도 5는 실시예 5 내지 8의 합성 과정의 변화상태를 도시한 사진이다.
- 도 6은 반응시간과 고체상 반응간의 상관관계를 나타내는 DSC 써모그램 이다.(실험예 1 및 3 관련)
- 도 7은 실시예 4를 통해 만들어진 다공성 폴리 HEA의 표면 관찰 및 표면적 특성 측정결과이다.
- 도 8 실시예 4의 반응 과정을 나타내는 사진이다.
- 도 9는 실시예 9 및 10을 통해 만들어진 다공성 폴리 HEA의 표면 관찰 결과이다.
- 도10은 실시예 9 및 10을 화학결합구조를 확인하는 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명에서 사용되는 모든 기술용어는, 달리 정의되지 않는 이상, 하기의 정의를 가지며 본 발명의 관련 분야에서 통상의 당업자가 일반적으로 이해하는 바와 같은 의미에 부합된다. 또한 본 명세서에는 바람직한 방법이나 시료가 기재되나, 이와 유사하거나 동등한 것들도 본 발명의 범주에 포함된다. 본 명세서에 참고문헌으로 기재되는 모든 간행물의 내용은 본 발명에 도입된다. 용어 약이라는 것은 참조 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이에 대해 30, 25, 20, 15, 10, 9, 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2 또는 1% 정도로 변하는 양, 수준, 값, 수, 빈도, 퍼센트, 치수, 크기, 양, 중량 또는 길이를 의미한다.
- [0020] 본 명세서를 통해, 문맥에서 달리 필요하지 않으면, 포함하다 및 포함하는 이란 말은 제시된 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군을 포함하나, 임의의 다른 단계 또는 구성요소, 또는 단계 또는 구성요소들의 군이 배제되지는 않음을 내포하는 것으로 이해하여야 한다.
- [0022] 본 발명은 유기단위체로부터 다공성 고분자를 합성하는 방법에 관한 것으로서, 다음의 단계를 포함한다:
- [0023] 유기단위체를 용매에 용해시키는 단계; 상기 혼합 용액에서 용매를 천천히 제거하면서 상기 유기단위체를 재결정화시켜 단결정 유기단위체를 형성하는 단계; 및 상기 단결정 유기단위체에 진공상태, 불활성기체분위기 또는 활성기체분위기에서 열을 가하여 다공성 고분자를 합성하는 단계.
- [0024] 추가로 상기 단결정 유기단위체를 분쇄하는 과정을 포함할 수 있다.
- [0025] 상기 용매는 헵탄, 아세톤 또는 이들의 혼합물일 수 있다.
- [0026] 상기 재결정화된 단결정 유기단위체의 입자크기는 1 내지 3,000 마이크로미터일 수 있다. 상기 분쇄된 유기단위체의 입자크기는 1 내지 100 마이크로미터일 수 있다.
- [0027] 상기 열은 0.1 내지 25℃/sec의 가열속도로 가해지는 것이 바람직하다. 단결정 유기단위체가 분쇄되지 않은 벌크형인 경우 가열속도는 0.1 내지 25℃/sec인 것이 바람직하다. 가열속도가 0.1℃/sec 미만인 경우에는 결정 내부에 있는 물과 아세톤이 천천히 배출되어 촉매 작용을 할 수 있는 물과 아세톤의 양이 부족하여 반응이 일어나지 않는다. 가열속도가 25℃/sec을 초과하는 경우에는 지나치게 많은 에너지가 소비되어 경제적이지 않다.
- [0028] 단결정 유기단위체가 분쇄된 형태인 경우에는 가열속도는 10 내지 25℃/sec인 것이 바람직하다. 가열속도도 10℃/sec 미만인 경우에는 고체상 반응이 거의 일어나지 않는다.
- [0029] 본 발명의 단결정 유기단위체는 상기 재결정화 단계에서 물과 아세톤과 같은 끓는점이 낮은 저분자 물질이 단결정 속에 규칙적으로 배열되게 된다(도 3c 참조). 상기 저분자는 상온에서는 안정적으로 결정 속에 존재하다가 온도를 올라가게 되면 결정 내부에서 불안정하게 진동하다가 약 140 ℃에 도달하면 모든 저분자가 폭발적으로 외부로 방출됨에 따라 반응이 촉진되어 폭발적인 고체상 반응을 일으키는 것을 특징으로 한다(아세톤 끓는점: 56.05 ℃, 물 끓는점: 100.02 ℃).

