



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

채 정 현 교수 지도

석사학위청구논문

Zn-Br Redox Flow Battery에
이용되는 착제의 합성과 평가

2016

성신여자대학교 대학원

화학과

김 현 주

Zn-Br Redox Flow Battery에
이용되는 착제의 합성과 평가

채 정 현 교수 지도

이 논문을 석사학위논문으로 제출함

2015년 11월

성신여자대학교 대학원

화학과

김 현 주

인 준 서

김현주의 석사학위 논문으로 인준함

2015년 11월

심사위원장.....(서명 또는 인)

심 사 위 원.....(서명 또는 인)

심 사 위 원.....(서명 또는 인)

성신여자대학교 대학원

논문개요

Redox flow battery는 2차 전지로 에너지 저장 장치이다. Redox flow battery 중 Zn-Br redox flow battery는 에너지 밀도가 높아서 대용량화에 유리하여 1970년대부터 연구되어 왔다. Zn-Br battery는 충전 시 Br^- 로부터 발생한 Br_2 가 분리막(membrane)을 통과하여 방전(discharge)이 일어나기 때문에 Br_2 를 잡아줄 수 있는 착제(complexing agent)가 필요하다. 착제로는 quaternary ammonium bromide(QBr)를 사용하고 대표적인 착제는 1-ethyl-1-methylpyrrolidinium bromide(MEPBr)이다.

문헌에서 알려진 착제로는 MEPBr, EPPBr, MEMBr, 2-MEPyBr 등이 있다. 알려진 착제들에 대해서는 용해도 평가, 전도도 테스트, $\text{Q}(\text{Br}_2)_n\text{Br}$ 의 증기압 측정과 단전지 테스트 등이 부분적으로 진행된 예는 보고되었으나 착제의 체계적 평가법은 미비했고 다양한 골격을 가진 착제들의 Br_2 을 complexing하는 능력을 평가한 사례는 드물었다.

본 연구에서는 MEPBr과 알려진 착제를 합성하고 착제 평가법을 수립 후, 착제들을 평가하였다. 알려진 착제들(MEPBr, EPPBr, MEMBr, 2-MEPyBr 등)을 용해도와 점성도 평가, 증기압 측정으로

평가 한 후, 구조에 따른 경향성을 조사하였다. Pyrrolidine계열, morpholine계열, piperazine계열, alkyl amine계열, piperidine계열, QBr1-linker-QBr2, 5-membered aromatic heterocycle계열, 6-membered aromatic heterocycle계열, iminium계열과 같이 다양한 골격을 가진 착제를 합성하고 용해도와 점성도 테스트, 증기압 측정으로 평가하였다. 또한, 착제에 다양한 치환기를 도입(A-6 ~ A-17, B-7 ~ B-9, D-4, D-5, E-3 ~ E-9, F-4, F-5, G-2, G-4, G-6, G-7, H-3)하였다. 이를 통해 착제의 기본 골격과 치환기에 따른 경향성 또한 유추할 수 있었다.

평가는 MEPBr과 비교하여 진행하여 MEPBr과 유사한 양상을 가진 착제들(A-11, A-14, E-3, E-4, E-5, H-1, H-3)을 발굴하였다.

목 차

논문개요

List of Figures

List of Tables

I. 서 론	1
II. 결과 및 고찰	11
1. 알려진 착제의 합성	11
2. 착제의 평가방법 수립	13
3. 새로운 착제의 합성	20
4. 새로운 착제의 평가	22
III. 결 론	29
IV. 실 험	31
1. 실험기기 및 시약	31
2. 실험방법	32
1) 착제의 평가	32
2) 알려진 착제의 합성	35

3) 새로운 착제의 합성	45
Reference	82
Abstract	86
Appendix	89

List of Figures

Figure 1. Image of redox flow battery	· · ·	1
Figure 2. Positive electrode half-cell of Zn-Br RFB; (a) $Q(Br_2)_nBr$ complex	· · ·	4
Figure 3. Complexing agents of Zn-Br RFB	· · ·	6
Figure 4. $[Br_2]$ in water layer of <i>N</i> -alkyl- <i>N</i> -alkyl pyrrolidinium bromide electrolyte	· · ·	8
Figure 5. Measurement of $QBr-Br_2$ complex vapor pressure	· · ·	9
Figure 6. Comparison of solubility; (a) O, (b) X, (c) Δ	· · ·	15
Figure 7. Comparison of fluidity; (a) MEPBr(good), (b) solid complex(bad)	· · ·	16
Figure 8. Apparatus for measuring vapor pressure	· · ·	18
Figure 9. Vapor pressure of known complexing agents	· · ·	19
Figure 10. Vapor pressure of new complexing agents (A)	· · ·	27
Figure 11. Vapor pressure of new complexing agents (E)	· · ·	28
Figure 12. Vapor pressure of new complexing agents (H)	· · ·	28
Figure 13. Vapor pressure measurement with manometer	· · ·	34

Figure 14. Apparatus for vapor pressure measurement	34
Figure 15. ^1H NMR spectrum of MEPBr	89
Figure 16. ^{13}C NMR spectrum of MEPBr	89
Figure 17. ^1H NMR spectrum of A-1	90
Figure 18. ^{13}C NMR spectrum of A-1	90
Figure 19. ^1H NMR spectrum of A-2	91
Figure 20. ^{13}C NMR spectrum of A-2	91
Figure 21. ^1H NMR spectrum of A-3	92
Figure 22. ^{13}C NMR spectrum of A-3	92
Figure 23. ^1H NMR spectrum of A-4	93
Figure 24. ^{13}C NMR spectrum of A-4	93
Figure 25. ^1H NMR spectrum of A-5	94
Figure 26. ^{13}C NMR spectrum of A-5	94
Figure 27. ^1H NMR spectrum of 1-ethylpyrrolidine	95
Figure 28. ^1H NMR spectrum of EPPBr	96
Figure 29. ^{13}C NMR spectrum of EPPBr	96

Figure 30. ^1H NMR spectrum of MEMBr	97
Figure 31. ^{13}C NMR spectrum of MEMBr	97
Figure 32. ^1H NMR spectrum of C-1	98
Figure 33. ^{13}C NMR spectrum of C-1	98
Figure 34. ^1H NMR spectrum of C-2	99
Figure 35. ^{13}C NMR spectrum of C-2	99
Figure 36. ^1H NMR spectrum of C-3	100
Figure 37. ^{13}C NMR spectrum of C-3	100
Figure 38. ^1H NMR spectrum of 2-MEPyBr	101
Figure 39. ^{13}C NMR spectrum of 2-MEPyBr	101
Figure 40. ^1H NMR spectrum of A-6	102
Figure 41. ^1H NMR spectrum of A-7	102
Figure 42. ^1H NMR spectrum of A-8	103
Figure 43. ^1H NMR spectrum of A-9	103
Figure 44. ^1H NMR spectrum of A-10	104
Figure 45. ^1H NMR spectrum of A-11	104

Figure 46. ^1H NMR spectrum of A-12	· · · · ·	105
Figure 47. ^1H NMR spectrum of A-13	· · · · ·	105
Figure 48. ^1H NMR spectrum of A-14-0	· · · · ·	106
Figure 49. ^1H NMR spectrum of A-14	· · · · ·	106
Figure 50. ^1H NMR spectrum of A-15	· · · · ·	107
Figure 51. ^1H NMR spectrum of A-16	· · · · ·	107
Figure 52. ^1H NMR spectrum of A-17	· · · · ·	108
Figure 53. ^1H NMR spectrum of B-1	· · · · ·	109
Figure 54. ^1H NMR spectrum of B-2	· · · · ·	109
Figure 55. ^1H NMR spectrum of B-3	· · · · ·	110
Figure 56. ^1H NMR spectrum of B-4	· · · · ·	110
Figure 57. ^1H NMR spectrum of B-5	· · · · ·	111
Figure 58. ^1H NMR spectrum of B-6	· · · · ·	111
Figure 59. ^1H NMR spectrum of B-7	· · · · ·	112
Figure 60. ^1H NMR spectrum of B-8	· · · · ·	112
Figure 61. ^1H NMR spectrum of B-9	· · · · ·	113

Figure 62. ^1H NMR spectrum of D-1	· · · · ·	114
Figure 63. ^1H NMR spectrum of D-2	· · · · ·	114
Figure 64. ^1H NMR spectrum of D-3	· · · · ·	115
Figure 65. ^1H NMR spectrum of D-4	· · · · ·	115
Figure 66. ^1H NMR spectrum of D-5	· · · · ·	116
Figure 67. ^1H NMR spectrum of D-6	· · · · ·	116
Figure 68. ^1H NMR spectrum of D-7	· · · · ·	117
Figure 69. ^1H NMR spectrum of E-1	· · · · ·	118
Figure 70. ^1H NMR spectrum of E-2	· · · · ·	118
Figure 71. ^1H NMR spectrum of E-3	· · · · ·	119
Figure 72. ^1H NMR spectrum of E-4	· · · · ·	119
Figure 73. ^1H NMR spectrum of E-5	· · · · ·	120
Figure 74. ^1H NMR spectrum of E-6	· · · · ·	120
Figure 75. ^1H NMR spectrum of E-7	· · · · ·	121
Figure 76. ^1H NMR spectrum of E-8	· · · · ·	121
Figure 77. ^1H NMR spectrum of E-9	· · · · ·	122
Figure 78. ^1H NMR spectrum of F-1	· · · · ·	123

Figure 79. ^1H NMR spectrum of F-2	· · · · ·	123
Figure 80. ^1H NMR spectrum of F-3	· · · · ·	124
Figure 81. ^1H NMR spectrum of F-4	· · · · ·	124
Figure 82. ^1H NMR spectrum of F-5	· · · · ·	125
Figure 83. ^1H NMR spectrum of G-1-0	· · · · ·	126
Figure 84. ^1H NMR spectrum of G-1	· · · · ·	126
Figure 85. ^1H NMR spectrum of G-2-0	· · · · ·	127
Figure 86. ^1H NMR spectrum of G-2	· · · · ·	127
Figure 87. ^1H NMR spectrum of G-3-0	· · · · ·	128
Figure 88. ^1H NMR spectrum of G-3	· · · · ·	128
Figure 89. ^1H NMR spectrum of G-4-0	· · · · ·	129
Figure 90. ^1H NMR spectrum of G-4	· · · · ·	129
Figure 91. ^1H NMR spectrum of G-5-0	· · · · ·	130
Figure 92. ^1H NMR spectrum of G-5	· · · · ·	130
Figure 93. ^1H NMR spectrum of G-6	· · · · ·	131
Figure 94. ^1H NMR spectrum of G-7	· · · · ·	131
Figure 95. ^1H NMR spectrum of H-1	· · · · ·	132

