



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년08월12일
(11) 등록번호 10-2431520
(24) 등록일자 2022년08월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 403/14 (2006.01) C06B 25/00 (2006.01)
C06D 5/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 403/14 (2013.01)
C06B 25/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0008593
(22) 출원일자 2020년01월22일
심사청구일자 2020년01월22일
(65) 공개번호 10-2021-0094851
(43) 공개일자 2021년07월30일
(56) 선행기술조사문헌
KR101912538 B1*
KR1020180128021 A*
US20030168140 A1
US06342589 B1
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
국방과학연구소
대전광역시 유성구 북유성대로488번길 160 (수남동)
연세대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 연세로 50 (신촌동, 연세대학교)
(72) 발명자
김은경
서울특별시 서대문구 연세로 50
김진보
서울특별시 서대문구 연세로 50
(74) 대리인
(유)한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 2 항

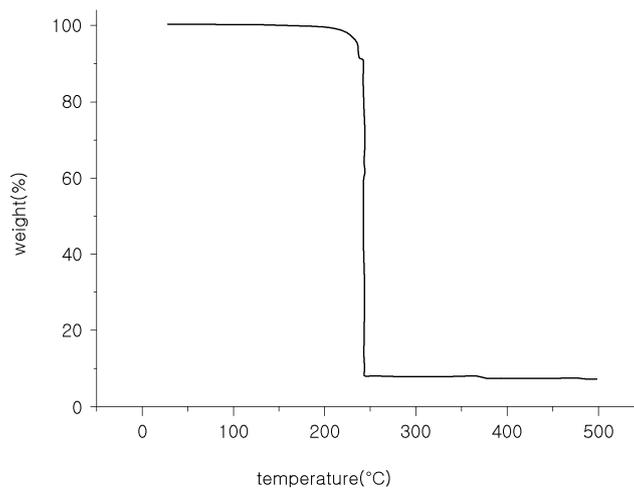
심사관 : 서진화

(54) 발명의 명칭 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질 및 이의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 테트라진 기반의 추진제용 아졸계 이온성 물질 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 상세하게는 테트라진을 기반으로 1종 또는 2종의 아졸계 양이온이 서로 연결된 형태의 테트라진 기반의 아졸계 양이온을 포함하여 높은 둔감성을 가지는 것을 특징으로 하는 아졸계 이온성 물질이며, 테트라진 기반의 아졸계 양이온에서 아졸계 고리의 치환기를 나이트로화하거나, 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질의 음이온을 할로젠 이온을 포함한 다양한 음이온들로 치환을 통해 연소 속도를 조절하여 높은 폭발 열과 반응 특성을 지니는 테트라진 기반의 추진제용 아졸계 이온성 물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류
C06D 5/00 (2013.01)

고은미

대전광역시 유성구 복유성대로488번길 160

(72) 발명자

김동환

서울특별시 서대문구 연세로 50

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711108252
과제번호	2016K1A1A2912753
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	저에너지 구동 전자 소자용 프로그램 가능한 공액 소재
기 여 율	1/1
과제수행기관명	연세대학교
연구기간	2020.03.01 ~ 2021.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

테트라진 기반의 아졸계 양이온과 음이온으로 이루어진 화합물로,

1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3,5-다이메틸-2-에틸)-피라졸륨 다이브로마이드;

3-하이드라진-1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-2-메틸-1H)피라졸륨 아이오다이드;

1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-2-메틸-1H)피라졸륨 아이오다이드;

1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 아이오다이드;

3,6-다이아민-1,2,4,5-테트라진-N3,N6-다이(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 다이아이오다이드;

1,2,4,5-테트라-3,6-다이(1-메틸)피라졸륨 다이아이오다이드;

1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3-에틸-)이미다졸륨 다이브로마이드;

1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3-에틸-1,2,3-)트리아졸륨 다이브로마이드;

1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(2-아세틸-2,6-)피리미딘 다이클로라이드;

1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3,5-다이메틸-2H-)피라졸륨 다이나이트레이트;

1,2,4,5-테트라진-3-(3,5-다이메틸-2H-)피라졸륨 나이트레이트;

1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1,4-H-)테트라졸륨 퍼클로레이트;

1,2,4,5-테트라진-3,6-다이아민-다이(1,4-H-)테트라졸륨 다이나이트레이트;

1,2,4,5-테트라진-다이하이드라지늄 다이퍼클로레이트;

1,2,4,5-테트라진-3,6-다이(1H-)피라졸륨 다이나이트레이트;

1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3H-)이미다졸륨 다이퍼클로레이트;

1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3H-)1,2,3-트리아졸륨 다이나이트레이트;

1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3,5-다이메틸-2-에틸)-피라졸륨 비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드;

1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-2-메틸-1H)피라졸륨 다이시아나마이드;

1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 나이트라이드;

3,6-다이아민-1,2,4,5-테트라진-N3,N6-다이(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 다이시아나마이드;

1,2,4,5-테트라-3,6-다이(1-메틸)피라졸륨 다이트라이나이트로 베테아나이드;

1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3-에틸-1,3,4-)트리아졸륨 다이메테인트라이카르보나이트릴; 및

1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(2-메틸-)피리디늄 다이나이트라이드; 중에서 선택되는 어느 하나의 고체 화합물인 것을 특징으로 하는 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

테트라진 기반의 아졸계 양이온 화합물을 합성하는 제1 단계;

상기 테트라진 기반의 아졸계 양이온 화합물과 음이온 화합물을 1:1.1의 몰 비가 되도록 반응기에 넣고 반응시켜 아졸계 이온성 물질을 합성하는 제2 단계; 및

상기 아졸계 이온성 물질을 수집하여 세척 및 건조하여 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3,5-다이메틸-2-에틸)-피라졸륨 다이브로마이드, 3-하이드라진-1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-2-메틸-1H)피라졸륨 아이오다이드, 1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-2-메틸-1H)피라졸륨 아이오다이드, 1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 아이오다이드, 3,6-다이아민-1,2,4,5-테트라진-N3,N6-다이(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 다이아이오다이드, 1,2,4,5-테트라-3,6-다이(1-메틸)피롤륨 다이아이오다이드, 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3-에틸-)이미다졸륨 다이브로마이드, 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3-에틸-1,2,3-)트리아졸륨 다이브로마이드, 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(2-아세틸-2,6-)피리미딘 다이클로라이드, 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3,5-다이메틸-2H-)피라졸륨 다이나이트레이트, 1,2,4,5-테트라진-3-(3,5-다이메틸-2H-)피라졸륨 나이트레이트, 1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1,4-H-)테트라졸륨 퍼클로레이트, 1,2,4,5-테트라진-3,6-다이아민-다이(1,4-H-)테트라졸륨 다이나이트레이트, 1,2,4,5-테트라진-다이하이드라지늄 다이퍼클로레이트, 1,2,4,5-테트라진-3,6-다이(1H-)피롤륨 다이나이트레이트, 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3H-)이미다졸륨 다이퍼클로레이트, 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3H-)1,2,3-트리아졸륨 다이나이트레이트, 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3,5-다이메틸-2-에틸)-피라졸륨 비스(트라이플루오로메테인설폰)이미드, 1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-2-메틸-1H)피라졸륨 다이시아나마이드, 1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 나이트라이드, 3,6-다이아민-1,2,4,5-테트라진-N3,N6-다이(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 다이시아나마이드, 1,2,4,5-테트라-3,6-다이(1-메틸)피롤륨 다이트라이나이트로 메테아나이드, 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3-에틸-1,3,4-)트리아졸륨 다이메테인트라이카르보나이트릴, 및 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(2-메틸-)피리디늄 다이나이트라이드; 중에서 선택되는 어느 하나의 고체 화합물인 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질을 수득하는 제3 단계;를 포함하고,

상기 제1 단계는,

테트라진 기반의 아졸계 양이온 화합물을 합성하는 단계; 및

상기 테트라진 기반의 아졸계 양이온 화합물에서 아졸계 고리의 치환기를 나이트로화하는 단계;를 포함하는 것을 특징으로 하는 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질의 제조방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 테트라진 기반의 추진제용 아줄계 이온성 물질에 관한 것으로, 상세하게는 이온성 추진제의 기반 물질의 합성 방법과 이온화 방법, 음이온 치환 반응을 통해 안전성이 우수하고, 유독물질 배출을 최소화하며, 높은 폭발 열과 반응 특성을 가지는 이온성 추진제의 기반 물질로써 테트라진 기반의 추진제용 아줄계 이온성 물질 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 기존 트리나이트로톨루엔(trinitrotoluene, 이하 'TNT'라고도 함)는 장시간 보관시에 급격하게 떨어지는 폭발 성능과 안전성 저하, 그리고 독성물질로서 폐기시에 환경에 피해를 줄 수 있는 등의 문제점이 있었다.