- [0030] 상기 유기단위체는 바람직하게는 2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센(HEA)이다. 상기 재결정화된 단결정 유기단위체는 9개의 HEA와 아세톤 2개, 물분자 1개로 이루어진 것을 특징으로 한다.
- [0031] 상기에서 열을 가하는 단계는 진공상태, 불활성 기체 분위기 또는 활성 기체 분위기에서 이루어질 수 있다. 상기 불활성 기체 분위기는 질소 또는 아르곤과 같은 불활성 기체 분위기를 가리킨다. 또한 상기 활성 기체 분위기는 이산화탄소, 이산화황 또는 산소 등 상온에서 기체로 존재하는 기체 분위기를 가리킨다.
- [0032] 도 1은 재결정화된 단결정 유기단위체가 고체상 반응으로 추가 용매 없이 열에 의해 사이클로삼원중합(cyclotrimerization)되어 다공성의 폴리 2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센이 합성되는 것을 나타낸 모식도이다.
- [0034] 이하에서는 바람직한 실시형태로서, 유기단위체가 2,3,6,7,14,15-헥사에티닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센인 경우를 중심으로 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0036] 도 2는 본 발명에 따른 다공성 고분자의 합성 과정을 모식적으로 나타낸 것이다.
- [0037] **단계 1(stage 1)**: 재결정화된 단결정 유기단위체(HEA crystal)에 열이 가해지면, 유기단위체의 결정 내부에 있는 저분자 물질인 물과 아세톤이 결정 속의 열에 의해 운동에너지가 발생되고, 동시에 결정 내의 HEA 단위체도 열을 흡수함에 따라 단위체의 진동에너지도 동시에 높아지게 된다.
- [0038] **단계 2(stage 2)**: 결정의 온도가 약 140 °C에 도달하면 내부에 운동에너지가 결정의 격자 에너지(lattice energy)를 넘어서게 되면 내부에 갇혀 있었던 저분자인 물과 아세톤이 결정 밖으로 배출됨과 동시에 HEA 분자는 약간 불안정한 상태로 재배열하게 된다.
- [0039] **단계 3(stage 3)**: 약간 불안정한 상태로 재배열된 HEA 분자의 에티닐(ethynyl)기는 사이클로삼원중합(cyclotrimerization)(세 개의 에티닐기가 만나 한 개의 벤젠링을 형성하는 반응)이 일어나기 충분히 가까운 상태로 배열되기 때문에 반응이 일어나게 되고, 이때 엄청난 양의 에너지가 방출됨에 따라 연쇄적으로 사이클로삼원중합(cyclotrimerization) 반응이 일어나게 되고 결과적으로 모든 에티닐기가 반응함으로써 한순간에 반응이 종료된다.
- [0041] 폭발적인 반응이 일어날 때, 아세톤과 물이 배출됨에 따라 3(a) 화살표 부분에서 보이는 것처럼 151°C에서 143°C로 온도가 급격히 변하는 것을 확인할 수 있다.
- [0042] 반면에 벌크 HEA 단결정에 비해 표면적이 큰 분쇄된 HEA 단결정은 열이 10 °C/sec의 일정한 속도로 가해지는 동안 내부에 갇혀있는 저분자인 아세톤과 물이 벌크 HEA 단결정에 비해 빠른 속도로 배출됨에 따라 결정적인 온도에 도달했을 때, 폭발적인 반응을 일으킬만한 촉진제의 역할을 할 아세톤과 물이 부족함에 따라 폭발적인 반응이 일어나지 않게 된다. 결과적으로 모든 HEA 분자의 에티닐기가 반응하지 않고 일부만 반응하게 된다.
- [0043] 이러한 현상은 간단히 총알(도 2의 삽입도 참조)에 비유할 수 있는데, 총기의 화약(Gunpowder)은 HEA 분자이고, 촉진제(Primer)는 아세톤과 물로 비유할 수 있다. 결정적인 온도에 도달했을 때, 촉진제가 부족한 상태인 분쇄된 HEA 단결정은 화약이 모두 반응하지 못하는 상태이기 때문에 폭발적인 반응이 일어나지 못하지만 상대적으로 충분한 양의 촉진제가 들어있는 벌크 HEA 단결정은 폭발적인 반응이 일어나게 된다.
- [0045] 이러한 결과로 벌크 HEA 단결정(도 3a, 2588 J/g)과 분쇄된 HEA 단결정(도 3b, 1104 J/g)의 발열에너지가 큰 차이를 보이게 된다.
- [0047] 이하에서는 실시예를 들어서 본 발명을 상세하게 설명하지만, 이들 실시예에 의해 본 발명의 권리범위가 제한되는 것은 아니다.
- [0049] **실시예 1 : 2,3,6,7,14,15-헥사브로모-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센(HBA)의 합성**
- [0050] 2,3,6,7,14,15-헥사브로모-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센(HBA)은 문헌[Hilton, C. L., Jamison, C. R., Zane, H. K. & King, B. T. A Triphenylene-Based Triptycene with Large Free Volume Synthesized by Zirconium-Mediated Biphenylation. *J. Org. Chem.* 74, 405-407 (2009)]에 기재된 방식으로 합성하였다.
- [0052] **실시예 2 : 2,3,6,7,14,15-헥사키스((트리메틸실릴)에티닐)-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센(HMSA)의 합성**
- [0053] 2,3,6,7,14,15-헥사브로모-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센(HBA)(2.0g, 2.748 mmol), CuI(0.0312

g, 0.164 mmol), $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ (0.1732 g, 0.247 mmol) 및 PPh_3 (0.1302 g, 0.496 mmol)을 250 mL 둥근바닥 플라스크에 넣었다. 무수 $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ (150 mL)와 트리메틸실릴아세틸렌 (4 mL, 28.1 mmol)을 상기 플라스크에 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 24 시간동안 질소 분위기에서 환류시켰다. 반응이 종료된 후 실온까지 냉각시켰다. 혼합물을 셀라이트 패드로 여과하고 디에틸에테르로 세척하였다. 용매를 진공 하에서 제거하고, CH_2Cl_2 를 첨가하여 잔여물을 용해시키고, 실리카 겔 패드를 통과시켜 여과하였다. 용액을 진공 상태의 회전 증발기에서 농축시키고 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 겔 컬럼에 적재하였다. 헥산/에틸 아세테이트 (100:5 v/v)를 용리제로 사용하였다. 용액을 농축시켜서 노란색 겔 형태의 생성물을 수득하였다 (1.862 g, 81.7 % 수율). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ = ppm): 0.229 (26.71, Si-CH₃), 5.204 (1.00, CH), 7.396 (2.90, Ar-H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ = ppm): 0.146, 52.65, 98.38, 103.3, 123.6, 127.6, 143.4.