Figure 96. ^1H NMR spectrum of H-2	· · · · ·	132
Figure 97. ^1H NMR spectrum of H-3	· · · · ·	133
Figure 98. ^1H NMR spectrum of H-4	· · · · ·	133
Figure 99. ^1H NMR spectrum of I-1	· · · · ·	134
Figure 100. ^1H NMR spectrum of I-2	· · · · ·	134
Figure 101. ^1H NMR spectrum of I-3	· · · · ·	135
Figure 102. ^1H NMR spectrum of J-1-0	· · · · ·	136
Figure 103. ^1H NMR spectrum of J-1	· · · · ·	136

List of Tables

Table 1. Types of redox flow batteries according to redox couples.	2
Table 2. Structure of known complexing agent.	12
Table 3. Concentration of electrolyte in SOC.*	14
Table 4. Solubility and fluidity of known complexing agents.	17
Table 5. Structure of new complexing agents.	21
Table 6. Solubility and fluidity of new complexing agents 1.	24
Table 7. Solubility and fluidity of new complexing agents 2.	25

I. 서 론

Redox flow battery(RFB)는 2차 전지로 에너지 저장 장치이다. ^{1, 2} 전지 내 전해액에는 두 가지 화학물질이 녹아 있으며 그 두 화학종은 산화 환원 반응을 일으켜 전기에너지를 저장하거나 방출한다. Flow battery는 tank, pump, unit cell로 구성된다. 전해액은 두 tank에 채워져 있으며, 펌프를 통해 흘러가 전극(electrode)과 분리막(membrane)을 가진 unit cell을 통과하여 순환한다(Figure 1). Cell voltage는 두 화학 종의 표준환원전위의 차이로 발생되고 그 두 화학종에 따라 다양한 redox flow battery가 존재한다(Table 1). ³

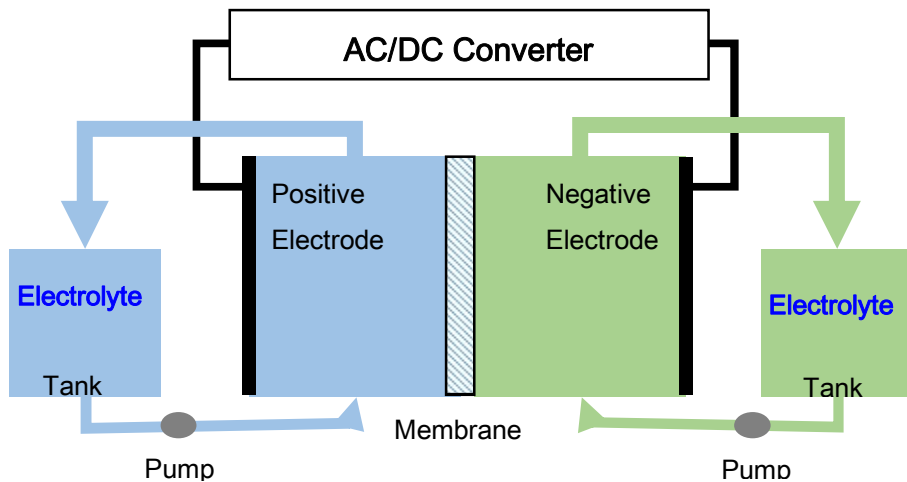


Figure 1. Image of redox flow battery

Table 1. Types of redox flow batteries according to redox couples. ³

Redox couples	Reaction	H^+ / vs. SHE	Voltage	% theoretical efficiency
Fe/O₂	$O_2^{2+} + e^- \rightarrow O_2^{\cdot+}$	$H^+ - - 0.41 V$	1.18	86
	$Fe^{2+} + e^- \rightarrow Fe^{\cdot+}$	$H^+ - - 0.77 V$		
Vanadium Redox battery	$V^{3+} + e^- \rightarrow V^{2+}$	$H^+ - - 0.26 V$	1.26	86
	$VO_2^+ + \frac{1}{2}O_2 + e^- \rightarrow VO_2^{\cdot+} + \frac{1}{2}O_2$	$H^+ - - 0.00 V$		
Br/BrO₂	$BrO_2^{\cdot+} + 2e^- \rightarrow BrO_2$	$H^+ - - 0.18 V$	1.62	86
	$BrO_2^{\cdot+} + 2H_2O + 2e^- \rightarrow BrO_2 + 4H^+$	$H^+ - - 0.49 V$		
Ni/Cl₂	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	$H^+ - - 0.76 V$	2.12	86
	$2Cl^- + 2e^- \rightarrow Cl_2$	$H^+ - - 0.33 V$		
Ni/Bi₂	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	$H^+ - - 0.76 V$	1.85	80
	$2Bi + 2e^- \rightarrow Bi_2$	$H^+ - - 0.09 V$		
Ni/O₂	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	$H^+ - - 0.76 V$	2.26	76
	$2O_2^{\cdot+} + 2e^- \rightarrow 2O_2$	$H^+ - - 0.37 V$		

여러 가지 RFB들 중 Vanadium redox battery는 대표적인 RFB이다. VRB(Vanadium Redox Battery)는 바나듐(Vanadium)의 산화 환원 반응으로 전기에너지를 저장하고 방출한다. VRB는 양극, 음극에 동일한 바나듐 이온을 사용하기 때문에 redox 이온이 분리막을 통과하여 발생하는 cross over가 일어나도 영향을 받지 않는다. 또한, 에너지 효율도 좋다는 장점이 있다(Table 1). 반면, VRB는 다른 RFB에 비해 에너지 밀도가 낮다는 단점이 있다. 에너지 밀도는 화학 종의 농도에 연관된다. 바나듐은 2 M 이상 녹이면 침전이 발생하여 전해액에 더 이상 녹일 수 없어 바나듐의 농도를 증가시키기가 어려워 VRB의 에너지 밀도가 낮다.^{4, 5, 6, 7} 또한, 이미 선진국에서 VRB에 대한 연구가 활발히 진행되어 국내에서 연구개발을 함에 있어서 진입장벽이 높다는 어려움이 있다. 지구상에 바나듐이 중국과 러시아에 가장 많이 매장되어 있어 원자재를 구입하는 데에 중국과 러시아의 철강산업시장에 영향을 받게 된다. 따라서, 원자재의 가격이 안정하지 못해 VRB의 가격 또한 높아질 가능성이 있다.

Zn-Br RFB는 VRB보다 에너지 효율이 떨어지는 단점이 있지만, 원자재의 자원매장량이 풍부하여 가격이 싸고 cell voltage가 높은 편이다. 그리고 Zn-Br RFB의 화학 종들이 높은 용해도를 가지고 있어 에너지 밀도가 높은 편이라 대용량화를 하기 좋아 계속 연구되고 있다.^{8, 9, 10, 11} Zn-Br RFB의 한 가지 단점은 다른 RFB에 비해 self-discharge가 잘

일어난다는 것이다. 충전 시 Br^- 로부터 발생한 Br_2 가 분리막을 통과하여 negative electrode에서 방전된다. Self-discharge를 막기 위해서는 발생한 Br_2 를 잡아줄 수 있는 착제(complexing agent)가 필요하다(Figure 2).^{10, 12, 13}

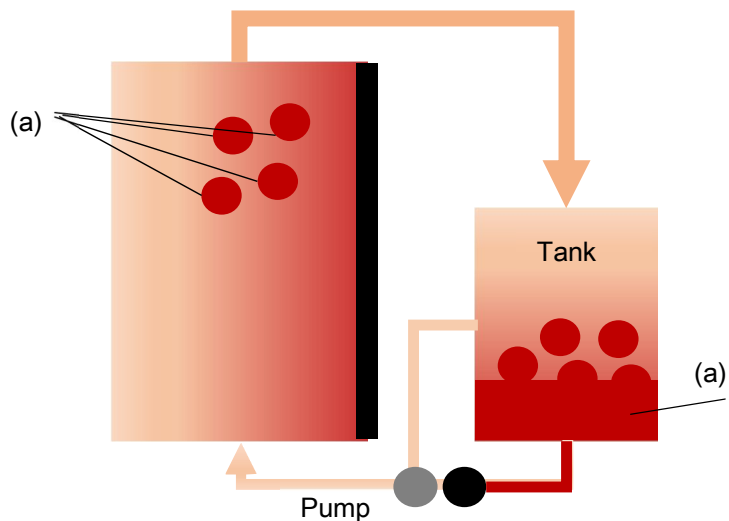
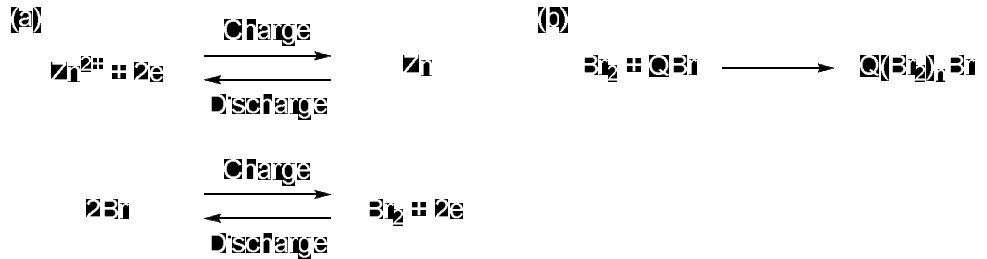


Figure 2. Positive electrode half-cell of Zn-Br RFB; (a) $\text{Q}(\text{Br}_2)_n\text{Br}$ complex

Zn-Br RFB는 Br^- 와 Zn^{2+} 가 산화 환원 반응 하여 충전되어 에너지를 저장하고 Zn와 Br_2 가 산화 환원 반응하면 방전하여 에너지를 내놓는다(Scheme 1 - (a)). 충전 과정에서 Br^- 이 산화하여 유독한 Br_2 기체가 발생한다. Br_2 는 전지의 안정성에 영향을 줄 뿐만 아니라 분리막을 통과하여 self-discharge를 일으킨다.¹⁴ 따라서,

Zn-Br RFB에서는 Br_2 을 잡아줄 수 있는 착제(complexing agent)가 필요하다.