[0003] 이와 같은 TNT의 대체 물질로서, 미국등록특허 제4958027호는 나이트로 벤젠이 포함된 이미다졸과 트리아졸 구조들이 사용하여 아줄계 폭발물질을 제조하는 것을 개시하고, 미국등록특허 제7304164호에서는 나이트로화된 이미다졸의 합성법을 통해 용융 주조 폭약재료를 개시하고 있다. 그러나 이들 모두 아줄계 이온성 액체가 아닌 단순한 아줄계 물질로서 용융화학물질로써 쓰기 위해서는 적어도 70℃ 내지 100℃ 온도 사이에서는 폭발이나 발화가 아닌 용융되어야 하지만 이들 온도에서 용융시키기 어렵다는 점 때문에 폭발물 또는 추진제로서 사용되기에는 까다로운 문제가 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 미국등록특허 제4958027호
 (특허문헌 0002) 미국등록특허 제7304164호

발명의 내용

해결하려는 과제

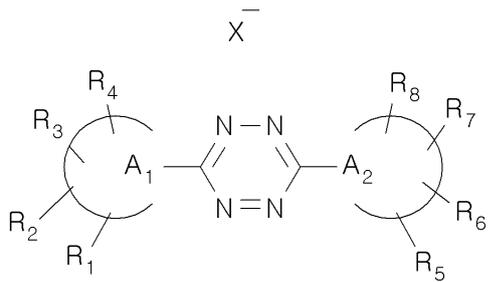
[0005] 상기와 같은 점을 감안한 본 발명은 테트라진 기반의 아줄계 양이온을 중심으로 하여 높은 질소 포함하도록 함으로써, 기존 추진제 대비 향상된 폭발 성능을 보이며, 음이온 교환과 나이트로기 추가 도입을 통한 산소 밸런스 개선과 연소 속도 조절이 가능하며, 또한 음이온성 물질로서 비휘발성, 무독성으로 장기간 보관 시에 열적 안정성 및 성능 저하를 막고, 유독한 물질이 배출되는 것을 해결할 수 있는 효율적인 충전제를 개발하기 위한 테트라진 기반 추진제용 아줄계 이온성 물질 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기와 같은 목적을 달성하기 위해 테트라진 기반 추진제용 아줄계 이온성 물질은 2종 이상의 이온성 물질 혹은 염을 혼합하여 2종 이상의 테트라진을 포함한 테트라진 기반의 아줄계 양이온과 1종 이상의 유기 음이온을 포함하거나, 1종 이상의 테트라진을 포함한 테트라진 기반의 아줄계 양이온과 2종 이상의 유기 음이온을 포함하는 이온성 물질일 수 있다.

[0007] 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아줄계 이온성 물질은 테트라진 기반의 아줄계 양이온 및 음이온으로 이루어지고, 하기 화학식 1로 표시되는 고체 화합물인 것을 특징으로 한다.

[0008] [화학식 1]



- [0009]
- [0010] 상기 화학식 1에서, A₁은 아졸계 고리이고, A₂는 아졸계 고리이거나 수소, 히드록시기, 싸이올기, 술폰기, 할로젠기, 나이트로기, 사이아노기, 카르복시기, 아민기 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나이고, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, 및 R₈는 각각 독립적으로 아졸계 고리의 치환기로서 수소, 히드록시기, 싸이올기, 술폰기, 할로젠기, 나이트로기, 사이아노기, 카르복시기, 아민기, 알데히드기, 아민기, 및 탄소수 1 내지 10의 알킬기 중에서 선택되는 어느 하나를 포함한 것이고, X⁻는 하나 이상의 음이온이다.
- [0011] 상기 화학식 1에서, 상기 아졸계 고리는 질소나 탄소와 함께 반복적으로 연결될 수 있으며, 이후 치환 혹은 비치환된 피라졸, 피롤, 1,2,3-트리아졸 및 테트라졸 중에서 선택된 어느 하나를 포함한 화합물인 것이 바람직하다.
- [0012] 상기 화학식 1에서, 상기 R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, 및 R₈ 중에서 선택된 어느 하나는 나이트로기를 포함하는 나이트로메틸, 나이트로에틸, 나이트로프로필, 나이트로부틸, 나이트로펜틸, 나이트로헥실, 나이트로헵틸, 나이트로옥틸, 나이트로노닐, 나이트로데실을 포함하는 나이트로화된 사슬형 알킬기, 혹은 나이트로시클로 프로필, 나이트로시클로 부틸, 나이트로시클로 펜틸, 나이트로시클로 헥실, 나이트로시클로 헵틸, 나이트로시클로 옥틸, 나이트로시클로 노닐, 나이트로시클로 데실을 포함하는 나이트로화된 고리형 알킬기, 혹은 나이트로벤질, 나이트로페닐을 포함하는 나이트로화된 아릴기 중에서 선택되는 어느 하나인 것이 바람직하다.
- [0013] 본 발명에 따른 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질에서 상기 테트라진 기반의 아졸계 양이온은, 일례로 둘 이상의 아졸계 양이온 사이를 테트라진을 포함하는 가교형으로 연결한 양이온 구조인 것이 가장 바람직하다.
- [0014] 본 발명의 아졸계 이온성 물질은 테트라진 뿐만 아니라 둘 이상의 아졸계를 이용하여 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실을 포함하는 사슬형 알킬기, 혹은 에틸 옥사이드, 아민기를 포함하는 가교형으로 연결한 2가 양이온 구조일 수도 있다.
- [0015] 본 발명에 따른 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질에서 상기 음이온은 C(NO₂)₃⁻, C(NO₂)(CN)₂⁻, N(NO₂)₂⁻, N₃⁻ 및 B(N₃)₄⁻ 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 사용할 수 있다.
- [0016] 또 다른 목적을 달성하기 위해 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질의 제조방법은, 테트라진 기반의 아졸계 양이온 화합물을 합성하는 제1 단계, 상기 테트라진 기반의 아졸계 양이온 화합물과 음이온 화합물을 반응기에 넣고 반응시켜 아졸계 이온성 물질을 합성하는 제2 단계, 및 상기 아졸계 이온성 물질을 수집하여 세척 및 건조하여 고체 화합물인 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질을 수득하는 제3 단계를 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질의 제조방법에서 상기 제1 단계는, 테트라진 기반의 아졸계 양이온 화합물을 합성하는 단계, 및 상기 테트라진 기반의 아졸계 양이온 화합물에서 아졸계 고리의 치환기를 나이트로화하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0018] 상기 나이트로화하는 단계를 통해 상기 테트라진 기반의 아졸계 양이온 화합물은 직접적으로 각각의 치환기에 나이트로기가 치환되어 나이트로화가 된 구조를 가질 수 있으며, 구체적으로 나이트로메틸, 나이트로에틸, 나이트로프로필, 나이트로부틸, 나이트로펜틸, 나이트로헥실, 나이트로헵틸, 나이트로옥틸, 나이트로노닐, 나이트로데실을 포함하는 나이트로화된 사슬형 알킬기, 혹은 나이트로시클로 프로필, 나이트로시클로 부틸, 나이트로시

클로 펜틸, 나이트로시클로 헥실, 나이트로시클로 헵틸, 나이트로시클로 옥틸, 나이트로시클로 노닐, 나이트로시클로 데실을 포함하는 나이트로화된 고리형 알킬기, 혹은 나이트로벤질, 나이트로페닐을 포함하는 나이트로화된 아릴기 중에서 선택되는 어느 하나로 나이트로화 할 수 있다.

[0019] 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아줄계 이온성 물질의 제조방법에서 상기 제2 단계는, 상기 테트라진 기반의 아줄계 양이온 화합물과 상기 음이온 화합물을 1:1.1의 몰 비가 되도록 반응기에 넣고 반응시켜 아줄계 이온성 물질을 제조하는 것이 바람직하다.

[0020] 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아줄계 이온성 물질의 제조방법에서 상기 음이온 화합물은 $C(NO_2)_3^-$, $C(NO_2)(CN)_2^-$, $N(NO_2)_2^-$, N_3^- 및 $B(N_3)_4^-$ 중에서 선택되는 어느 하나의 음이온을 포함하는 것을 사용하는 것이 바람직하다.

[0021] 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아줄계 이온성 물질의 제조방법에 따라 제조된 테트라진 기반 추진제용 아줄계 이온성 물질의 구체적인 구성 및 화학식은 상기 설명한 바와 동일하다.

발명의 효과

[0022] 본 발명에서는 테트라진을 포함한 아줄계 양이온에 산소 균형과 용융점을 조절할 수 있는 음이온을 적용하여, 높은 폭속과 폭발, 열분해 온도를 가질 뿐만 아니라, 아줄계에 추가적인 고에너지 그룹을 도입하여 향상된 성능을 보이는 테트라진 기반의 추진제용 이온성 물질을 제공한다.