[0055] **실시예 3 : 2,3,6,7,14,15-헥사에틸닐-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센(HEA)의 합성**

[0056] NaOH (0.7g, 17.50 mmol)을 20 mL 메탄올에 용해시키고 20 mL CH_2Cl_2 중의 2,3,6,7,14,15-헥사키스((트리메틸실릴)에틸닐)-9,10-디하이드로-9,10-[1,2]벤조노안트라센(HMSA) (1 g, 1.202 mmol) 용액에 첨가하였다. 혼합물을 실온에서 12 시간동안 교반하였다. 용매를 진공 하 회전 증발기에서 제거하였다. 30 mL CH_2Cl_2 를 첨가하여 잔여물을 용해시키고 백색 불용성 고형물을 여과시켰다. 여과물을 식염수 (20 mL)로 세척하였다. 분리칼대기를 이용하여 CH_2Cl_2 로 유기 용액을 추출하고, 무수 Na_2SO_4 로 건조시켰다. 용액을 진공 하 회전 증발기에서 농축시키고 에틸아세테이트를 이용하여 실리카 겔 컬럼에 적재하였다. 헥산/에틸 아세테이트 (10/1 v/v)를 용리제로 사용하였고, 용매를 제거한 후 오프-화이트(off-white) 고형 파우더를 수득하였다 (0.349 g, 72.9 %). 실온에서 아세톤/헵탄 수용액에 상기 고형 파우더를 용해시킨 후 에틸닐기가 열에 불안정하기 때문에 천천히 상기 용매를 증발시켜서 재결정화된 HEA 단결정을 수득하였다 (0.32g). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ = ppm): 3.266 (2.39, C-H), 5.330 (1.00, C-H), 7.502 (2.69, Ar-H). ^{13}C NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ = ppm): 52.51, 82.37, 82.87, 123.6, 129.0, 145.41.

[0057] 상기 재결정화된 HEA 결정을 불밀을 이용하여 분쇄하여 1~5 μm 크기의 분말 형태로 HEA 분말 단결정을 추가로 제조하였다.

[0059] **실시예 4 : 다공성 폴리 HEA의 합성 (4 L 용기, 벌크상태, 23 $^\circ\text{C}/\text{sec}$)**

[0060] 실시예 3에서 제조된 재결정화된 HEA 단결정 (0.32g)을 진공 조건 하에서 4L 용기에 넣고 수 초 동안 heat-gun으로 급격하게 가열하였다 (가열속도 23 $^\circ\text{C}/\text{sec}$). 반응 종료시에 아세톤을 플라스크에 첨가하였다. 최종 검은색 고분자를 석션 여과로 수집하고 미반응 HEA를 제거하기 위하여 2일간 아세톤으로 속슬렛 추출하고, 이어서 2일간 물로 추출하였다. 마지막으로 샘플을 2일 간 120 $^\circ\text{C}$, 감압 조건 (0.5 mmHg) 하에서 동결건조하여 0.298g (96.2%)의 검은색 분말을 얻었다.

[0063] **실시예 5 : 다공성 폴리 HEA의 합성 (5 mL 유리용기, 벌크상태, 23 $^\circ\text{C}/\text{sec}$)**

[0064] 실시예 3에서 제조된 재결정화된 HEA 단결정 (0.005 g)을 질소 분위기 하에서 5 mL 용기에 넣고 heat-gun으로 수 초 동안 빠른 속도로 가열하였다 (가열속도 23 $^\circ\text{C}/\text{sec}$). 가열 후 약 5초정도 후에 다공성 폴리 HEA가 순식간에 합성되는 것을 확인하였다.

[0066] **실시예 6 : 다공성 폴리 HEA의 합성 (5 mL 유리용기, 벌크상태, 0.8 $^\circ\text{C}/\text{sec}$)**

[0067] 실시예 3에서 제조된 재결정화된 HEA 단결정 (0.005 g)을 질소 분위기 하에서 5 mL 용기에 넣고 oil-bath에 넣고 다소 느린 속도로 가열하였다 (가열속도 0.8 $^\circ\text{C}/\text{sec}$). 가열 후 약 140 초가 지난 후에 다공성 폴리 HEA가 순식간에 합성되는 것을 확인하였다.

[0069] **실시예 7 : 다공성 폴리 HEA의 합성 (5 mL 유리용기, 분쇄상태, 23 $^\circ\text{C}/\text{sec}$)**

[0070] 실시예 3에서 제조된 HEA 결정을 분쇄한 HEA 분말 단결정 (0.005 g)을 질소 분위기 하에서 5 mL 용기에 넣고 heat-gun으로 수 초 동안 빠른 속도로 가열하였다 (가열속도 23 $^\circ\text{C}/\text{sec}$). 가열 후 약 5초정도 후에 다공성 폴리 HEA가 순식간에 합성되는 것을 확인하였다.