Zn-Br RFB에서 Br_2 을 complexing하는 목적으로 $\text{QBr}(\text{R}_4\text{N}^+\text{Br}^-;$ quaternary ammonium bromide salt)가 사용 된다. QBr은 Br_2 를 complexing 하여 $\text{Q}(\text{Br}_2)_n\text{Br}$ 를 형성하여 Br_2 기체 발생과 Br_2 에 의한 방전을 막아 전지의 안정성에 기여한다(Scheme 1 - (b)).^{10, 12, 13}



Scheme 1. (a) Charge-discharge equation of Zn-Br RFB (b) Complexing reaction of QBr and Br_2

착제로 사용되는 대표적인 QBr은 MEPBr (*N*-ethyl-*N*-methylpyrrolidinium bromide) 이다. ^{10, 12, 13} MEPBr 외에도 MEMBr (*N*-ethyl-*N*-methylmorpholinium bromide), 2-MEPyBr (2-methyl-*N*-ethylpyridinium bromide), EPPBr (*N*-ethyl-*N*-propylpyrrolidinium bromide)은 MEPBr와 용해도가 유사한 착제로 알려져 있다(Figure 3). ^{15, 16, 17, 27}

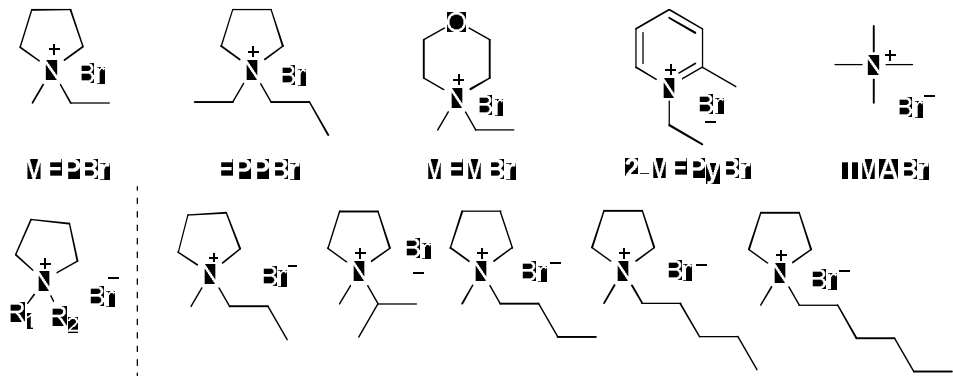


Figure 3. Complexing agents of Zn-Br RFB

Cedzynska K. 는 1995년에 MEPBr과 MEMBr을 이용한 Zn-Br RFB의 전해액 (electrolyte) 연구를 하였다. ²⁷ MEPBr, MEMBr은 둘 다 전해액에 대한 용해도가 좋지만 MEPBr이 MEMBr보다 전지 내의 CE (current efficiency), VE (voltage efficiency), EE (energy efficiency) 모두 좋다. 또한, MEMBr은 상온에서 bromine과 complexing할 때 solid를 형성하여 유동성이 나쁠 것으로 우려되지만 MEPBr은 oil을 형성하여 유동성이 좋다. 이러한 장점 때문에 MEPBr이 Zn-Br RFB 내에서 가장 많이 사용된다. ^{18, 27}

ZBB Technologies Inc. 에서 1997년에 EPPBr에 대해 온도에 따른 전해액에서의 용해도와 전도도를 테스트 하였다. 테스트 결과 MEPBr과 비슷한 양상이 나타났다. ¹⁷

Bromine Compounds Ltd.에서는 2014년에 pyridine을 모체로 갖는 2-MEPyBr과 *N*-alkyl-3-methylpyridinium bromide을 섞어 물리적 양상과 전도도를 확인하였다. ¹⁶ MEPBr-Br₂ complex의 0 °C에서의 물리적 양상은 고체로 보였고 pyridine을 모체로 갖는 QBr과 Br₂ complex는 액체로 나타났다. MEPBr은 전도도가 88 ~ 95 mS/cm이지만 2-MEPyBr과 *N*-alkyl-3-methylpyridinium bromide을 섞은 물질은 전도도가 120 ~ 143 mS/cm로 전도도가 향상하였다.

ICL-IP R&D에서 Lancry E. 와 그의 동료들은 2013년에 MEPBr과 같은 골격을 가지며 alkyl chain이 다른 QBr의 성질을 조사하였다.¹⁵ QBr을 포함한 전해액의 수층에 녹아 있는 Br₂ 농도를 적정 (titration) 방법으로 측정하여 alkyl chain의 길이에 따른 complexing 정도를 조사하였다. 실험 결과, alkyl chain의 길이가 길수록 QBr이 Br₂와 complexing 하는 정도가 더 커진다는 결과를 얻었다(Figure 4).

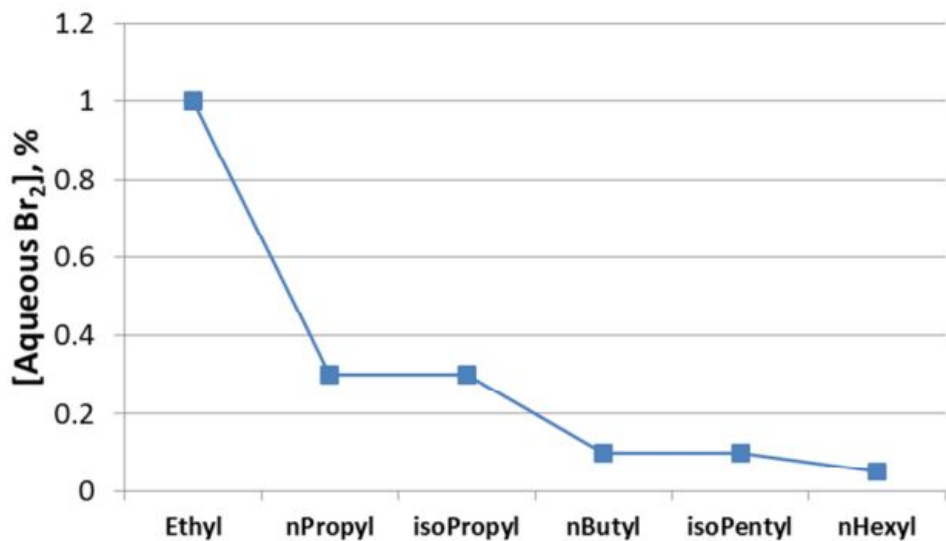


Figure 4. [Br₂] in water layer of *N*-alkyl-*N*-alkyl pyrrolidinium bromide electrolyte¹⁵

Satya N. Bajpal은 1981년에 $QBr-Br_2$ complex의 증기압을 manometer를 이용해 측정하였다.¹⁹ TMABr (Tetramethylammonium bromide), MEMBr, TOMAC (Trioctylmethylammonium chloride)의 Br_2 complex oil층을 취하여 증기압(vapor pressure)을 온도에 따라 0 °C부터 60 °C까지 측정하였다. 측정 결과, MEMBr- Br_2 complex의 증기가 다른 화합물에 비해 덜 발생하였다. TMABr과 TOMAC보다 MEMBr이 착제로써 Br_2 과 complex를 잘 형성한다는 결론을 얻었다.

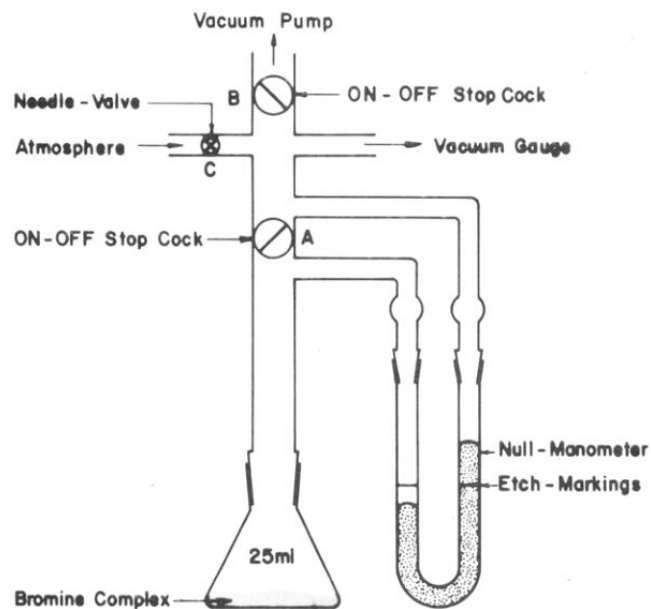


Figure 5. Measurement of $QBr-Br_2$ complex vapor pressure¹⁹

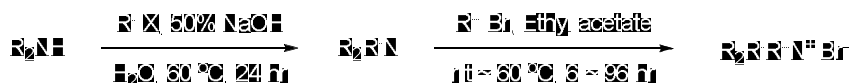
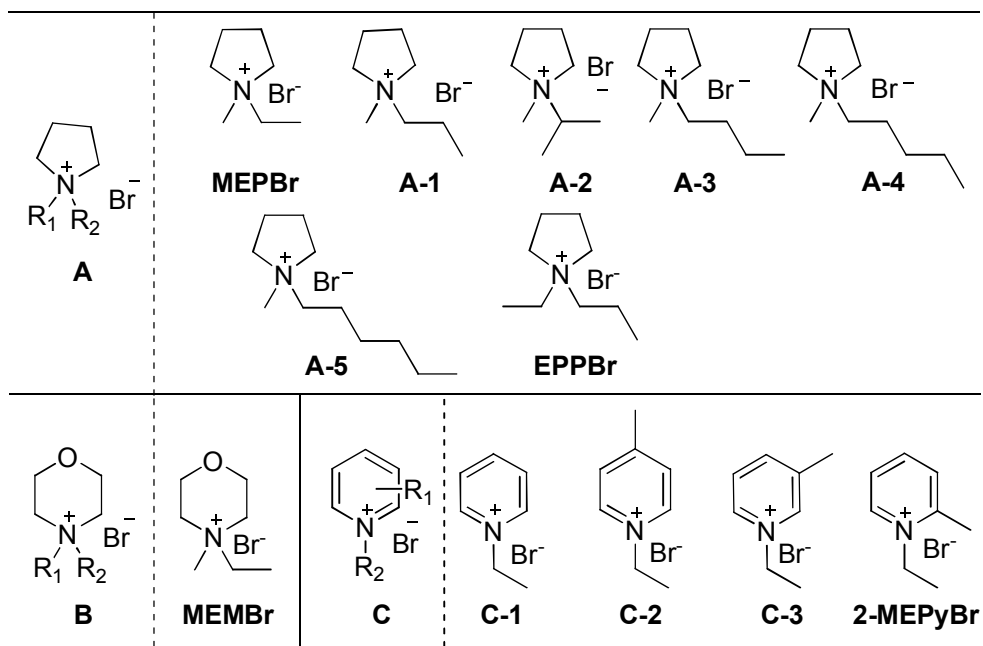
착제에 대해서 위와 같이 연구가 진행되었지만 착제를 합성하고 평가한 예와 다양한 골격에 따른 여러 가지 착제에 대한 연구가 드물었다. 본 연구에서는 알려진 착제를 합성하고 그 착제를 이용해 평가법을 확립하였고 다양한 골격을 갖는 착제를 합성하고 평가하였다.