[0023] 테트라진 기반의 추진제용 아줄계 양이온을 중심으로 한 본 발명의 이온성 물질은 높은 질소 포함율을 가지고 있어 기존 추진제 대비 향상된 성능을 보이며, 음이온 교환과 나이트로기 추가 도입을 통한 산소 밸런스 개선과 연소 속도 조절이 가능하다.

[0024] 또한, 본 발명의 테트라진 기반의 추진제용 아줄계 이온성 물질은 고 용융점, 높은 폭발 성능을 지닌 이온성 물질이고, 비휘발성, 무독성이기 때문에, 장기간 보관 시에 열적 안정성과 성능이 저하 되고 유독한 물질이 배출되는 것까지 해결해 줄 수 있어 효율적인 폭발물 및 충전제로 쓰일 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아줄계 이온성 물질은 폭발물 및 추진제뿐만 아니라 이온성 물질을 포함한 유기 발광 소자 및 트랜지스터 및 캐패시터(Capacitor), 디스플레이소자, 및 센서 등 다양한 분야에 적용될 수 있는 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1은 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아줄계 이온성 물질을 열중량 분석한 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 이하 실시예에서 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아줄계 이온성 물질 및 이의 제조방법을 보다 상세하게 설명한다. 이러한 실시예는 일례로서 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으므로, 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다.

[0028] 실시예 1 내지 실시예 19는 테트라진 기반 추진제용 아줄계 이온성 물질에서 테트라진 기반의 아줄계 양이온 제조방법에 대한 구체적인 예를 나타낸 것이고, 여기서 실시예 14 내지 실시예 19는 테트라진 기반 추진제용 아줄계 이온성 물질의 높은 폭발속도와 폭발열을 갖도록 아줄계 양이온을 이루는 아줄계 치환기의 나이트로화를 통한 테트라진 기반의 아줄계 양이온의 제조방법을 나타낸 것이다.

실시예 1

[0029] 실시예 1은 3,6-비스(3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.

[0030] 환류기가 설치된 3구 플라스크에 500mL 플라스크에 아질산나트륨 5.62 g(8.2×10^{-2} mol)를 정제수와 디클로로메테인(dichloromethane)에 첨가해준다. 그런 다음, 온도를 0°C로 내려주고 3,6-비스(3,5-다이메틸피라졸-1-일)-1,2-다이하이드로-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine) 7.76 g(2.84×10^{-2} mol)을 넣어준다. 용액에 아세트산 15.3mL(1.40×10^{-1} mol)을 첨가해준다. 아세트산을 첨가해

준 후, 나오는 가스가 전부 빠져나갈 때까지 계속 교반 시켜준다. 용액의 색깔이 노란색에서 짙은 빨간색으로 바뀌면 용액에 5%의 탄산칼륨 수용액을 첨가해줘서 중화 시킨다. 유기층과 수용액층으로 나뉜 용액에서 유기층을 디클로로메테인을 이용해 3번을 거쳐서 추출한다. 증발기를 이용해 추출된 유기층의 용매를 제거해준다. 증발기를 이용해 나온 빨간색 결정은 진공여과기를 이용해 탈염수와 메탄올로 씻어주면서 정제하여 61.2%의 수득률로 밝은 빨간색의 고체 4.73 g를 수득한다.

[0031] 실시예 1에서 수득된 물질을 핵자기공명분광(NMR) 분석하여 3,6-비스(3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, Chloroform-d, δ): 6.20 (s, 2H), 2.72 (d, 6H), 2.40 (s, 6H). 용융점(Tm) = 214.9°C, Dv = 7248.3m/s, Dp = 13.4GPa

실시예 2

[0032] 실시예 2는 3-(3,5-다이메틸피라졸-1-일)-6-하이드라지노-1,2,4,5-테트라진(3-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-6-hydrazino-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.

[0033] 3,6-비스(3,5-다이메틸피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine) 2.7g(0.01 mol)를 첨가한 후 교반하여 슬러리를 제조한 후, 슬러리가 상온에서 빠르게 교반하는 동안 히드라진 하이드레이트 0.5g(0.01 mol, 1:1)를 적가한다. 슬러리는 매우 빠르게 30분 동안 교반한 후, 여과하고 톨루엔으로 씻어낸 후, 공기 중에서 건조하여 생성물 1.2 g을 수득한다.

[0034] 실시예 2의 제조방법을 통해 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3-(3,5-다이메틸피라졸-1-일)-6-하이드라지노-1,2,4,5-테트라진(3-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-6-hydrazino-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 5.90 (d, 1H), 4.0 (m, 1H), 2.72 (d, 6H), 2.0 (d, 2H). Tm = 325.3°C, Dv = 8469.3m/s Dp = 25.5GPa

실시예 3

[0035] 실시예 3은 3-(3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.

[0036] 활성 이산화망가니즈(manganese dioxide) 5.2 g(0.06 mol)를 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 50mL에 첨가해준다. 1-(6-(3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진-3-일) 하이드라진 2.06 g, (0.01 mol)을 0 °C에서 이산화망가니즈 용액에 넣어준다. 0°C에서 3분 동안 교반시키고, 진공 여과기와 셀라이트 필터(bed of Celite)를 이용해서 용액을 여과 시켜준다. 여과된 용액은 증발기로 날려주고 생성물을 염화메틸렌(methylene chloride)에 녹여준 후, 실리카 겔(silica gel)을 이용해 정제시킨 생성물을 수득한다.

[0037] 실시예 3의 제조방법으로 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3-(3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300MHz, Chloroform-d, δ): 10.17 (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 2.73 (s, 3H), 2.38 (s, 3H). Tm = 253.1°C, Dv = 8071.9m/s, Dp = 21.7GPa

실시예 4

[0038] 실시예 4는 N-(1H-테트라졸-5-일)-1,2,4,5-테트라진-3-아민(N-(1H-tetrazole-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine-3-amine)의 제조에 관한 것이다.

[0039] 아세트니트릴 200mL, 3-(3,5-다이메틸피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine) 3.52g(20mmol), 5-아미노테트라졸 1.5mg (20mmol), 및 탄산칼륨 2.76mg (20mmol)을 3시간 동안 환류 조건에서 교반한다. 그 다음 용매를 제거한 후, 남은 고체는 탈염수 40mL에 용해시켜 10% 염산(HCl)를 적정하여 pH 2까지 산성화한 후, 생성물이 침전될 때까지 교반한 이후, 침전물을 여과하여 탈염수, 톨루엔으로 씻어낸 후, 건조하여 생성물을 수득한다.

[0040] 실시예 4의 제조 방법으로 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 N-(1H-테트라졸-5-일)-1,2,4,5-테트라진-3-아민(N-(1H-tetrazole-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine-3-amine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300MHz, DMSO-d6,

δ): 13.60 (2H, br. s, 2NH). 10.22 (1H, s, H); T_m = 367.7°C, D_v = 9352.2m/s, D_p = 34.1GPa

실시예 5

- [0041] 실시예 5는 3,6-다이하이드라지노-1,2,4,5-테트라진(3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.
- [0042] 아세토니트릴 150mL에 3,6-비스(3,5-다이메틸피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine) 13.5g(0.05mol)를 첨가한 후, 상온에서 히드라진 하이드레이트 5.5g(0.11mol)를 첨가하여 혼합물을 제조하고, 혼합물을 20분 동안 환류한다. 이후 실온으로 냉각하고 여과한 다음 아세토니트릴 (acetonitrile)로 세척하여 생성물을 수득한다.
- [0043] 실시예 5의 제조 방법으로 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3,6-다이하이드라지노-1,2,4,5-테트라진(3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 4.0 (m, 2H), 2.0 (m, 4H). T_m = 435.5°C, D_v = 9693.0m/s, D_p 37.6= GPa

실시예 6

- [0044] 실시예 6은 N3,N6-다이(1H-테트라졸-5-일)-1,2,4,5-테트라진-3,6-다이아민(N3,N6-di(1H-tetrazole-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine-3,6-diamine)의 제조에 관한 것이다.
- [0045] 술폴란(sulfolane) 20mL에 3,6-비스(3,5-다이메틸피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine) 2g(0.00735mol) 및 5-아미노테트라졸(5-aminotetrazole) 1.6g(0.0170mol)을 첨가한 후 교반하여 균일하게 혼합한 반응용액을 제조하고, 반응용액의 온도는 135°C로 상승시킨 후, 18시간 동안 유지시킨다. 반응용액을 50°C로 냉각시켜 디메틸포름아미드(dimethyl formamide)를 2mL 첨가한 후, 생성된 침전물을 분리하여 여과하고 디메틸포름아미드로 씻어내, 100°C에서 3일 동안 건조시켜 황색 고체 0.86 g(수율 20.8%)를 수득한다.
- [0046] 실시예 6에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 N3,N6-다이(1H-테트라졸-5-일)-1,2,4,5-테트라진-3,6-다이아민(N3,N6-di(1H-tetrazole-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine-3,6-diamine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆, δ): 12.5 (s, 2H, NH), T_m = 444.5°C, D_v = 9800.9m/s, D_p =38.1 GPa