[0072] **실시예 8 : 다공성 폴리 HEA의 합성 (5 mL 유리용기, 분쇄상태, 0.8 $^\circ\text{C}/\text{sec}$)**

- [0073] 실시예 3에서 제조된 HEA 결정을 분쇄한 HEA 분말 단결정(0.005 g)을 질소 분위기 하에서 5 mL 용기에 넣고 oil-bath에 넣고 다소 느린 속도로 가열하였다. (가열속도 0.8 °C/sec).가열을 4분 넘는 오랜 시간동안 가열하였으나 다공성 폴리 HEA가 순식간에 합성되지 않고, 반응이 종료되지 않는 것을 확인하였다.
- [0075] **실시예 9:** 다공성 폴리 HEA 합성 (250 mL 용기, 가압상태)
- [0076] 실시예 3에서 제조된 HEA 결정을 분쇄한 HEA 분말 단결정(0.15 g)과 5 bar을 만들 수 있도록 99.8 % CO₂ 가스를 250 mL 용기에 넣고 버너를 이용하여 가열하였다. 반응 내부가 보이지 않고, 반응하는 스테인레스통의 두께로 인해 샘플에 전달되는 가열 속도는 정확히 알 수 없다. 제조된 다공성 폴리 HEA의 표면 사진과 화학결합구조를 확인한 결과를 도 9 및 10에 나타내었다.
- [0078] **실시예 10:** 다공성 폴리 HEA 합성 (250 mL 용기, 가압상태)
- [0079] 실시예 3에서 제조된 HEA 결정을 분쇄한 HEA 분말 단결정(0.15 g)과 5 bar을 만들 수 있도록 99.8 % SO₂ 가스를 250 mL 용기에 넣고 버너를 이용하여 가열하였다. 반응 내부가 보이지 않고, 반응하는 스테인레스통의 두께로 인해 샘플에 전달되는 가열 속도는 정확히 알 수 없다. 제조된 다공성 폴리 HEA의 표면 사진과 화학결합구조를 확인한 결과를 도 9 및 10에 나타내었다.
- [0081] **실험예 1 : DSC 측정 (벌크상태, 0.17 °C/sec)**
- [0082] 실시예 3에서 제조된 재결정화된 HEA 단결정 (0.0001 g)를 0.05 mL 가압용기안에 넣어 DSC 측정을 통해 열적인 특성을 확인하였다. 이때 10 °C/min(0.17 °C/sec)의 속도로 가열하였다. 가열결과 137 °C에서 순간적인 발열과 함께 다공성 폴리 HEA가 합성되었다.
- [0084] **실험예 2 : DSC 측정(분쇄상태, 0.17 °C/sec)**
- [0085] 실시예 3에서 제조된 HEA 결정을 분쇄한 HEA 분말 단결정(0.0001 g)을 0.05 mL 가압용기안에 넣어 DSC 측정을 통해 열적인 특성을 확인하였다. 이때 10 °C/min(0.17 °C/sec)의 속도로 가열하였다. 가열결과 다공성 폴리 HEA의 반응이 종료되지 않았다.(고체상 반응이 일어나지 않았다.)
- [0087] **실험예 3: DSC 측정(벌크상태, 0.03 °C/sec)**
- [0088] 실시예 3에서 제조된 재결정화된 HEA 단결정 (0.0001 g)를 0.05 mL 가압용기안에 넣어 DSC 측정을 통해 열적인 특성을 확인하였다. 이때 2 °C/min(0.03 °C/sec)의 속도로 가열하였다. 가열결과 다공성 폴리 HEA의 반응이 종료되지 않았다.(고체상 반응이 일어나지 않았다.)
- [0090] 도 3은 본 발명에 따른 재결정 HEA의 온도 변화(10°C/min)에 따른 열량 흐름(heat flow, mV)을 나타낸 DSC 써모그램(thermogram)이다. (a)는 실시예 3의 벌크 형태의 재결정 HEA의 사진을 도시하고 있으며, 실험예 1의 방법으로 측정된 결과, HEA 단결정이 약 137°C에서 폭발적으로 반응하는 발열 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. (b)는 실시예 3의 재결정 HEA를 분쇄시킨 분말 사진을 도시하고 있으며, 실험예 2의 방법으로 측정된 결과, HEA 단결정이 녹는 뚜렷한 흡열 피크가 없이 약 142°C에서 반응하는 발열 피크가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. (c)는 단일-결정 X-선 회절(XRD)을 통해 만든 결정 구조로서, 결정학적 비대칭 재결정화된 단결정 HEA 단위의 구조를 도시한 것이다. 회색은 HEA이고 빨간색은 아세톤, 초록색은 물이다. (d)는 실험적으로 얻어진 Powder XRD 결과와 시뮬레이션을 통해 얻어진 Powder XRD 결과를 비교한 것이다. 분쇄된 HEA의 단결정도가 분쇄 전 벌크 상태의 HEA 단결정과 같이 같은 결정성을 갖는 것을 확인할 수 있다.
- [0092] 도 4는 실시예 5 및 6의 실험결과로 얻어진 다공성 폴리 HEA의 사진 SEM 사진이다. (a)와 (b)는 실시예 6의 벌크 HEA 단결정을 oil bath로 서서히 가열하여 얻은 결과물이고, (c)와 (d)는 실시예 5의 벌크 HEA 단결정을 heat-gun으로 급속히 가열하여 얻은 결과물이다. 도 4를 보면, oil-bath에서 서서히 가열한 경우가 heat-gun을 이용하여 급속히 가열한 경우 보다 기공 크기가 더 작고 치밀한 것을 확인할 수 있다.
- [0094] 도 5는 실시예 5 내지 8의 합성 과정의 변화 상태를 찍은 사진이다.
- [0095] (a)는 실시예 5의 합성 과정이다. (a)를 보면, 벌크 HEA 단결정을 heat gun을 이용하여 약 23 °C/sec의 빠른 속도로 온도를 가했을 때, 4초까지 벌크 HEA 단결정의 색깔 변화가 없다가 한순간에 폭발적으로 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있었다.
- [0096] (b)는 실시예 6의 합성 과정이다. (b)를 보면, 벌크 HEA 단결정을 oil-bath에서 0.8 °C/sec의 다소 느린 속도로 온도를 가했을 때, 시간이 지남에 따라 노란색이던 벌크 HEA 단결정의 색깔이 점점 검은 색으로 변화하다가 한