II. 결과 및 고찰

1. 알려진 착제의 합성

본 연구에서는 기존에 알려진 착제들을 합성하고 평가하는 방법을 수립하였다. 알려진 착제는 MEPBr, MEMBr, EPPBr, Pyridine 계열, Pyrrolidine 계열이 있다(Table 2). 합성은 다음과 같이 하였다(Scheme 2). MEPBr, A-1 ~ A-5, MEMBr, C-1 ~ C-3, 2-MEPyBr은 3차 아민(amine)에 알킬 브로마이드(alkyl bromide)를 반응 시켜 1단계 반응으로 고체 염을 얻었다. 상업적으로 구입 못한 3차 아민은 2차 아민에 알킬 브로마이드를 반응 시켜 만들어 증류하여 사용하였다. 예를 들어, EPPBr은 3차 아민(1-ethylpyrrolidine)을 합성하고 그 3차 아민에 알킬 브로마이드(1-bromopropane)를 반응시켜 2단계 반응으로 합성하였다.

Table 2. Structure of known complexing agent.



Scheme 2. General synthesis of complexing agent

2. 착제의 평가방법 수립

MEPBr과 알려진 QBr들을 합성하고 평가하는 방법을 수립하였다. QBr을 평가하는 방법으로 용해도 테스트, 점성도 테스트, 증기압 측정을 하였다. Flow battery 특성상 침전물이 발생하면 전지 작동에 영향을 주기 때문에 첫 번째로 용해도 테스트를 하였다. 3차 증류수와 Zn-Br RFB의 SOC 0%일 때 전해액에 대한 용해도 테스트를 하였다. 전해액은 table 3과 같이 SOC 0%, 60%, 100%에 따른 Zn-Br RFB 전해액 농도를 추정, 계산하여 이용하였다.

그 다음 점성도 테스트는 SOC 60%에서 진행하였다. Zn-Br RFB는 충전 시 전해액 내의 Br_2 농도가 높아지고 QBr과 반응하여 끈적한 QBr- Br_2 complex oil층이 형성된다. QBr- Br_2 complex의 점도가 높거나 고체 형태를 띠면 전지 내에서 흐를 때 유로를 막을 수 있으며 전극에 달라 붙어 전지가 작동하는데 영향을 줄 수 있다. 그리하여 실시한 점성도 테스트는 MEPBr과 비교하여 관찰하여 기록함으로써 진행하였다.

SOC 60%의 전해액을 만들어 QBr- Br_2 complex oil층을 분리해 증기압 측정을 하였다. manometer를 이용해 온도에 따라 Br_2 의 증기가 얼마나 많이 나오는가를 측정하고 MEPBr을 기준으로 상대 비교하였다.

Table 3. Concentration of electrolyte in SOC.*

SOC	ZnBr ₂	ZnCl ₂	Br ₂	QBr
0%	1.00 M	0.22 M	0.016 M	0.36 M
50%	0.41 M	0.22 M	0.61 M	0.36 M
100%	0.00 M	0.22 M	1.00 M	0.36 M

*작 화합물의 농도는 실제 농도를 의미하지 않고 상대적 농도를 의미함.

1) 용해도 테스트

용해도 테스트는 다음과 같이 진행하였다. ZnBr_2 1.00 M, ZnCl_2 0.24 M 농도의 전해액(SOC 0%)에 QBr 0.36 M 넣었다. 침전 없이 투명하게 녹으면 O표시, 침전물이 발생하면 X표시, 침전물이 발생하지만 HBr을 넣어 녹으면 Δ 표시를 하여 나타내었다. 알려진 착제 중에서는 MEPBr, EPPBr, MEMBr는 용해도가 좋지만, 2-MEPyBr, C-3는 용해도가 나빴다. 그리고 A-1, A-2, A-3는 용해도가 좋으나 A-4, A-5는 용해도가 좋지 않은 것으로 나타났다. 이를 통해 alkyl chain이 길어질수록 용해도가 좋지 않음을 알 수 있었다.

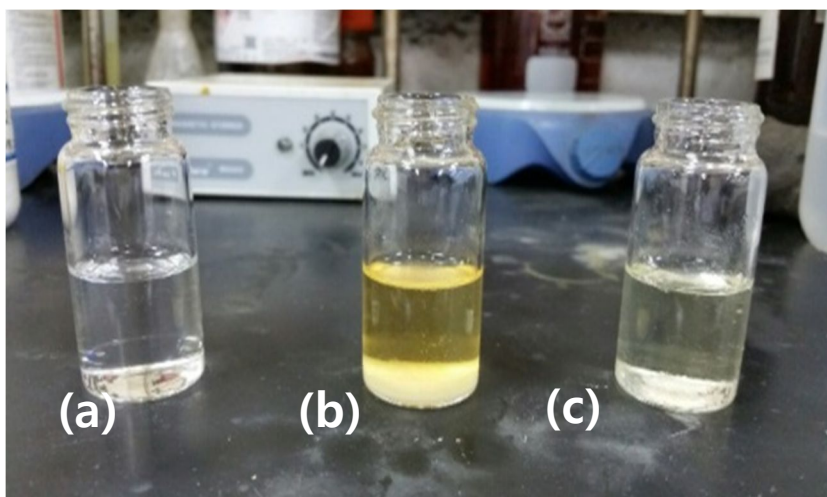


Figure 6. Comparison of solubility; (a) O, (b) X, (c) Δ

2) 점성도 테스트

점성도 테스트는 다음과 같이 진행하였다. ZnBr_2 0.41 M, ZnCl_2 0.24 M, QBr 0.36 M에 Br_2 이 0.61 M(SOC 60%)이 되도록 넣었다. 24 시간 동안 상온에서 교반한 후 점성도를 관찰하였다. 관찰결과, MEPBr, EPPBr, MEMBr은 oil형태로 나타났지만 2-MEPyBr과 C-3는 약간 백백한 고체 형태로 나타났다. C-1과 C-2은 진득한 oil의 형태를 띄었고 A-2, A-3는 MEPBr과 같이 oil 형태로 나타났다. A-4, A-5, A-6는 고체 형태였다. Table 4는 알려진 착체의 용해도와 점성도 테스트 결과를 나타내었다.

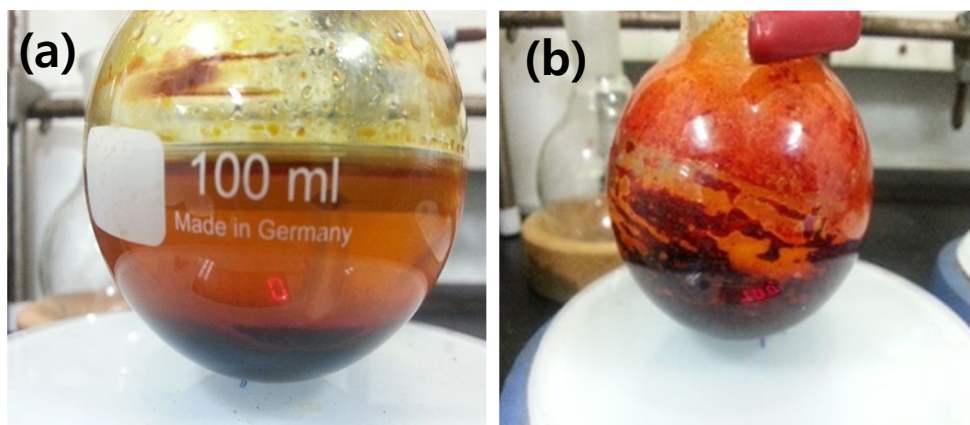
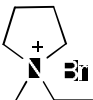
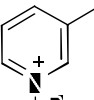
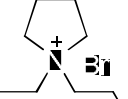
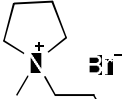
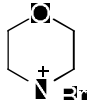
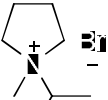
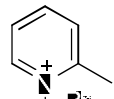
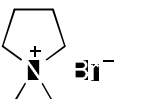

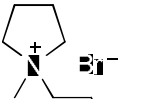




Figure 7. Comparison of fluidity; (a) MEPBr(good), (b) solid complex(bad)

Table 4. Solubility and fluidity of known complexing agents.

Compound	Solubility and fluidity	Compound	Solubility and fluidity
	☉, ☉ ⁻		☒, ☉ ⁻
M-2 Br ⁻		M-8	
	☉, ☉ ⁻		☉, ☉ ⁻
M-3 Br ⁻		M-4	
	☉, ☉ ⁻		☉, ☉ ⁻
M-5 Br ⁻		M-6	
	☒, ☉ ⁻		☉, ☉ ⁻
M-7 Br ⁻		M-8	
	☉, ☉ ⁻		☒, ☉ ⁻
M-9		M-4	
	☉, ☉ ⁻		☒, ☉ ⁻
M-10		M-5	

3) 증기압 측정

ZnBr₂ 0.41 M, ZnCl₂ 0.24 M, QBr 0.36 M, Br₂ 0.61 M 전해액(SOC 60%)를 만들어 24 시간 동안 교반하였다. 원심분리 후 oil층(Q(Br₂)_nBr)를 취하여 manometer를 이용해 온도에 따른 증기압을 측정하였다. Figure 9는 용해도가 좋고 oil층의 유동성이 좋은 착제를 선별하여 증기압을 측정한 결과를 나타내었다. 증기압 측정 결과, 기존 착제인 MEPBr, MEMBr, EPPBr은 증기압 측정결과 유사한 양상을 보였다. A-1은 MEPBr보다 증기가 덜 나왔으며 C-2는 C-1보다 증기가 덜 발생하여 alkyl chain이 길어질수록 Br₂ 증기가 덜 나온다는 결과를 얻을 수 있었다.