실시예 7

- [0047] 실시예 7은 3,6-다이(1H-파이롤-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-di(1H-pyrrole-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.
- [0048] 3,6-비스(3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine) 2g을 아세토나이트릴 30mL에 녹인 뒤 0°C로 온도를 내려주고, 수산화칼륨 1g을 넣어준 뒤 3시간 동안 교반한다. 그 후, 천천히 1H-파이롤-1-일 1g을 넣어주고 반응기에서 8시간 동안 환류(Reflux) 반응시켜 생성물을 수득한다.
- [0049] 실시예 7에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3,6-다이(1H-파이롤-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-di(1H-pyrrole-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 6.95 (m, 4H), 6.19 (m, 4H) T_m = 228.2°C, D_v = 7968.0m/s, D_p = 22.4GPa

실시예 8

- [0050] 실시예 8은 3,6-다이(1H-이미다졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-di(1H-imidazole-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.
- [0051] 3,6-비스(3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine) 2g을 아세토나이트릴 40mL에 녹인 뒤, 1,3-이미다졸(1,3-imidazole) 1.1g을 넣어주고 반응기에서 3시간 동안 환류(Reflux) 반응시켜 생성물을 수득한다.
- [0052] 실시예 8에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3,6-다이(1H-이미다졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-di(1H-imidazole-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.03 (m,

2H), 7.46 (m, 2H), 7.27 (m, 2H). Tm = 237.5°C, Dv = 8252.5m/s, Dp = 29.1GPa

실시예 9

[0053] 실시예 9는 3,6-다이(1H-1,2,3-트리아졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-di(1H-1,2,3-triazole-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.

[0054] 3,6-비스(3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-yl)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine) 2g을 아세트나이트릴 35mL에 녹인 뒤, 1,2,3-트리아졸(1,2,3-triazole) 1.6g을 넣어준 뒤 반응기에 서 170°C 내지 180°C에서 2시간 동안 반응시켜 생성물을 수득한다.

[0055] 실시예 9에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3,6-다이(1H-1,2,3-트리아졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-di(1H-1,2,3-triazole-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.08 (m, 2H), 7.89 (m, 2H); Tm = 237.5°C, Dv = 7329.0m/s Dp = 25.2GPa

실시예 10

[0056] 실시예 10은 3,6-다이(1H-1,2,4-트리아졸-4-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-di(1H-1,2,4-triazole-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.

[0057] 3,6-비스(3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-yl)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine) 2g을 다이메틸퓨란(dimethylfuran) 50mL에 녹인 뒤, 탄산칼륨 2g을 넣어준 뒤 상온에서 1시간동안 교반해준다. 그 뒤 60°C에서 3시간 동안 추가로 교반 해준 뒤, 트라이플루오르아세트산(trifluoroacetic acid) 3g과 1,2,4-트리아졸(1,2,4-triazole) 1.6g을 넣어준 뒤 2시간 동안 추가로 반응시켜 생성물을 수득한다.

[0058] 실시예 10에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3,6-다이(1H-1,2,4-트리아졸-4-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-di(1H-1,2,4-triazole-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.60 (m, 4H) Tm = 400.7°C, Dv = 9339.7m/s, Dp = 20.4GPa

실시예 11

[0059] 실시예 11은 3,6-다이(피리딘-2-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-di(pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.

[0060] 피코리노나이트릴(picolinonitrile) 2.1g을 탈염수 40mL에 녹인 뒤, 하이드라진 모노하이드라이드 1g, 염산 1.5g을 넣어준 뒤 3시간 동안 환류(Reflux) 해준다. 그 후, 벤조나이트릴 2.5g과 아세트산 5g, 소듐나이트라이드 5g을 넣어준 뒤 상온에서 3시간동안 반응시켜 생성물을 수득한다.

[0061] 실시예 11에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3,6-다이(피리딘-2-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-di(pyridin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.65 (m, 2H), 7.81 (m, 2H), 7.6(m, 2H), 7.34(m, 2H) Tm = 398.9°C, Dv = 9265.9m/s, Dp = 8.3GPa

실시예 12

[0062] 실시예 12는 3,6-다이(피리미딘-2-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-di(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.

[0063] 피리미딘-2-카르보나이트릴(pyrimidin-2-carbonitrile) 2g을 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran) 45mL에 녹인 뒤, 하이드라진 모노하이드라이드 1.2g, 염산 1.7g을 넣어준 뒤 12시간 동안 환류(Reflux) 해준다. 그 후, 구리 2.5g과 탈염수 1g, 다이메틸퓨란(dimethylfuran) 20mL, 질산 2.5g을 넣어준 뒤 상온에서 1시간 동안 반응시켜 생성물을 수득한다.

[0064] 실시예 12에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3,6-다이(피리미딘-2-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-di(pyrimidin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.84 (m, 4H), 7.34(m, 2H), Tm = 395.3°C, Dv = 10201.2m/s, Dp = 46.5GPa

실시예 13

[0065] 실시예 13은 3,6-다이(피라진-2-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-di(pyrazin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.

[0066] 피라진-2-카르보나이트릴(pyrazin-2-carbonitrile) 2g을 메탄올 40mL에 녹인 뒤, 하이드라진 모노하이드라이드 1.2g, 아세트산 2.5g을 넣어준 뒤 50°C에서 12시간 동안 반응해준다. 그 후, 염산 1.7g과 소듐나이트라이드 2g을 물과 테트라하이드로퓨란 40mL에 녹여 넣어준 뒤 상온에서 1시간 동안 반응시켜 생성물을 수득한다.

[0067] 실시예 13에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3,6-다이(피라진-2-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-di(pyrazin-2-yl)-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.6 (m, 6H), T_m = 428.0°C, D_v = 9772.5m/s, D_p = 20.2GPa

실시예 14

[0068] 실시예 14는 3,6-비스(3,5-다이메틸-4-나이트로-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(3,5-dimethyl-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.

[0069] 3,6-비스(3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진 1g에 황산 5mL를 넣어준 후 0°C로 온도를 낮춰준다. 발연 질산(fuming nitric acid) 6mL를 천천히 넣어준 후 90°C로 온도를 올려서 2일 동안 교반 시켜준다. 상온으로 식혀준 후 탄산수소나트륨(NaHCO₃) 수용액을 첨가하여 pH 10까지 염기성화 한다. 다이클로로메테인(dichloromethane) 40mL씩 3번 정도 가해 추출하여 흰색의 고체 생성물을 수득한다.

[0070] 실시예 14에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3,6-비스(3,5-다이메틸-4-나이트로-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(3,5-dimethyl-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 2.72 (m, 12H); T_m = 323.0°C, D_v = 8078.5m/s D_p = 26.5GPa

실시예 15

[0071] 실시예 15는 3-(3,5-다이메틸-4-나이트로-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3-(3,5-dimethyl-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.

[0072] 3-(3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진 1.5g에 황산 5mL를 넣어준 후 0°C로 온도를 낮춰준다. 발연 질산(fuming nitric acid) 6mL를 천천히 넣어준 후 90°C로 온도를 올려서 2일 동안 교반 시켜준다. 상온으로 식혀준 후 탄산수소나트륨(NaHCO₃) 수용액을 첨가하여 pH 10까지 염기성화 한다. 다이클로로메테인(dichloromethane)을 40mL씩 3번 정도 가해 추출하여 흰색의 고체 생성물을 수득한다.

[0073] 실시예 15에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3-(3,5-다이메틸-4-나이트로-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3-(3,5-dimethyl-4-nitro-1H-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.60 (s, 1H), 2.79 (m, 6H), T_m = 318.5°C, D_v = 8416.9m/s D_p = 28.3GPa

실시예 16

[0074] 실시예 16은 N-(1-나이트로-1H-테트라졸-5-일)-1,2,4,5-테트라진-3-아민(N-(1-nitro-1H-tetrazole-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine-3-amine)의 제조에 관한 것이다.

[0075] N-(1H-테트라졸-5-일)-1,2,4,5-테트라진-3-아민 3.0g에 아세트산 16mL, 98% 질산 4mL을 넣은 후 0°C로 온도를 낮춘 후 아세트산 무수물(acetic anhydride) 11mL을 넣고 상온으로 온도를 높여준다. 20시간 교반 반응을 진행 시켜 준 후 분쇄 얼음(crushed ice)에 반응물을 붓고 탄산수소나트륨(NaHCO₃) 수용액을 첨가하여 pH 10까지 염기성화 한다. 다이클로로메테인(Dichloromethane)을 40mL 씩 3번 정도 가해 추출하여 흰색의 고체 생성물을 수득한다.