순간에 반응이 일어난다. 이때 반응 순간, 순간적으로 발생하는 열에너지 및 운동에너지는 heat-gun을 이용한 (a)의 에너지에 비해 작지만 약한 폭발적인 고체상 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있다.

[0097] (c)는 실시예 7의 합성 과정이다. (c)를 보면, 분쇄된 HEA 단결정을 heat-gun을 이용하여 약 23 °C/sec의 빠른 속도는 온도를 가했을 때: 갈린 HEA 단결정도 벌크 HEA 단결정에 비해 폭발력을 작지만 고체상 반응이 일어난다.

[0098] (d)는 실시예 8의 합성 과정이다. (d)를 보면, 분쇄된 HEA 단결정은 oil-bath에서 0.8 °C/sec의 다소 느린 속도를 온도를 가했을 때: 천천히 온도를 올린 갈린 HEA 단결정은 온도가 올라감에 따라 색깔이 점점 진한 오렌지색으로 변화하긴 하지만 고체상 반응이 일어나지 않고 반응 또한 종료되지 않은 것을 확인할 수 있다. (반응물의 색깔이 검은색이 아니고 짙은 오렌지색으로 머물고 있다는 것은 반응이 종료되지 않았다는 것을 나타내는 증거이다.)

[0100] 상기 결과를 통해 가열 속도에 따라서 폭발적인 고체상 반응이 일어나기도 하고 일어나지 않는 것을 확인할 수 있다. 또한 분쇄된 HEA 단결정도 빠른 속도로 온도를 올릴 경우, 고체상 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이는 결정의 크기가 작은 HEA 단결정이라도 결정 속에 아세톤과 물이 결정 속에서 서서히 빠져나가기 전에 반응 온도에 빠르게 도달하게 되면, 폭발적인 고체상 반응이 일어나는 것을 확인할 수 있다. 하지만 아세톤과 물이 서서히 빠져나갈 충분한 시간이 주어지면 고체상 반응을 일으킬 촉진제 역할을 할 아세톤과 물의 부족으로 폭발적인 고체상 반응은 일어나지 않는다.

[0101] 도 6은 반응시간과 고체상 반응간의 상관관계를 나타내는 DSC 써모그램 이다. 실시예 3에서 제조된 재결정화된 HEA 단결정을 이용하여 10 °C/min (0.17 °C/sec)의 속도로 열을 가하여 DSC 써모그램을 측정한 도 3의 (a)와 다르게 도 6(a)는 2 °C/min (0.03 °C/sec)의 속도로 느린 속도로 가열을 하여(실험예 3과 같이) DSC 써모그램의 변화를 확인하였다. 그 결과 도 3의 (a)와 다르게 폭발적인 피크 발견되지 않고 도 3(b)와 비슷한 경향을 나타냈다. 이 도 6은 실시예 3을 통해서 재결정화된 HEA 단결정도 충분한 시간을 주어 느린 속도로 가열한 경우에도 내부에 반응을 촉진시킬 아세톤과 물의 부족으로 고체상 반응이 일어나지 않는 것을 보여 줍니다. 도 6(b)는 가열속도 차이에 따른 DSC 써모그램의 차이를 비교한 그래프입니다.

[0103] 도 7은 실시예 4를 통해 얻어진 다공성 폴리 HEA를 나타내는 결과이다. SEM 및 TEM을 통해서 기공을 확인할 수 있고 BET결과를 통해서 표면적이 넓은 것을 확인 할수 있으며 더불어 이산화탄소 기체 흡착 능력도 확인할 수 있다.

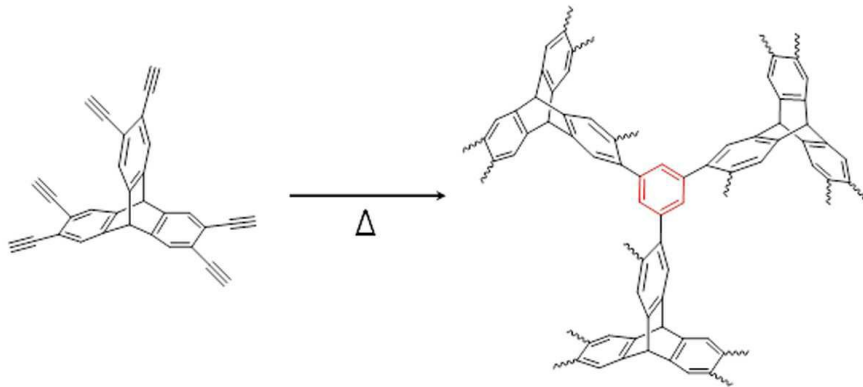
[0104] 도 8은 실시예 4의 반응과정을 나타낸 것으로 실시예 3를 통해 얻어진 재결정화된 HEA 단결정이 0.11 초의 짧은 시간동안 순식간의 반응하는 것을 보여주는 사진이다.