Figure 8. Apparatus for measuring vapor pressure

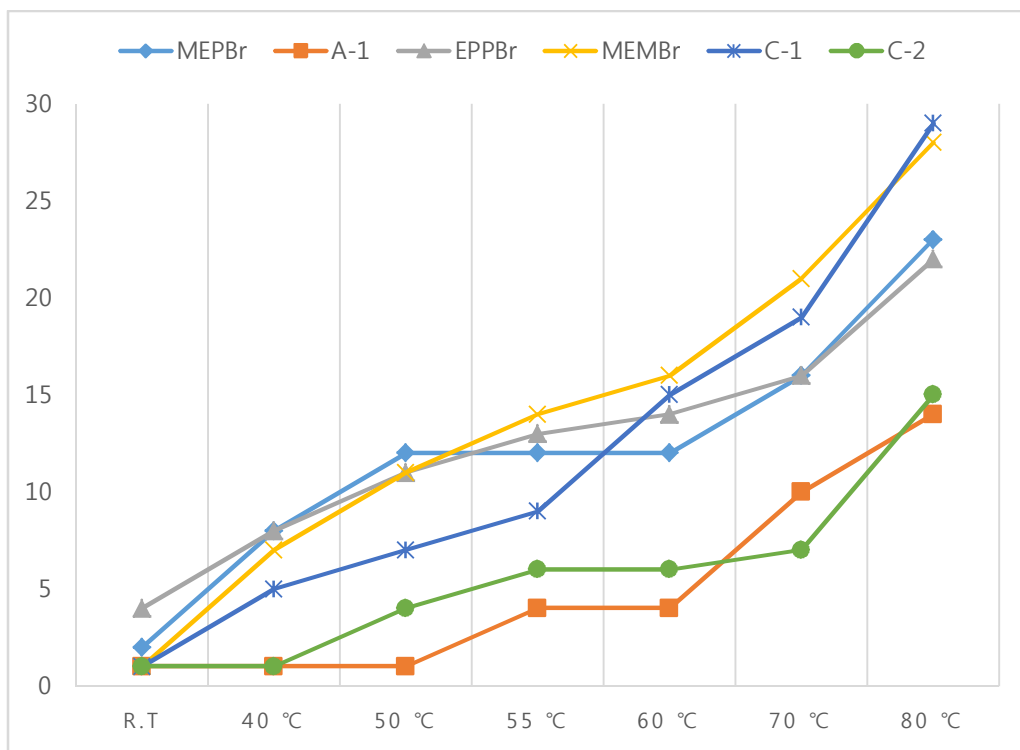


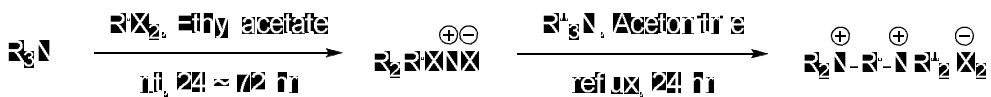
Figure 9. Vapor pressure of known complexing agents

3. 새로운 착제의 합성

위의 평가방법으로 얻은 결과를 바탕으로 새로운 골격을 가진 착제를 모색하여 합성하였다. 새로운 착제의 합성 방법은 Scheme 2와 Scheme 3과 같이 합성하였다. 기존 착제인 MEPBr과 같은 골격을 가진 pyrrolidine계열 (A)은 물론 morpholine계열 (B), piperazine계열 (C), alkyl amine계열 (E), piperidine계열 (F), QBr1-linker-QBr2 (G), 5-membered aromatic heterocycle계열 (H), 6-membered aromatic heterocycle 계열 (I), iminium계열 (J)과 같은 다양한 골격을 가진 착제를 합성하였다(Table 6).

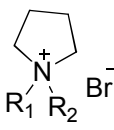
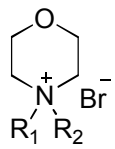
A-6 ~ A-10, A-13, B-1 ~ B-9, D-1 ~ D-7, E-1 ~ E-9, F-1 ~ F-5, H-1 ~ H-4, I-1 ~ I-3은 3차 아민과 알킬 브로마이드와의 1단계 반응으로 합성하였다. A-11, A-12, A-14 ~ A-17, J-1은 EPPBr과 같은 방법으로 2차 아민과 알킬 브로마이드로 3차 아민을 합성한 후, 그 3차 아민과 알킬 브로마이드를 합성시켜 고체 염을 얻었다.

QBr1-linker-QBr2 (G)는 Scheme 3과 같이 2단계 반응으로 합성하였다. 3차 아민과 다이브로모알케인(dibromoalkane)을 반응시켜 고체 염을 얻고 그 고체 염과 3차 아민을 반응시켜 (G)를 얻었다.



Scheme 3. General synthesis of QBr1-linker-QBr2 (G)

Table 5. Structure of new complexing agents.

 <p>A</p>	A-6 ~ A-17	 <p>B</p>	B-1 ~ B-9	Piperazine	D-1 ~ D-7
Alkyl amine	E-1 ~ E-9	Piperidine	F-1 ~ F-5	QBr1-linker-QBr2	G-1 ~ G-7
E		F		G	
5-Membered aromatic heterocycle	H-1 ~ H-4	6-Membered aromatic heterocycle	I-1 ~ I-3	Iminium	J-1
H		I		J	

4. 새로운 착제의 평가

합성한 새로운 착제들을 알려진 착제와 같은 방법으로 평가하였다. 골격에 따른 착제의 성질을 유추하였고 여러 가지 치환기를 도입하여 새로운 유도체 착제를 합성하고 평가하였다. 평가를 통해 MEPBr과 비교하여 양상이 비슷하거나 더 나은 착제를 발굴하였다.

새로운 착제들의 용해도, 점성도 평가 결과를 Table 7과 Table 8에 나타내었다. Pyrrolidine계열 (A) 중에서 A-11와 A-14와 같이 극성치환기를 도입한 화합물은 용해도가 좋았고 QBr-Br₂ complex의 유동성이 좋아 점성도도 좋았다. A-14, A-15, A-16은 alkyl chain이 하나씩 늘어나는 화합물이고 그에 따라 용해도의 차이가 나타났다. A-14, A-15 화합물은 용해도와 점성도 테스트 결과가 좋았지만 A-16 화합물은 HBr 투입 시 전해액에 녹아 용해도가 떨어짐을 알 수 있었고 MEPBr보다 진득한 QBr-Br₂ complex을 형성하여 유동성이 떨어졌다.

Morpholine계열 (B) 중 B-1과 B-2는 HBr 투입 후 전해액에 녹으며 B-3 ~ B-6은 용해도가 나빴다. B-7과 B-9은 용해도가 좋았다. B-1, B-2, B-7, B-9은 QBr-Br₂ complex가 oil로 형성되었지만 MEPBr보다 진득한 oil을 형성하였다. B-3 ~ B-6 화합물들은 QBr-Br₂ complex가 고체로 형성되었다.

Piperazine계열 (D)은 모두 용해도와 점성도 테스트 결과가 좋지 않았다. 치환기를 도입한 D-4, D-5도 용해도가 좋지 않았다.

Alkyl amine계열 (E) 중에서 E-8, E-9 화합물의 용해도는 좋지 않았고 QBr-Br₂ complex가 고체 형태로 나타났다. E-1과 E-2는 HBr 투입 후 전해액에 녹았으나 complex가 고체형태로 나타났다. E-3, E-6, E-7은 용해도가 좋았고 E-3 ~ E-7 모두 QBr-Br₂ complex의 유동성이 좋았다.

Piperidine계열 (F) 중에서 F-1 ~ F-3 화합물은 용해도가 좋았으나 QBr-Br₂ complex가 고체로 나타났다. F-4, F-5도 용해도가 좋았고 QBr-Br₂ complex가 MEPBr보다 진득한 oil이 형성되었다.

QBr1-linker-QBr2 (G)는 모두 용해도가 좋지 않았고 QBr-Br₂ complex가 고체로 나타났다. 치환기를 도입한 G-2, G-4, G-6, G-7를 합성하여 평가하였지만 이 화합물들도 용해도가 좋지 않았다.

5-Membered aromatic heterocycle계열 (H) 중, H-1 ~ H-3은 용해도가 좋았고 H-4는 용해도가 좋지 않았고 QBr-Br₂ complex는 고체로 나타났다. H-1 ~ H-3의 QBr-Br₂ complex는 유동성이 좋았다.

6-Membered aromatic heterocycle계열 (I)은 모두 용해도가

좋았다. I-1가 들어간 전해액(SOC 0%)은 하루 이상 두었을 때 짙은 녹색으로 변하였다. I-1과 I-3은 SOC 60%일 때에 수·유층의 분리가 없어져 액체 상태가 되었다. I-1과 I-3은 수·유층이 사라져 oil층을 분리할 수 없어 증기압측정을 할 수 없었다. I-2는 QBr-Br₂ complex가 유동성이 있는 oil로 나타났다.

Iminium계열 (G)은 용해도는 좋았으나 QBr-Br₂ complex가 고체로 나타났다.

Table 6. Solubility and fluidity of new complexing agents 1.

Compound	Solubility and reactivity	Compound	Solubility and reactivity
M-237	○, 0°	3-1	△, 0°
A-6	○, 0°	3-2	△, 0°
A-7	○, 0°	3-3	⊗, so 0°
A-8	⊗, so 0°	3-4	⊗, so 0°
A-9	○, 0°	3-5	⊗, so 0°
A-10	○, so 0°	3-6	⊗, so 0°
A-11	△, 0°	3-7	○, 0°
A-12	○, 0°	3-8	○, 0°
A-13	⊗, so 0°	0-1	⊗, so 0°
A-14	○, 0°	0-2	⊗, so 0°
A-15	○, 0°	0-3	⊗, so 0°
A-16	△, 0°	0-4	⊗, so 0°
A-17	○, 0°	0-5	⊗, so 0°

Table 7. Solubility and fluidity of new complexing agents 2.

Compound	Solubility and fluidity	Compound	Solubility and fluidity
M-2-E1	○, 0°	H-5	○, 0°
D-3	×, sol°	E-1	×, sol°
D-7	×, sol°	E-2	×, sol°
H-1	△, sol°	E-3	×, sol°
H-2	△, sol°	E-4	×, sol°
H-3	○, 0°	E-5	×, sol°
H-4	△, 0°	E-6	×, sol°
H-5	△, 0°	E-7	×, sol°
H-6	○, 0°	H-1	○, 0°
H-7	○, 0°	H-2	○, 0°
H-8	×, sol°	H-3	○, 0°
H-9	×, sol°	H-4	×, sol°
H-1	○, sol°	I	○, fluid
H-2	○, sol°	J	○, 0°
H-3	○, sol°	K	○, fluid
H-4	○, 0°	L-1	△, sol°

용해도가 좋은 화합물 (A-9, A-11, A-14, A-15, A-16, A-17, E-3, E-4, E-5, E-6, E-7, H-1, H-3)의 증기압을 측정하였다(Figure 10 ~ 12). A-9, A-11 는 MEPBr 보다 Br₂ 증기가 많이 나왔으며, QBr-Br₂ complexing 능력이 떨어진다는 것을 유추 할 수 있었다. A-

14 의 증기압 측정 결과는 MEPBr 과 유사하였으며 A-14 에서 alkyl chain 개수가 늘어난 A-15 ~ A-16 은 Br₂ 증기가 덜 발생하였다(Figure 10).