[0076] 실시예 16에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 N-(1-나이트로-1H-테트라졸-5-일)-1,2,4,5-테트라진-3-아민(N-(1-nitro-1H-tetrazole-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine-3-amine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.60 (s, 1H), 3.9 (s, 1H); T_m = 429.7°C, D_v = 10201.2m/s D_p = 38.2GPa

실시예 17

[0077] 실시예 17은 N3,N6-비스(1-나이트로-1H-테트라졸-5-일)-1,2,4,5-테트라진-3,6-다이아민(N3,N6-(1-nitro-1H-tetrazole-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine-3,4-diamine)의 제조에 관한 것이다.

[0078] N3,N6-비스(1H-테트라졸-5-일)-1,2,4,5-테트라진-3,6-다이아민 3.0 g에 아세트산 30mL, 98% 질산 8mL을 넣은 후 0°C로 온도를 낮춘 후 아세트산 무수화물(acetic anhydride) 25mL를 넣고 상온으로 온도를 높여준다. 20시간 교반 반응을 진행시켜 준 후 분쇄 얼음(crushed ice)에 반응물을 붓고 탄산수소나트륨(NaHCO₃) 수용액을 첨가하여 pH 10까지 염기성화 한다. 다이클로로메테인(Dichloromethane)을 40mL씩 3번 정도 가해 추출하여 흰색의 고체 생성물을 수득한다.

[0079] 실시예 17에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 N3,N6-비스(1-나이트로-1H-테트라졸-5-일)-1,2,4,5-테트라진-3,6-다이아민(N3,N6-(1-nitro-1H-tetrazole-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine-3,4-diamine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 3.9 (s, 2H); T_m = 528.2°C, D_v = 10201.2 m/s, D_p = 46.5GPa

실시예 18

[0080] 실시예 18은 3,6-비스(4-나이트로-1H-이미다졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(4-nitro-1H-imidazole-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.

[0081] 3,6-비스(1H-이미다졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진의 1.2g에 질산 6mL를 천천히 넣어준 후 0°C로 온도를 낮춰준다. 황산 4mL를 천천히 넣어준 후 125°C로 온도를 올려서 8시간 동안 교반 시켜준다. 상온으로 식혀준 후 분쇄 얼음(crushed ice)에 반응물을 부어준다. 찬물로 빠르게 필터(filter)를 통과시켜서 고체 생성물을 수득한다.

[0082] 실시예 18에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3,6-비스(4-나이트로-1H-이미다졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(4-nitro-1H-imidazole-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.5 (m, 4H); T_m = 372.0°C, D_v = 8935.3m/s, D_p = 36.0GPa

실시예 19

[0083] 실시예 19는 3,6-비스(4-나이트로-1H-1,2,3-트리아졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(4-nitro-1H-1,2,3-triazole-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)의 제조에 관한 것이다.

[0084] 3,6-비스(1H-1,2,3-트리아졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진 2g에 황산 10mL를 넣어준 후 0°C로 온도를 낮춰준다. 발연 질산(fuming nitric acid) 20mL를 천천히 넣어준 후 90°C로 온도를 올려서 2일 동안 교반 시켜준다. 상온으로 식혀준 후 탄산수소나트륨(NaHCO₃) 수용액을 첨가하여 pH 10까지 염기성화 한다. 다이클로로메테인(Dichloromethane)을 40mL씩 3번 정도 가해 추출하여 흰색의 고체 생성물을 수득한다.

[0085] 실시예 19에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3,6-비스(4-나이트로-1H-1,2,3-트리아졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진(3,6-bis(4-nitro-1H-1,2,3-triazole-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 9.14(s, 2H); T_m = 432.2°C, D_v = 9500.3m/s D_p = 41.1GPa

[0086] 하기 실시예 20 내지 실시예 43는 이온성 치환을 통한 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아줄계 이온성 물질의 제조방법에 대한 구체적인 예를 나타낸 것이다.

실시예 20

[0087] 실시예 20은 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3,5-다이메틸-2-에틸)-피라졸륨 다이브로마이드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis(3,5-dimethyl-2-ethyl)-pyrazolium dibromide)의 제조에 관한 것이다.

[0088] 3,6-비스(3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진 1g(0.0037mol) 및 브로모에탄 1.61g(0.0148mol)의 혼합물을 아세트니트릴 20mL 중에서 4일 동안 환류시킨다. 90°C에서 용매 및 남아 있는 브로모에탄을 제거하고, 수득된 생성물을 에틸 아세테이트(ethyl acetate)로 세척하며, 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제하여 최종 생성물을 수득한다.

[0089] 실시예 20에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3,5-다이메틸-2-에틸)-피라졸륨 다이브로마이드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis(3,5-dimethyl-2-ethyl)-pyrazolium dibromid

e)임을 확인하였다. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Chloroform-d, δ): 6.20 (s, 2H), 2.35 (m, 6H), 1.40 (m, 4H), 0.9(m, 6H).; Tm = 154.7°C, Dv = 4846.9m/s, Dp = 0.9GPa

실시예 21

[0090] 실시예 21은 3-하이드라진-1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-2-메틸-1H)피라졸륨 아이오다이드(3-hydrazine-1,2,4,5-tetrazine-6-(3,5-dimethyl-2-methyl-1H)pyrazolium iodide)의 제조에 관한 것이다.

[0091] 1-(6-(3,5-다이메틸-1H-피라졸-1-일)-1,2,4,5-테트라진-3-일)하이드라진과 용매로 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran)을 1:1 부피비로 반응시킨다. 반응에는 2-necked 플라스크를 사용하며 플라스크 내부는 불활성화 기체인 아르곤 분위기를 유지시킨다. 이후, 수산화나트륨을 혼합물에 이미다졸의 당량 첨가한 뒤 65°C로 가열하여 교반하며, 목표 작용기(R)를 포함하는 브롬화 알칸을 이미다졸의 당량으로 첨가한 후 16시간 반응시킨다. 이후 생성된 물질을 톨루엔(Toluene)으로 추출하여 생성물을 수득한다.

[0092] 실시예 21에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3-하이드라진-1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-2-메틸-1H)피라졸륨 아이오다이드(3-hydrazine-1,2,4,5-tetrazine-6-(3,5-dimethyl-2-methyl-1H)pyrazolium iodide)임을 확인하였다. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, DMSO-d, δ): 5.90 (d, 1H), 4.0 (m, 1H), 2.32 (d, 6H), 2.0 (d, 2H), 1.0 (M, 3H). Tm = 239.0°C, Dv = 6225.3m/s Dp = 14.3GPa

실시예 22

[0093] 실시예 22는 1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-2-메틸-1H)피라졸륨 아이오다이드(1,2,4,5-tetrazine-6-(3,5-dimethyl-2-methyl-1H)pyrazolium iodide)의 제조에 관한 것이다.

[0094] 1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-1H)피라졸 1g 및 아이오도메테인 4g 의 혼합물을 아세트니트릴 20mL 중에서 4일 동안 환류 시킨다. 90°C에서 용매 및 남아 있는 아이오도메테인을 제거하고, 수득된 생성물을 에틸 아세테이트(ethyl acetate)로 세척하며, 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제하여 최종 생성물을 수득한다.

[0095] 실시예 22에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-2-메틸-1H)피라졸륨 아이오다이드(1,2,4,5-tetrazine-6-(3,5-dimethyl-2-methyl-1H)pyrazolium iodide)임을 확인하였다. $^1\text{H NMR}$ (300 MHz, Chloroform-d, δ): 10.17 (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 2.73 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 1.0(m, 3H). Tm = 197.0°C, Dv = 6132.6m/s, Dp = 13.8GPa

실시예 23

[0096] 실시예 23은 1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 아이오다이드(1,2,4,5-tetrazine-3-amine-(1H-3-methyl-5-yl)tetrazolium iodide)의 제조에 관한 것이다.

[0097] 1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1H-5-일)테트라졸 1g 및 아이오도메테인 6g 의 혼합물을 4일 동안 환류 시킨다. 90°C에서 용매 및 남아 있는 아이오도메테인을 제거하고, 수득된 생성물을 에틸 아세테이트(ethyl acetate)로 세척하며, 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제하여 최종 생성물을 수득한다.

[0098] 실시예 23에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 아이오다이드(1,2,4,5-tetrazine-3-amine-(1H-3-methyl-5-yl)tetrazolium iodide)임을 확인하였다. $^1\text{H NMR}$ (300MHz, DMSO-d6, δ): 13.60 (2H, s). 10.22 (1H, s, H), 1.0(m,3H); Tm = 340.4°C, Dv = 7017.8m/s, Dp = 23.1GPa

실시예 24

[0099] 실시예 24는 3,6-다이아민-1,2,4,5-테트라진-N3,N6-다이(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 다이아이오다이드(3,6-diamine-1,2,4,5-tetrazine-N3,N6-di(1H-3-methyl-5-yl)tetrazolium diiodide)의 제조에 관한 것이다.