[0105] 도 9는 실시예 9 및 10의 반응 후 얻은 다공성 폴리 HEA로 SEM을 통하여 표면을 관찰한 결과이다. 도 9(a-b)는 실시예 9에서 실행된 이산화탄소 기체 분위기 하에서 반응된 물질로 이산화탄소에 의해 탄소와 산소가 도핑된 다공성 폴리 HEA이다. 도 9(c-d)는 실시예 10에서 실행된 이산화황 기체 분위기 하에서 반응된 물질로 황과 산소에 의해 도핑된 물질이다.

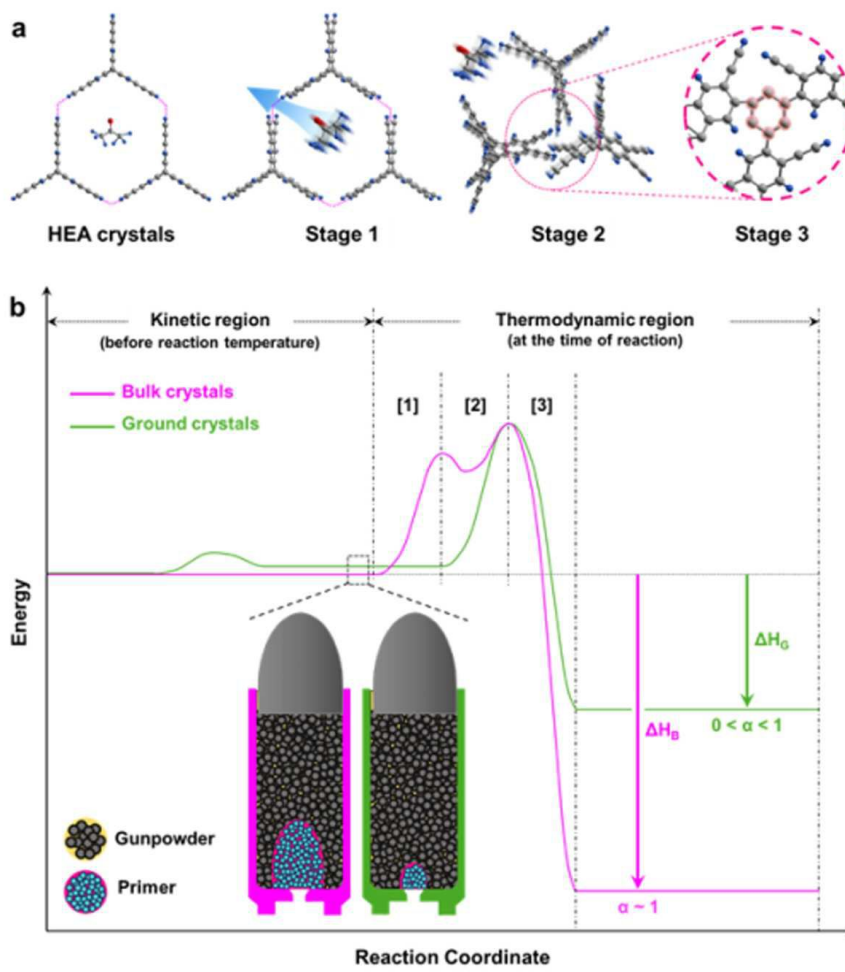
[0107] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