E-3, E-4, E-5 는 MEPBr 과 비슷한 증기압측정 결과가 나타났다. E-3 ~ E-5 은 골격은 같으나 alkyl chain 이 늘어나는 화합물이다. Alkyl chain 이 가장 긴 E-5 가 Br₂ 증기가 덜 나오는 것을 보아 alkyl chain 의 길이가 길어질수록 QBr-Br₂ complexing 능력이 좋아진다는 것을 유추할 수 있었다(Figure 11). E-6 과 E-7 는 E-3 ~ E-5 과 다른 치환기를 가진 화합물이고 Br₂ 증기가 많이 나왔다.

H-1 와 H-3 은 MEPBr 과 증기압 측정 결과가 비슷하였고 온도가 70 °C 이상 일 때 Br₂ 증기가 더 발생하여 온도가 높을 때 Br₂ 를 complexing 하는 능력이 떨어진다는 사실을 알 수 있었다.

용해도, 점성도 테스트, 증기압 측정 평가에서 결과가 MEPBr 과 유사하거나 더 나은 착제들(A-14, E-3, E-4, E-5, H-1, H-3)을 선별하였다

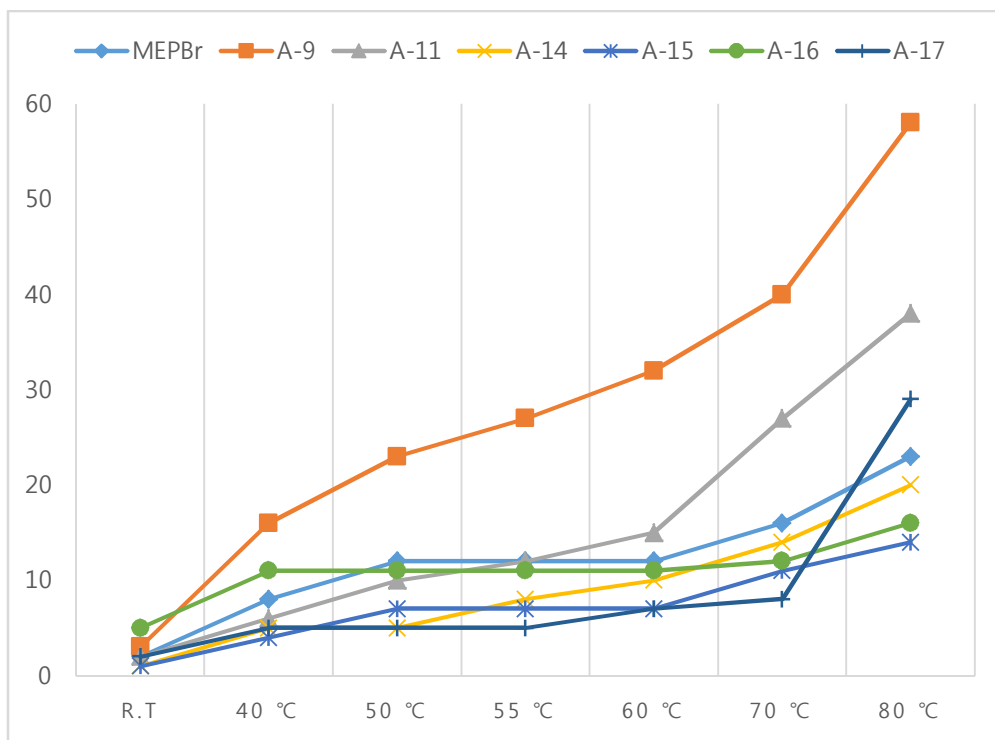


Figure 10. Vapor pressure of new complexing agents (A)

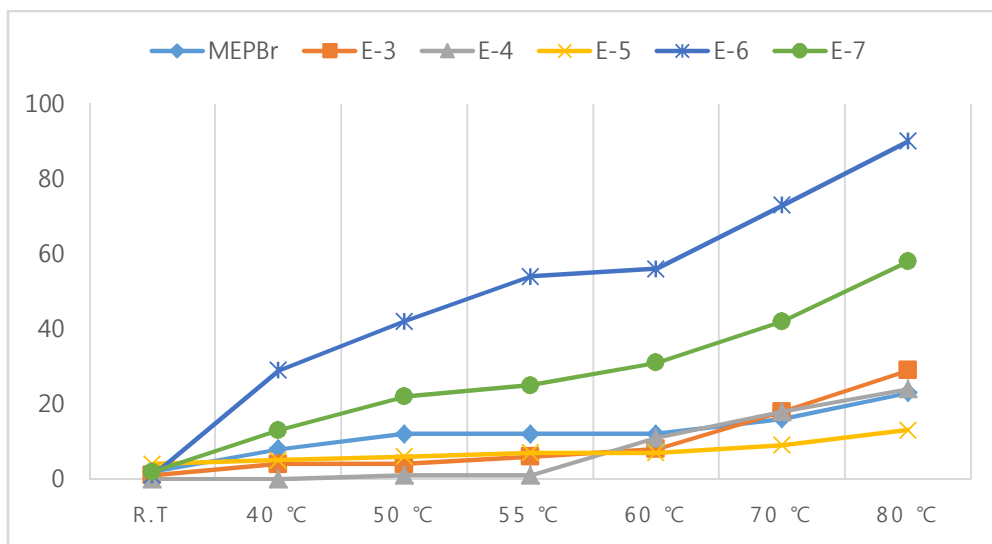


Figure 11. Vapor pressure of new complexing agents (E)

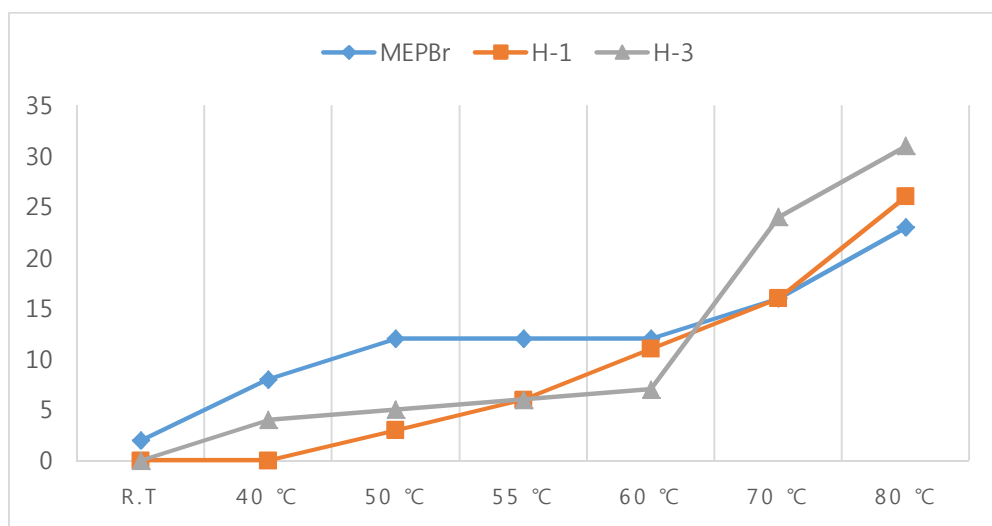


Figure 12. Vapor pressure of new complexing agents (H)

III. 결 론

Redox flow battery(RFB)는 2차 전지로 에너지 저장 장치 이다. Zn-Br RFB는 에너지 밀도가 높아 대용량화하기 좋아 1970년대부터 개발 중이다. Br₂에 의해 방전이 쉽게 일어나기 때문에 Br₂를 잡을 수 있는 착제(complexing agent)가 필요하다. 본 연구에서는 착제가 Br₂을 complexing하는 능력을 평가하는 방법을 수립하였고 착제를 합성하고 평가하였다. 평가 방법으로는 용해도 평가, 점성도 평가, 증기압 측정을 하였다. 알려진 착제의 평가로 alkyl chain의 길이가 길어지면 용해도가 감소하고 Br₂ vapor가 덜 나온다는 것을 알 수 있었다. 다양한 골격을 가진 착제를 합성하고 평가하여 골격과 치환기에 따른 용해도와 점성도의 경향 또한 유추할 수 있었다. Pyrroldine계열 (A) (A-16), morpholine계열 (B) (B-3 ~ B-6), piperazine계열 (D) (D-1 ~ D-7), alkyl amine계열 (E) (E-8, E-9), QBr1-linker-QBr2 (G) (G-1, G-3, G-5)은 용해도가 좋지 않았고 진득한 양상을 띄어 점성도 평가 결과도 좋지 않았다. 용해도 평가를 바탕으로 착제의 단점을 개선하고자 새로운 치환기를 도입한 화합물 B-7, B-9, D-4, D-5, E-3 ~ E-7, F-4, F-5, G-2, G-4, G-6, G-7을 합성하였다. 이를 통해 B-7, B-9, E-3, E-4, E-5, E-6, E-7은 용해도가 향상하였다. 그리고 A-14 ~ A-16, E-3 ~ E-5의 평가

결과로 alkyl chain이 길어질수록 용해도가 떨어지지만 Br₂ vapor가 덜 발생한다는 사실을 알 수 있었다. 용해도, 점성도평가, 증기압 측정을 통해 pyrrolidine계열 (A) (A-11, A-14), alkyl amine계열 (E) (E-3, E-4, E-5, E-6, E-7), 5-membered aromatic heterocycle계열 (H) (H-1, H-3)와 같이 용해도와 유동성이 좋고 Br₂과 complexing 능력이 MEPBr과 유사하거나 더 좋은 착제를 발굴할 수 있었다.