[0100] 3,6-다이아민-1,2,4,5-테트라진-N3,N6-다이(1H-5-일)테트라졸 1g 및 아이오도메테인 7g의 혼합물을 6일 동안 환류 시킨다. 90°C에서 용매 및 남아 있는 아이오도메테인을 제거하고, 수득된 생성물을 에틸 아세테이트(ethyl acetate)로 세척하며, 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제하여 최종 생성물을

수득한다.

[0101] 실시예 24에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3,6-다이아민-1,2,4,5-테트라진-N3,N6-다이(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 다이아이오다이드(3,6-diamine-1,2,4,5-tetrazine-N3,N6-di(1H-3-methyl-5-yl)tetrazolium diiodide)임을 확인하였다. ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆, δ): 12.5 (s, 2H, NH), 0.9(m, 6H); Tm = 466.2°C, Dv = 7037.9m/s, Dp = 24.2GPa

실시예 25

[0102] 실시예 25는 1,2,4,5-테트라-3,6-다이(1-메틸)피롤륨 다이아이오다이드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-di(1-methyl)pyrrolium diiodide)의 제조에 관한 것이다.

[0103] 1,2,4,5-테트라-3,6-비스-파이롤 1g 및 아이오도메테인 5g 의 혼합물을 4일 동안 환류 시킨다. 90°C에서 용매 및 남아 있는 아이오도메테인을 제거하고, 수득된 생성물을 에틸 아세테이트(ethyl acetate)로 세척하며, 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제하여 최종 생성물을 수득한다.

[0104] 실시예 25에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라-3,6-다이(1-메틸)피롤륨 다이아이오다이드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-di(1-methyl)pyrrolium diiodide)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 6.3 (m, 4H), 5.0 (m, 4H), 2.86(m, 6H); Tm = 197.9°C, Dv = 5408.6m/s, Dp = 9.7GPa

실시예 26

[0105] 실시예 26은 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3-에틸-)이미다졸륨 다이브로마이드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis(3-ethyl-)imidazolium dibromide)의 제조에 관한 것이다.

[0106] 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-이미다졸 2g 및 브로모에테인(bromoethane) 10g의 혼합물을 아세트니트릴 20mL 중에서 4일 동안 환류 시킨다. 90°C에서 용매 및 남아 있는 브로모에테인을 제거하고, 수득된 생성물을 에틸 아세테이트(ethyl acetate)로 세척하며, 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제하여 최종 생성물을 수득한다.

[0107] 실시예 26에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3-에틸-)이미다졸륨 다이브로마이드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis(3-ethyl-)imidazolium dibromide)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.03 (m, 2H), 7.46 (m, 2H), 7.27 (m, 2H), 1.4(m, 4H), 0.9(m, 6H); Tm = 203.6°C, Dv = 5702.7m/s, Dp = 10.4GPa

실시예 27

[0108] 실시예 27은 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3-에틸-1,2,3-)트리아졸륨 다이브로마이드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis-(3-ethyl-1,2,3-)triazolium dibromide)의 제조에 관한 것이다.

[0109] 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(1,2,3-)트리아졸 2g 및 브로모에테인 10g 의 혼합물을 테트라하이드로퓨란 30mL 중에서 4일 동안 환류 시킨다. 90°C에서 용매 및 남아 있는 브로모에테인을 제거하고, 수득된 생성물을 에틸 아세테이트(ethyl acetate)로 세척하며, 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제하여 최종 생성물을 수득한다.

[0110] 실시예 27에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3-에틸-1,2,3-)트리아졸륨 다이브로마이드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis-(3-ethyl-1,2,3-)triazolium dibromide)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.08 (m, 2H), 7.89 (m, 2H), 1.5(m,4H), 0.9(m,6H); Tm = 263.8°C, Dv = 6267.7m/s, Dp = 15.5GPa

실시예 28

[0111] 실시예 28은 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(2-아세틸-2,6-)피리미딘 다이클로라이드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis-(2-acetyl-2,6-)pyrimidine dichloride)의 제조에 관한 것이다.

[0112] 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(2,6-)피리미딘 2g을 테트라하이드로퓨란 30mL에 넣고 교반을 시켜준다. 그 후, 아세틸 클로라이드 6g을 천천히 떨어뜨려준 뒤 70°C로 2일 동안 가열해 준다. 반응물을 농축시킨 뒤, 헥산과 아세토

나이트릴을 이용하여 생성물을 추출한다. 아세트나이트릴 층의 용매를 제거한 뒤, 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제하여 최종 생성물을 수득한다.

- [0113] 실시예 28에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(2-아세틸-2,6-)피리미딘 다이클로라이드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis-(2-acetyl-2,6-)pyrimidine dichloride)임을 확인하였다. ^1H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.84 (m, 4H), 7.34(m, 2H), 2.2(m, 6H); Tm = 110.6°C, Dv = 5703.6m/s, Dp = 12.9GPa

실시예 29

- [0114] 실시예 29는 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3,5-다이메틸-2H-)피라졸륨 다이나이트레이트(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis-(3,5-dimethyl-2H-)pyrazolium dinitrate) 제조에 관한 것이다.

- [0115] 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3,5-다이메틸)피라졸륨 2g 및 질산 6g의 혼합물을 초순수 100mL 중에서 56시간 동안 60°C에서 반응시킨다. 용매 및 남아 있는 질산을 감압 증류를 통해 제거하고, 생성물은 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제한다.

- [0116] 실시예 29에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3,5-다이메틸-2H-)피라졸륨 다이나이트레이트(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis-(3,5-dimethyl-2H-)pyrazolium dinitrate)임을 확인하였다. ^1H NMR (300 MHz, Chloroform-d, δ): 9.5(s,2H), 6.20 (s, 2H), 2.40 (m, 12H); Tm = 274°C, Dv = 7542.5m/s, Dp = 17.3GPa

실시예 30

- [0117] 실시예 30은 1,2,4,5-테트라진-3-(3,5-다이메틸-2H-)피라졸륨 나이트레이트(1,2,4,5-tetrazine-3-(3,5-dimethyl-2H-)pyrazolium nitrate) 제조에 관한 것이다.

- [0118] 1,2,4,5-테트라진-3-(3,5-다이메틸-2H-)피라졸 2g 및 질산 3g의 혼합물을 초순수 100mL 중에서 56시간 동안 60°C에서 반응시킨다. 용매 및 남아 있는 질산을 감압 증류를 통해 제거하고, 생성물은 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제한다.

- [0119] 실시예 30에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3-(3,5-다이메틸-2H-)피라졸륨 나이트레이트(1,2,4,5-tetrazine-3-(3,5-dimethyl-2H-)pyrazolium nitrate)임을 확인하였다. ^1H NMR (300 MHz, Chloroform-d, δ): 10.17 (s, 1H), 9.5(s,1H) 6.19 (s, 1H), 2.73 (s, 3H), 2.38 (s, 3H).; Tm = 274.0°C, Dv = 8253.1m/s, Dp = 23.9GPa

실시예 31

- [0120] 실시예 31은 1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1,4-H-)테트라졸륨 퍼클로레이트(1,2,4,5-tetrazine-3-amine-(1,4-H-)tetrazolium perchlorate) 제조에 관한 것이다.

- [0121] 1,2,4,5-테트라진-3-아민-1H-테트라진 2g 및 과염소산 5g의 혼합물을 초순수 100mL 중에서 56시간 동안 60°C에서 반응시킨다. 용매 및 남아 있는 과염소산을 감압 증류를 통해 제거하고, 생성물은 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제한다.

- [0122] 실시예 31에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1,4-H-)테트라졸륨 퍼클로레이트(1,2,4,5-tetrazine-3-amine-(1,4-H-)tetrazolium perchlorate)임을 확인하였다. ^1H NMR (300MHz, DMSO-d6, δ): 15(1H, m), 13.60 (2H, s). 10.22 (1H, s); Tm = 435.0°C, Dv = 8750.3m/s, Dp = 33.6GPa

실시예 32

- [0123] 실시예 32는 1,2,4,5-테트라진-3,6-다이아민-다이(1,4-H-)테트라졸륨 다이나이트레이트(1,2,4,5-tetrazine-3,6-diamine-di(1,4-H-)tetrazolium dinitrate) 제조에 관한 것이다.

- [0124] 1,2,4,5-테트라진-3,6-다이아민-다이(1H-)테트라졸 2g 및 질산 6g의 혼합물을 초순수 100ml 중에서 56시간 동안 60°C에서 반응시킨다. 용매 및 남아 있는 질산을 감압 증류를 통해 제거하고, 생성물은 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제한다.

[0125] 실시예 32에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3,6-다이아민-다이(1,4-H-)테트라졸륨 다이ना이트레이트(1,2,4,5-tetrazine-3,6-diamine-di(1,4-H-)tetrazolium dinitrate)임을 확인하였다. ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆, δ): 14.8(s,2H), 12.5 (s, 2H, NH); T_m = 444.5°C, D_v = 9800.9m/s, D_p = 33.6GPa

실시예 33

[0126] 실시예 33은 1,2,4,5-테트라진-다이하이드라지늄 다이퍼클로레이트(1,2,4,5-tetrazine-dihydrazinium diperchlorate) 제조에 관한 것이다.