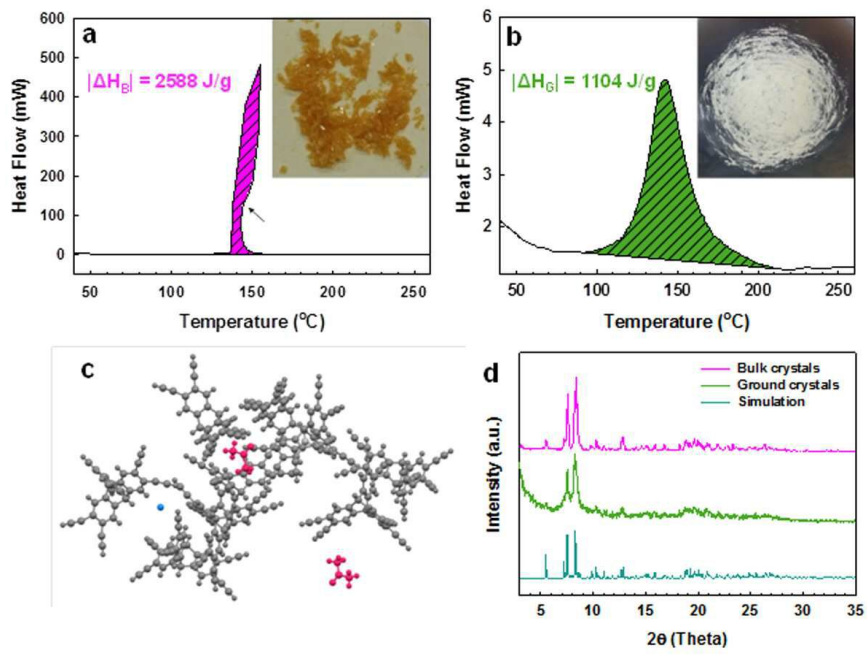
도면1



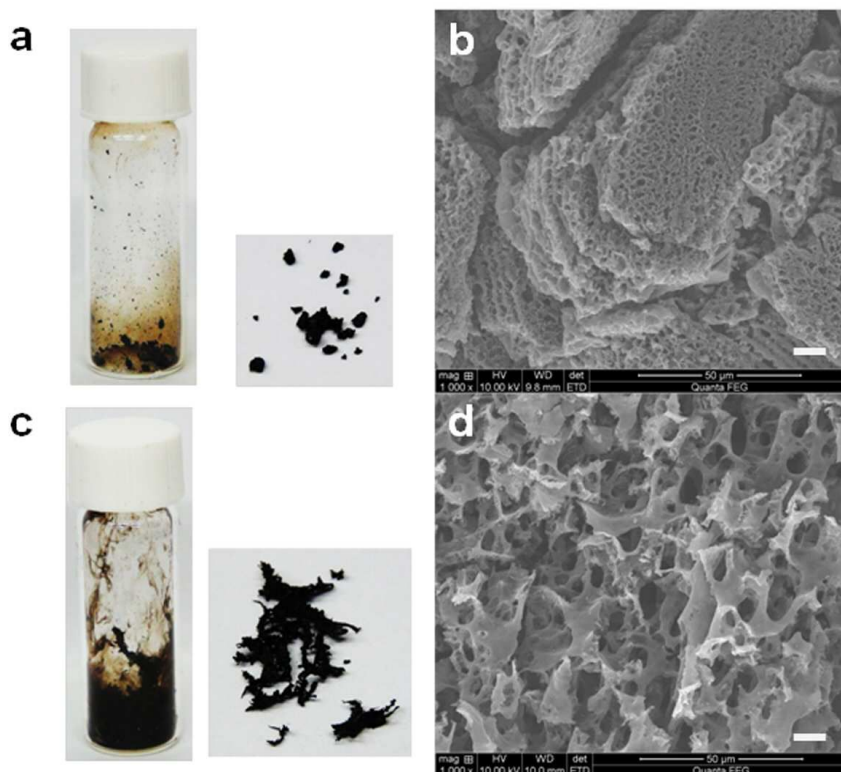
도면2



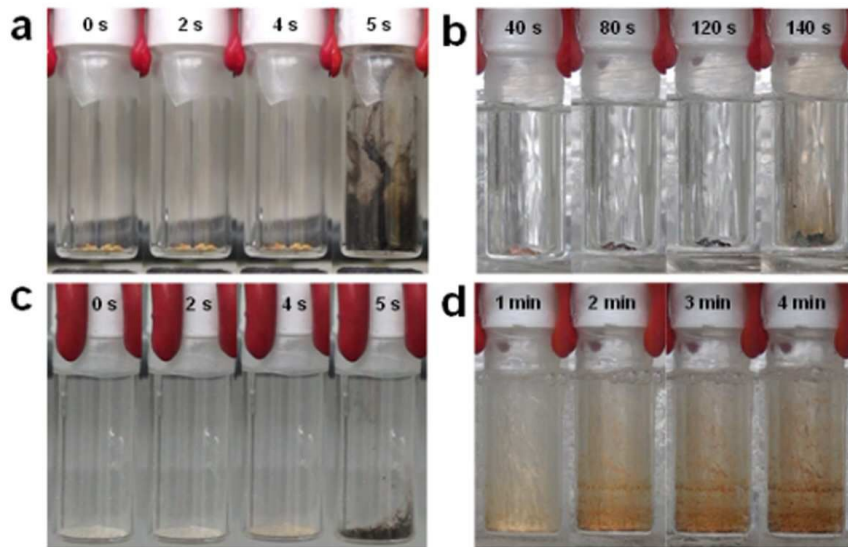
도면3



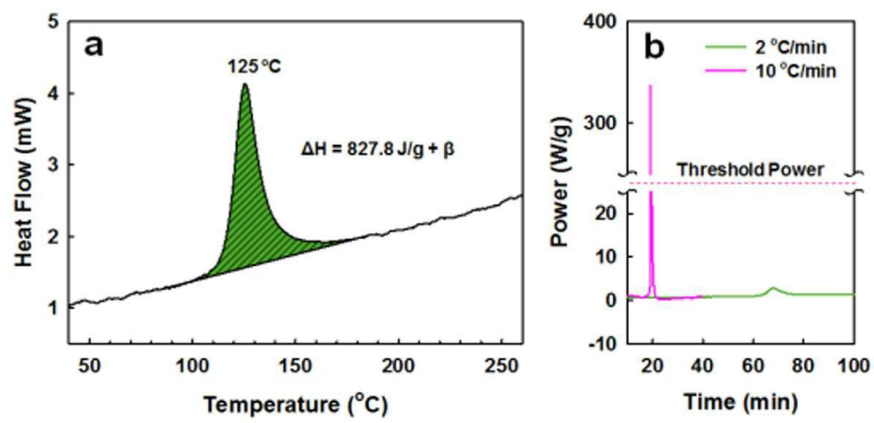