IV. 실험

1. 실험기기 및 시약

1) 실험기기

^1H NMR과 ^{13}C NMR 스펙트럼은 Varian-500 (500 MHz ^1H , 125 MHz ^{13}C) 분광계로부터 얻어졌다. NMR 용매로는 CD_3OD , D_2O , DMSO를 사용하였으며, chemical shift는 표준물질인 tetramethylsilane으로부터 ppm단위로 기록하였으며 데이터는 chemical shift multiplicity (s=singlet, d=doublet, t=triplet, m=multiplet), coupling constant (Hz), integration의 순으로 기록하였다. High Performers Liquid Chromatography(HPLC)는 Hewlett Packard Series 1100모델로, column은 Poroshell 120 HILIC(2.1 x 100 mm, 2.7 μm)을 사용하였다. 질량분석기(MS)는 Electrospray ionization (ESI) 방식의 Agilent Technologies 6130 모델을 사용하여 수행하였다. Thin layer chromatography(TLC)는 Merck사의 silica gel 60 F₂₅₄이 입혀진 glass plate를 사용하였으며, TLC상에 분리된 물질의 확인을 위하여 UV lamp(254nm)를 사용하거나 PMA용액 또는 KMnO_4 용액에 담근 후 가열하여 확인하였다. Flash column chromatography는 Merck 제품의 Silica gel 70-230 mesh을 사용하여 수행하였다. 생성물의 순도는 ^1H , ^{13}C NMR,

MS로 확인하였다. 증기압을 측정할 때에는 Manometer(수은주 기압측정계)를 이용하였다.

2) 시약

반응에 사용된 대부분의 시약은 Aldrich-Sigma, Alfa Aesar, Junsei, TCI 에서 구입하여 정제 없이 사용하였다. Water는 3차 증류수를 사용하였다.

2. 실험방법

1) 착제의 평가

(i) 용해도 테스트

ZnBr₂, ZnCl₂, Br₂가 녹아 있는 농축액에 ZnBr₂ 1.00 M, ZnCl₂ 0.24 M, Br₂ 0.016 M이 되도록 묽힌 후, QBr을 0.36 M 되도록 녹인다(SOC 0%). 녹인 상태를 관찰할 때, 투명하게 녹인 상태를 O 표시, 침전 발생 시 HBr 투입 후 녹은 상태를 △ 표시, HBr를 넣어 주어도 안 녹는 경우를 X 표시하여 나타내었다.

(ii) 점성도 테스트

ZnBr₂과 ZnCl₂ 농축액을 각각 ZnBr₂ 0.41 M, ZnCl₂ 0.24 M이 되도록 묽힌 후, QBr이 0.36 M 녹인다. 이 전해액에 Br₂를 0.61 M

가한다(SOC 60%). 24 시간 동안 교반한 후, 점성도를 관찰하였다.

(iii) Vapor pressure 측정

ZnBr₂과 ZnCl₂ 농축액을 각각 ZnBr₂ 0.41 M, ZnCl₂ 0.24 M이 되도록 묽힌 후, QBr을 0.36 M 녹인다. 이 전해액에 Br₂를 0.61 M 가한다(SOC 60%). 24 시간 동안 교반한 후, 원심분리기로 5000 rpm으로 5분 돌린다. 약 10mL의 QBr-Br₂ complex를 뽑아내어 증기압을 측정한다. QBr-Br₂ complex을 코크를 잠근 상태에서 funnel에 넣는다. 진공펌프를 이용해 진공을 걸고 manometer로 진공상태임을 확인하고, 진공펌프에 연결된 코크를 잠근다. Manometer 눈금의 움직임이 없음을 확인한 후, funnel에 연결된 코크를 풀어 QBr-Br₂ complex를 3-neck 둥근 바닥 플라스크 안으로 조금씩 흘려 넣는다. 둥근 바닥 플라스크에 넣은 후, 10분정도 그대로 두어 상온일 때의 증기압을 측정한다. 맨틀을 이용해 온도를 높이면서 40 °C, 50 °C, 55 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C의 증기압을 측정한다.

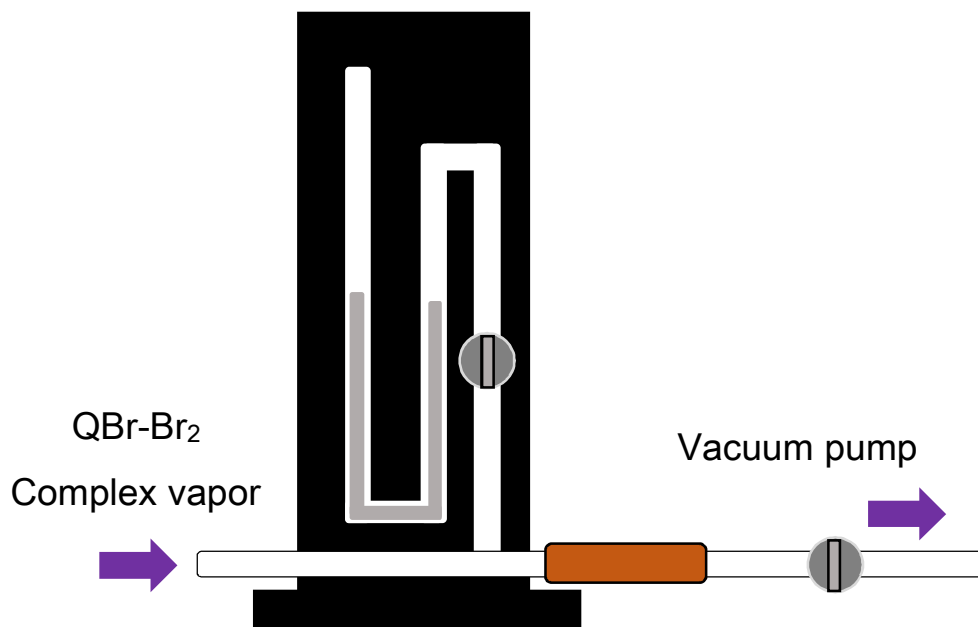


Figure 13. Vapor pressure measurement with manometer



Figure 14. Apparatus for vapor pressure measurement

2) 알려진 착제의 합성

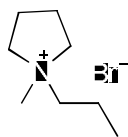
1-Ethyl-1-methylpyrrolidinium bromide (MEPBr)



1-Methylpyrrolidine(8.5 g, 100 mmol)과 ethyl acetate(20 mL)가 들어간 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 bromoethane(9.2 mL, 120 mmol)을 ice bath 안에서 dropwise로 가한다. Bromoethane이 다 들어가면, 상온에서 6 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(17.7 g, 91%)를 얻는다.²⁰

MS (EI) $m/z = 114$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, cd_3od) δ 3.61 - 3.50 (m, 4H), 3.46 (q, $J = 7.3$ Hz, 2H), 3.07 (s, 3H), 2.24 (s, 4H), 1.51 - 1.36 (m, 3H). ^{13}C NMR (125 MHz, dmsO) δ 63.58, 59.01, 47.59, 21.77, 9.58.

1-Methyl-1-propylpyrrolidinium bromide (A-1)

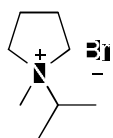


[CAS 608140-09-6]

1-Methylpyrrolidine (21 mL, 200 mmol) 과 ethyl acetate (20 mL) 가 들어간 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 1-bromopropane (27 mL, 300 mmol) 을 가한다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. ethyl acetate 로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator 를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체 (41 g, 98%) 를 얻는다. ²¹

MS (EI) $m/z = 128$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ¹H NMR (500 MHz, dmsO) δ 3.54 - 3.37 (m, 4H), 3.31 - 3.21 (m, 2H), 2.98 (s, 3H), 2.08 (s, 4H), 1.71 (m, 2H), 0.91 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). ¹³C NMR (125 MHz, dmsO) δ 65.07, 64.06, 48.19, 21.76, 17.28, 11.37.

1-Methyl-1-isopropylpyrrolidinium bromide (A-2)



[CAS 1628944-26-2]

1-Methylpyrrolidine (40 mL, 0.39 mol) 과 ethyl acetate (40 mL) 가 들어간 500 mL 둥근 바닥 플라스크에 2-bromopropane (110 mL, 1.17 mol) 을 넣는다. 70 °C 에서 72 시간 동안 교반한다. ethyl acetate 로 3번

이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 미색 고체(44 g, 54%)를 얻는다.²⁰

MS (EI) $m/z = 128$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, cd_3od) δ 3.70 – 3.41 (m, 5H), 2.91 (s, 3H), 2.33 – 2.19 (m, 4H), 1.44 (d, $J = 6.6$ Hz, 6H). ^{13}C NMR (125 MHz, dmsO) δ 66.42, 63.67, 41.82, 21.74, 17.84.

1-Butyl-1-methylpyrrolidinium bromide (A-3)



1-Methylpyrrolidine(21 mL, 200 mmol)과 ethyl acetate(20 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 1-bromobutane(32 mL, 300mmol)을 가한다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(39 g, 88%)를 얻는다.²²

MS (EI) $m/z = 142$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, d_2o) δ 3.52 – 3.28 (m, 4H), 3.31 – 3.10 (m, 2H), 2.91 (s, 3H), 2.08 (s, 4H), 1.80 – 1.57 (m, 2H), 1.36 – 1.12 (m, 2H), 0.82 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (125 MHz, dmsO) δ 64.05, 63.52, 48.15, 25.63, 21.76,

20.02, 14.23.

1-Methyl-1-pentylpyrrolidinium bromide (A-4)



1-Methylpyrrolidine (21 mL, 200 mmol)과 ethyl acetate (20 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 1-bromopentane (37 mL, 300 mmol)을 가한다. 50 °C에서 48 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체 (40 g, 85%)를 얻는다. ²³

MS (EI) $m/z = 156$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ¹H NMR (500 MHz, dmsO) δ 3.56 – 3.36 (m, 4H), 3.32 – 3.25 (m, 2H), 2.98 (s, 3H), 2.08 (s, 4H), 1.76 – 1.64 (m, 2H), 1.40 – 1.21 (m, 4H), 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H). ¹³C NMR (125 MHz, dmsO) δ 64.04, 63.67, 48.14, 28.73, 23.33, 22.36, 21.76, 14.46.

1-Hexyl-1-methylpyrrolidinium bromide (A-5)



1-Methylpyrrolidine (21 mL, 200 mmol)과 ethyl acetate (20 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 1-bromohexane (42 mL, 300 mmol)을 가한다. 70 °C에서 48 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체 (33 g, 66%)를 얻는다.²³

MS (EI) $m/z = 170$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, dmsO) δ 3.41–3.49 (m, 4H), 3.32 – 3.26 (m, 2H), 2.98 (s, 3H), 2.08 (s, 4H), 1.74 – 1.63 (m, 2H), 1.37 – 1.22 (m, 6H), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (125 MHz, dmsO) δ 64.04, 63.67, 48.14, 31.38, 26.26, 23.58, 22.58, 21.75, 14.55.