[0127] 1,2,4,5-테트라진 다이하이드라지늄 2g 및 과염소산 10g의 혼합물을 초순수 100ml 중에서 56시간 동안 60°C에서 반응시킨다. 용매 및 남아 있는 질산을 감압 증류를 통해 제거하고, 생성물은 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제한다.

[0128] 실시예 33에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-다이하이드라지늄 다이퍼클로레이트(1,2,4,5-tetrazine-dihydrazinium diperchlorate)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.0 (m,4H), 2.0 (m, 4H).; T_m = 520.1°C, D_v = 8903.7m/s, D_p = 35.6GPa

실시예 34

[0129] 실시예 34는 1,2,4,5-테트라진-3,6-다이(1H-)파이롤륨 다이ना이트레이트(1,2,4,5-tetrazine-3,6-di(1H-)pyrrolium dinitrate) 제조에 관한 것이다.

[0130] 1,2,4,5-테트라진-3,6-다이파이롤 2g 및 질산 6g의 혼합물을 초순수 100ml 중에서 56시간 동안 60°C에서 반응시킨다. 용매 및 남아 있는 질산을 감압 증류를 통해 제거하고, 생성물은 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제한다.

[0131] 실시예 34에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3,6-다이(1H-)파이롤륨 다이ना이트레이트(1,2,4,5-tetrazine-3,6-di(1H-)pyrrolium dinitrate)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.0(m, 2H), 6.3 (m, 4H), 5.0 (m, 4H); T_m = 228.2°C, D_v = 7968.0m/s, D_p = 22.4GPa

실시예 35

[0132] 실시예 35는 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3H-)이미다졸륨 다이퍼클로레이트(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis(3H-)imidazolium diperchlorate) 제조에 관한 것이다.

[0133] 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스이미다졸 2g 및 과염소산 10g의 혼합물을 초순수 100mL 중에서 56시간 동안 60°C에서 반응시킨다. 용매 및 남아 있는 과염소산을 감압 증류를 통해 제거하고, 생성물은 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제한다.

[0134] 실시예 35에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3H-)이미다졸륨 다이퍼클로레이트(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis(3H-)imidazolium diperchlorate)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.03 (m, 2H), 7.46 (m, 4H), 7.27 (m, 2H); T_m = 355.6°C, D_v = 7812.2m/s, D_p = 25.9GPa

실시예 36

[0135] 실시예 36은 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3H-)1,2,3-트리아졸륨 다이ना이트레이트(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis(3H-)1,2,3-triazolium dinitrate) 제조에 관한 것이다.

[0136] 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스1,2,3-트리아졸 2g 및 질산 6g의 혼합물을 초순수 30mL 중에서 56시간 동안 60°C에서 반응시킨다. 용매 및 남아 있는 질산을 감압 증류를 통해 제거하고, 생성물은 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)를 이용해 정제한다.

[0137] 실시예 36에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3H-)1,2,3-트리아졸륨 다이ना이트레이트(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis(3H-)1,2,3-triazolium dinitrate)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.08 (m, 2H), 7.89 (m, 4H); T_m = 237.5°C, D_v = 7329.0m/s, D_p = 25.2GPa

실시예 37

[0138] 실시예 37은 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3,5-다이메틸-2-에틸)-피라졸륨 비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis(3,5-dimethyl-2-ethyl)-pyrazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)의 제조에 관한 것이다.

[0139] 250mL 플라스크에 아르곤 기체로 채운 후 물 20mL을 넣고, 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3,5-다이메틸-2-에틸)-피라졸륨 디브로마이드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis(3,5-dimethyl-2-ethyl)-pyrazolium dibromide) 10mmol와 리튬비스마이드(LiTFSI) 32mmol을 물 비로 1:1.1이 되게 넣어준다. 이후 상온에서 3시간 동안 반응을 시켜준다. 반응 후 아세트니트릴을 이용해 추출하고, 셀라이트 필터(celite)를 통과시킨 후 증발시켜, 생성물인 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3,5-다이메틸-2-에틸)-피라졸륨 비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드를 수득한다.

[0140] 실시예 37에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(3,5-다이메틸-2-에틸)-피라졸륨 비스(트라이플루오로메테인설포닐)이미드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis(3,5-dimethyl-2-ethyl)-pyrazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, Chloroform-d, δ): 6.20 (s, 2H), 2.35 (m, 6H), 1.40 (m, 4H), 0.9(m, 6H).; Tm = 224.3°C, Dv = 6044.0m/s, Dp = 3.7GPa

실시예 38

[0141] 실시예 38은 1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-2-메틸-1H)피라졸륨 다이시아나마이드(1,2,4,5-tetrazine-6-(3,5-dimethyl-2-methyl-1H)pyrazolium dicyanamide)의 제조에 관한 것이다.

[0142] 250mL 플라스크에 아르곤 기체로 채운 후 아세트나이트릴 20mL을 넣고, 1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-2-메틸-1H)피라졸륨 다이아이오다이드(1,2,4,5-tetrazine-6-(3,5-dimethyl-2-methyl-1H)pyrazolium diiodide) 10mmol와 시안화질산은(AgN(CN)₂) 32mmol을 물 비로 1:1.1이 되게 넣어준다. 이후 상온에서 24시간 동안 반응을 시켜준다. 반응 후 메틸클로라이드(methylchloride)를 이용해 추출하고, 셀라이트 필터(celite)를 통과시킨 후 증발시켜, 생성물인 1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-2-메틸-1H)피라졸륨 다이시아나마이드를 수득한다.

[0143] 실시예 38에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-6-(3,5-다이메틸-2-메틸-1H)피라졸륨 다이시아나마이드(1,2,4,5-tetrazine-6-(3,5-dimethyl-2-methyl-1H)pyrazolium dicyanamide)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 5.90 (d, 1H), 4.0 (m, 1H), 2.32 (d, 6H), 2.0 (d, 2H), 1.0 (M, 3H).; Tm = 303.6°C, Dv = 7779.7m/s, Dp = 15.9GPa

실시예 39

[0144] 실시예 39는 1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 나이트라이트(1,2,4,5-tetrazine-3-amine-(1H-3-methyl-5-yl)tetrazolium nitrite)의 제조에 관한 것이다.

[0145] 250mL 플라스크에 아르곤 기체로 채운 후 물 20mL을 넣고 1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 아이오다이드(1,2,4,5-tetrazine-3-amine-(1H-3-methyl-5-yl)tetrazolium iodide) 10mmol와 질산리튬(LiNO₃) 12mmol을 물 비로 1:1.1이 되게 넣어준다. 이후 상온에서 3시간 동안 반응을 시켜준다. 반응 후 아세트니트릴을 이용해 추출하고, 셀라이트 필터(celite)를 통과시킨 후 증발시켜, 생성물인 1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 나이트라이트를 얻는다.

[0146] 실시예 39에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3-아민-(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 나이트라이트(1,2,4,5-tetrazine-3-amine-(1H-3-methyl-5-yl)tetrazolium nitrite)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, Chloroform-d, δ): 10.17 (s, 1H), 6.19 (s, 1H), 2.73 (s, 3H), 2.38 (s, 3H), 1.0(m, 3H). Tm = 355.5°C, Dv = 9136.8m/s, Dp = 31.8GPa

실시예 40

[0147] 실시예 40은 3,6-다이아민-1,2,4,5-테트라진-N₃,N₆-다이(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 다이시아나마이드(3,6-diamine-1,2,4,5-tetrazine-N₃,N₆-di(1H-3-methyl-5-yl)tetrazolium dicyanamide)의 제조에 관한 것이다.

[0148] 250mL 플라스크에 아르곤 기체로 채운 후 물 20mL을 넣고, 3,6-다이아민-1,2,4,5-테트라진-N₃,N₆-다이(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 브로마이드(3,6-diamine-1,2,4,5-tetrazine-N₃,N₆-di(1H-3-methyl-5-yl)tetrazolium

bromide) 10mmol과 시안화리튬(LiCN) 22mmol을 몰 비로 1:1.1이 되게 넣어준다. 이후 상온에서 3시간 동안 반응을 시켜준다. 반응 후 아세트니트릴을 이용해 추출하고, 셀라이트 필터(celite)를 통과시킨 후 증발시켜, 생성물인 3,6-디아민-1,2,4,5-테트라진-N3,N6-다이(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 다이시아나마이드를 얻는다.