도면4



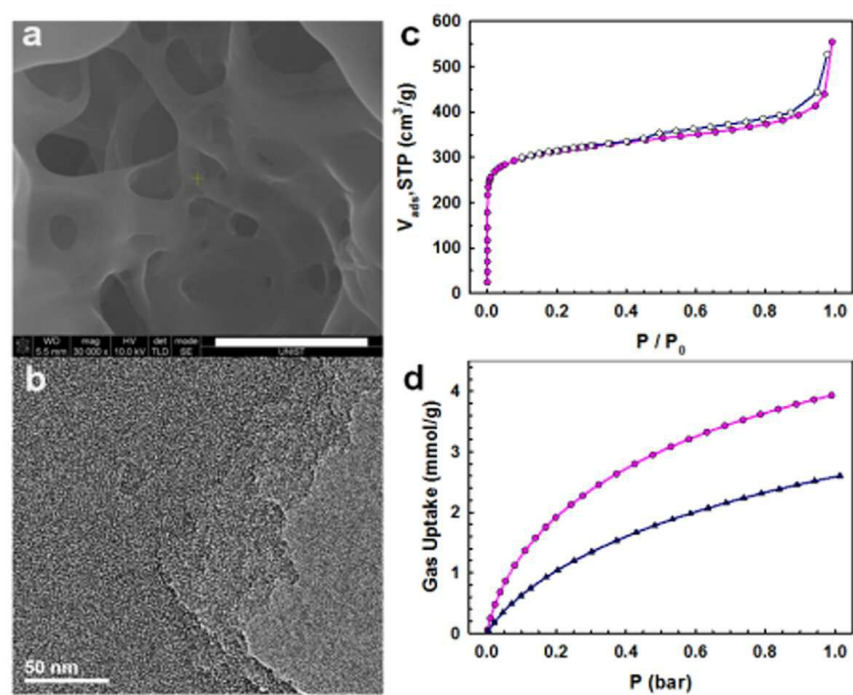
도면5



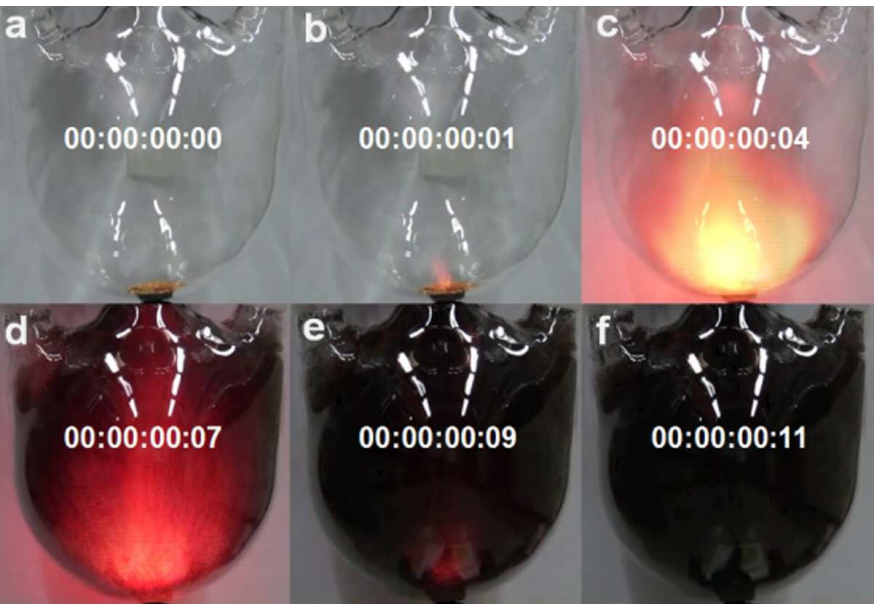
도면6



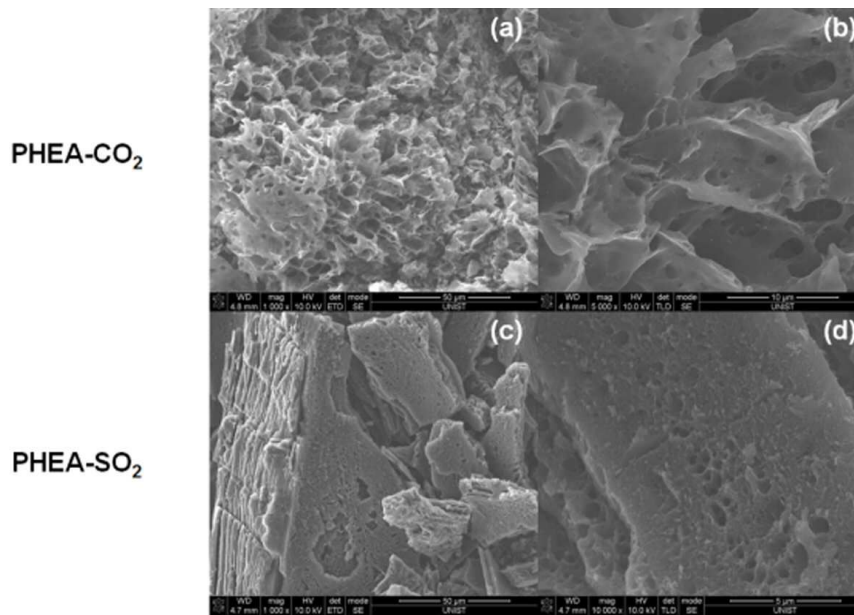
도면7



도면8



도면9



도면10