[0149] 실시예 40에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 3,6-디아민-1,2,4,5-테트라진-N3,N6-다이(1H-3-메틸-5-일)테트라졸륨 다이시아나마이드(3,6-diamine-1,2,4,5-tetrazine-N3,N6-di(1H-3-methyl-5-yl)tetrazolium dicyanamide)임을 확인하였다. ¹H NMR (300MHz, DMSO-d₆, δ): 13.60 (2H, s), 10.22 (1H, s, H), 1.0(m,3H); T_m = 465.5°C, D_v = 8939.7m/s, D_p = 25.0GPa

실시예 41

[0150] 실시예 41은 1,2,4,5-테트라-3,6-다이(1-메틸)파이롤륨 다이트라이나이트로메테아나이드(1,2,4,5-tetra-3,6-di(1-methyl)pyrrolium dinitromethanide)의 제조에 관한 것이다.

[0151] 250mL 플라스크에 아르곤 기체로 채운 후 물 20mL을 넣고, 1,2,4,5-테트라-3,6-다이(1-메틸)파이롤륨 브로마이드(1,2,4,5-tetra-3,6-di(1-methyl)pyrrolium bromide) 10mmol와 리튬 트리나이트로메타나이드(Li-trinitromethanide; LiTNM; LiCN₃O₆) 11mmol을 몰 비로 1:1.1이 되게 넣어준다. 이후 상온에서 3시간 동안 반응을 시켜준다. 반응 후 아세트니트릴을 이용해 추출하고, 셀라이트 필터(celite)를 통과시킨 후 증발시켜, 생성물로 1,2,4,5-테트라-3,6-다이(1-메틸)파이롤륨 다이트라이나이트로메테아나이드를 얻는다.

[0152] 실시예 41에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라-3,6-다이(1-메틸)파이롤륨 다이트라이나이트로메테아나이드(1,2,4,5-tetra-3,6-di(1-methyl)pyrrolium dinitromethanide)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 6.3 (m, 4H), 5.0 (m, 4H), 2.86(m, 6H); T_m = 223.5°C, D_v = 7330.6m/s, D_p = 17.9GPa

실시예 42

[0153] 실시예 42은 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3-에틸-1,3,4-)트리아졸륨 다이메테인트라이카르보나이트릴(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis-(3-ethyl-1,3,4-)triazolium dimethanetricarbonitrile)의 제조에 관한 것이다.

[0154] 250mL 플라스크에 아르곤 기체로 채운 후 물 20mL을 넣고, 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3-에틸-1,3,4-)트리아졸륨 브로마이드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis-(3-ethyl-1,3,4-)triazolium bromide) 10mmol와 LiC(CN)₃ 11mmol을 몰 비로 1:1.1이 되게 넣어준다. 이후 상온에서 3시간 동안 반응을 시켜준다. 반응 후 아세트니트릴을 이용해 추출하고, 셀라이트 필터(celite)를 통과시킨 후 증발시켜, 생성물로 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3-에틸-1,3,4-)트리아졸륨 다이메테인트라이카르보나이트릴을 얻는다.

[0155] 실시예 42에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스-(3-에틸-1,3,4-)트리아졸륨 다이메테인트라이카르보나이트릴(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis-(3-ethyl-1,3,4-)triazolium dimethanetricarbonitrile)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 8.08 (m, 2H), 7.89 (m, 2H), 1.5(m,4H), 0.9(m,6H); T_m = 394.7°C, D_v = 7377.9m/s, D_p = 11.3GPa

실시예 43

[0156] 실시예 43은 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(2-메틸-)피리디늄 다이나이트라이트(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis(2-methyl-)pyridinium dinitrite)의 제조에 관한 것이다.

[0157] 250mL 플라스크에 아르곤 기체로 채운 후 물 20mL을 넣고, 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(2-메틸-)피리디늄 브로마이드(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis(2-methyl-)pyridinium bromide) 10mmol와 질산리튬(LiNO₃) 11mmol을 몰 비로 1:1.1이 되게 넣어준다. 이후 상온에서 3시간 동안 반응을 시켜준다. 반응 후 아세트니트릴을 이용해 추출하고, 셀라이트 필터(celite)를 통과시킨 후 증발시켜 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(2-메틸-)피리디늄 다이나이트라이트를 얻는다.

[0158] 실시예 43에서 수득된 생성물은 핵자기공명분광(NMR) 분석을 통해 1,2,4,5-테트라진-3,6-비스(2-메틸-)피리디늄 다이나이트라이트(1,2,4,5-tetrazine-3,6-bis(2-methyl-)pyridinium dinitrite)임을 확인하였다. ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d, δ): 9.2 (m, 4H), 8.6 (m, 4H), 0.9(m,6H); T_m = 164.8°C, D_v = 7048.0m/s, D_p = 13.6GPa

- [0159] 상기 실시예들을 통해 제조된 테트라진 기반 아졸계 양이온을 포함하는 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질에 대한 물성 평가를 위해 하기 실험예 1 내지 실험예 4을 통해 물성을 평가하였다.
- [0160] [실험예 1]
- [0161] 상기 실시예들에서 제조된 테트라진 기반 아졸계 양이온을 포함하는 이온성 물질의 열 특성을 알아보기로 열중량 분석(Thermogravimetric analysis)을 실시하였으며, 그 결과는 도 1에 나타내었다. 도 1에 도시된 바와 같이 본 발명의 실시예를 통해 제조된 아졸계 이온성 물질은 200℃ 이상의 열분해 온도(Tdec)를 가지고 있으며, 온도 변화에 따른 질량 변화를 측정된 연소 속도를 계산할 수 있다.
- [0162] [실험예 2]
- [0163] 상기 실시예들에서 제조된 이온성 물질들이 분해할 때 필요한 에너지는 열분해 활성화 에너지(Thermal decomposition activation energy)을 통해 분석한다. 열분해 활성화 에너지는 물질이 분해할 때 필요한 에너지로 열분해 활성화 에너지 분석 실험에서 측정 시료의 이 활성화 에너지를 낮추는 것은 적은 에너지로 발열 반응인 분해를 일어나게 하기 위해서 매우 중요하다. 열분해 활성화 에너지는 키싱거 방정식(Kissinger equation)으로 구할 수 있다. 여기서 키싱거 방정식은 하기 수학적 식 1로 나타낼 수 있으며, 수학적 식 1에서 $\ln(\beta/T_{2max})$ 을 $(1/T_{max})$ 로 미분한 값인 기울기에 값인 기체상수를 곱하면 활성화 에너지를 구할 수 있으며, 이와 같이 계산된 열분해 활성화 에너지는 도 1에 나타낸 바와 같다.
- [0164] [수학적 식 1]
- [0165]
$$d\ln(\beta/T_{2max})/d(1/T_{max})=-E/R$$
- [0166] 상기 수학적 식 1에서 β 는 가열 속도, T_{max} 는 특정온도, E는 활성화에너지, R은 기체상수를 나타낸다.
- [0167] [실험예 3]
- [0168] 실시예의 제조방법에서 합성의 성공여부를 확인하기 위하여 상기 실시예에서 얻어진 이온성 물질의 액체 크로마토그래피 질량분석(LC-mass chromatography)를 통해 질량을 분석하였다.
- [0169] [실험예 4]
- [0170] 실시예의 제조방법에서 합성의 성공여부를 확인하기 위하여 상기 실시예에서 얻어진 이온성 물질을 원소 분석방법으로 핵자기공명분광(NMR) 분석을 진행하였다.
- [0171] 상술된 바와 같이 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질은 양이온과 음이온으로 이루어지는 이온성 물질로, 상기 양이온은 테트라진을 기반으로 1종 또는 2종의 아졸계 양이온이 서로 연결된 형태의 테트라진 기반의 아졸계 양이온을 포함하여 높은 둔감성을 가지는 것을 특징으로 하는 아졸계 이온성 물질이다. 이와 같이 높은 둔감성을 가지는 이온성 물질을 특성을 통해 보관이나 이동시에도 외부의 폭발성을 감소시킬 수 있는 안전한 폭발물을 만들어 낼 수 있다. 또한 테트라진 기반의 아졸계 양이온에서 아졸계 고리의 치환기를 나이트로화하거나, 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질의 음이온을 할로겐 이온을 포함한 다양한 음이온들로 치환을 통해 높은 폭발 속도와 폭발열을 지닐 수 있다.
- [0172] 이처럼 높은 둔감성, 폭발성 등의 특성을 갖는 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질은 폭발물, 추진제 혹은 유사 용도로 활용될 수 있는 상품 등에 적용될 수 있으며, 그 형태는 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질이 다른 고분자들과 함께 사용되어 젤 형태로 응용되는 것이 바람직하다.
- [0173] 또한, 본 발명의 테트라진 기반 추진제용 아졸계 이온성 물질은 폭발물 및 추진제뿐만 아니라 이온성 물질을 포함한 유기 발광 소자 및 트랜지스터 및 캐패시터(Capacitor), 디스플레이소자, 및 센서 등 다양한 분야에 적용될 수 있다.

도면

도면1