1-Ethylpyrrolidine



Ice bath 안에서 38% pyrrolidine (49.8 g, 0.7 mol) solution이 담긴 500

mL 3-neck 둥근바닥 플라스크에 50% NaOH(68 g, 0.84 mol) solution과 bromoethane(76.6 g, 0.7 mol)을 dropwise로 동시에 가하면서, 1 시간 30 분 동안 교반한다. 완전히 가한 다음, 혼합물을 60 °C에서 24 시간 동안 교반한다. 식힌 후, 유기층을 분리하고 anhydrous K₂CO₃로 건조시킨다. 증류하여 100 °C 부근에서 투명한 액체인 1-ethylpyrrolidine(56 g, 81%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 100$ (M+1). ¹H NMR (500 MHz, cd₃od) δ 2.64 – 2.44 (m, 6H), 1.93 – 1.73 (m, 4H), 1.14 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

1-Ethyl-1-propylpyrrolidinium bromide (EPPBr)

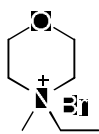


1-Ethylpyrrolidine(11 g, 0.11 mol)과 ethyl acetate(25 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 1-bromopropane(20 mL, 0.22 mol)을 넣는다. 70 °C에서 72 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(14 g, 57%)를 얻는다.²⁴

MS (EI) $m/z = 142$ (M⁺), $m/z = 80$ (M⁻). ¹H NMR (500 MHz, dmso)

δ 3.44 (d, $J = 1.4$ Hz, 4H), 3.28 (dd, $J = 8.3, 6.1$ Hz, 2H), 3.15 (dd, $J = 8.6, 5.8$ Hz, 2H), 2.04 (s, 4H), 1.63 (dd, $J = 14.4, 7.3$ Hz, 2H), 1.21 (dd, $J = 8.9, 5.4$ Hz, 3H), 0.91 (td, $J = 7.2, 2.5$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (125 MHz, dmsO) δ 62.27, 60.21, 54.71, 22.08, 16.75, 11.30, 9.16.

4-Ethyl-4-methylmorphol-4-inium bromide (MEMBr)

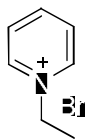


[CAS 65756-41-4]

4-methylmorpholine(25mL, 0.23 mol)과 ethyl acetate(10 mL)가 들어간 250 mL 둥근 바닥 플라스크에 bromoethane(34 mL, 0.46 mol)을 넣는다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(41 g, 85%)를 얻는다. ²⁵

MS (EI) $m/z = 130$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, dmsO) δ 4.01 - 3.83 (m, 4H), 3.60 - 3.45 (m, 2H), 3.39 (t, $J = 4.5$ Hz, 4H), 3.09 (s, 3H), 1.25 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). ^{13}C NMR (125 MHz, dmsO) δ 60.51, 59.98, 59.11, 46.05, 7.60.

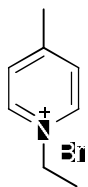
1-Ethylpyridinium bromide (C-1)



[CAS 1906-79-2]

Pyridine(40 mL, 0.49 mol)과 ethyl acetate(20mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 bromoethane(72mL, 0.98 mol)을 가한다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(61 g, 66%)를 얻는다.¹⁶ MS (EI) $m/z = 108$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ¹H NMR (500 MHz, cd_3od) δ 9.06 (d, $J = 5.8$ Hz, 2H), 8.62 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.14 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H), 4.72 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 1.68 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). ¹³C NMR (125 MHz, dmsO) δ 146.09, 145.25, 128.76, 57.02, 17.05.

1-Ethyl-4-methylpyridinium bromide (C-2)



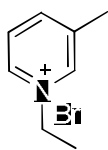
[CAS 32353-49-4]

4-methylpyridine(25 mL, 258 mmol)과 ethyl acetate(15 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 bromoethane(30 mL, 387 mol)을 가한다. 상온에서 96 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후,

진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(46 g, 88%)를 얻는다. ²⁶

MS (EI) $m/z = 122$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ¹H NMR (500 MHz, cd_3od) δ 8.84 (d, $J = 6.5$ Hz, 2H), 7.95 (d, $J = 6.1$ Hz, 2H), 4.63 (q, $J = 7.4$ Hz, 2H), 2.69 (s, 3H), 1.64 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H). ¹³C NMR (125 MHz, dmsO) δ 159.29, 144.23, 129.01, 56.03, 22.05, 17.06.

1-Ethyl-3-methylpyridinium bromide (C-3)



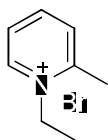
[CAS 54778-76-6]

3-methylpyridine(25 mL, 258 mmol)과 ethyl acetate(15 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 bromoethane(30 mL, 387 mmol)을 가한다. 상온에서 96 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(38 g, 73%)를 얻는다. ¹⁶

MS (EI) $m/z = 122$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ¹H NMR (500 MHz, d_2o) δ 8.59 (s, 1H), 8.53 (s, 1H), 8.23 (d, $J = 7.9$ Hz, 1H), 7.80 (s, 1H), 4.56 - 4.43 (m, 2H), 2.42 (s, 3H), 1.56 - 1.40 (m, 3H). ¹³C NMR (125 MHz, dmsO) δ 146.34, 144.79, 142.44, 139.35, 128.04, 56.78,

18.56, 17.04.

1-Ethyl-2-methylpyridinium bromide (2-MEPyBr)



[CAS 32353-50-7]

2-methylpyridine(100 mL, 1.01 mol)과 ethyl acetate(50 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 bromoethane(150 mL, 2.02 mol)을 넣는다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체 (43 g, 21%)를 얻는다. ¹⁶

MS (EI) $m/z = 122$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ¹H NMR (500 MHz, cd_3od) δ 8.93 (d, $J = 4.4$ Hz, 1H), 8.45 (t, $J = 7.8$ Hz, 1H), 8.01 (d, $J = 8.0$ Hz, 1H), 7.94 (t, $J = 6.9$ Hz, 1H), 4.67 (m, 2H), 2.91 (s, 3H), 1.61 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H). ¹³C NMR (125 MHz, dmsO) δ 155.71, 145.70, 130.55, 126.43, 53.50, 20.16, 15.71.

3) 새로운 착제의 합성

(i) A계열 화합물

A-6

Pyrrolidine계열 화합물(300 mmol)과 ethyl acetate(50 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(360 mmol)을 가한다. 상온에서 48 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(77%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 144$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_2O) δ 3.84 - 3.71 (m, 2H), 3.47 (ddd, $J = 12.8, 4.8, 2.4$ Hz, 6H), 3.29 (s, 3H), 2.98 (s, 3H), 2.10 (s, 4H).

A-7

Pyrrolidine계열 화합물(160 mmol)과 ethyl acetate(12 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(200 mmol)을 ice bath 안에서 dropwise로 가한다. Alkyl bromide가 다 들어가면, 상온에서 6 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 연분홍색 고체(74%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 130$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_2O) δ 4.50 (s, 2H), 3.56 (s, 3H), 3.51 - 3.21 (m, 4H), 2.96 (s, 3H), 2.08 (s,

4H).

A-8

Pyrrolidine계열 화합물(390 mmol)과 ethyl acetate(70 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(480 mmol)을 ice bath 안에서 dropwise로 가한다. Alkyl bromide가 다 들어가면, 50 °C에서 72 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 노란색 고체(85%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 158$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_2O) δ 3.98 – 3.75 (m, 2H), 3.67 – 3.32 (m, 8H), 2.99 (s, 3H), 2.11 (s, 4H), 1.10 (td, $J = 7.1, 2.5$ Hz, 3H).

A-9

Pyrrolidine계열 화합물(300 mmol)과 ethyl acetate(30 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(450 mmol)을 가한다. 상온에서 6 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(85%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 130$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 5.28 (s, 1H), 3.84 (s, 2H), 3.52 (s, 6H), 3.48 – 3.40 (m, 2H), 3.05

(s, 3H), 2.08 (s, 4H).

A-10

Alkyl bromide(100 mmol) 과 ethyl acetate(50 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 pyrrolidine계열 화합물(150 mmol)을 가한다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Diethyl ether로 씻고 acetonitrile로 재결정한다. 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 미색 고체(84%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 158$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_2O) δ 3.52 (t, $J = 7.6$ Hz, 2H), 3.47 - 3.35 (m, 4H), 2.92 (s, 3H), 2.79 (s, 1H), 2.72 (t, $J = 7.3$ Hz, 2H), 2.10 (s, 4H).

A-11

Pyrrolidine계열 화합물(267 mmol)과 ethyl acetate(30 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(400 mmol)을 가한다. 40 °C에서 72 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(90%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 144$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 5.31 (s, 1H), 3.79 (s, 2H), 3.63 - 3.44 (m, 4H), 3.43 - 3.33 (m,

4H), 2.04 (s, 4H), 1.24 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H).

A-12

Pyrrrolidine계열 화합물(84 mmol)과 ethyl acetate(20 mL)가 들어간 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(126 mmol)을 가한다. Alkyl bromide가 다 들어가면, 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(47%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 128$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, dmsO) δ 3.49 - 3.38 (m, 4H), 3.28 (dq, $J = 10.4, 3.6$ Hz, 4H), 2.04 (d, $J = 1.5$ Hz, 4H), 1.21 (td, $J = 7.2, 1.7$ Hz, 6H).

A-13

Aqueous NaOH(8 g, 200 mmol) solution과 dibromoalkane(280 mmol) 혼합물에 pyrrolidine계열 화합물(190 mmol)을 dropwise로 가한다. 30 분 동안 reflux한다. 반응이 끝난 후 식히고 aqueous NaOH solution로 씻는다. 유기층을 CH_2Cl_2 로 취하고 diethyl ether를 넣어 침전을 만들고 그 침전을 거른다. 용매를 evaporator로 날린 후, 미색 고체(78%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 126$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, cd_3od)

δ 3.58 (t, $J = 7.1$ Hz, 8H), 2.23 (s, 8H).

A-14-0

Ice bath 안에서 pyrrolidine계열 화합물(140 mmol) solution이 담긴 500 mL 3-neck 둥근바닥 플라스크에 50% NaOH(8.8 g, 220 mmol) solution과 alkyl bromide(0.17 mol)을 dropwise로 동시에 가하면서, 1 시간 30 분 동안 교반한다. 완전히 가한 다음, 혼합물을 60 °C에서 24 시간 동안 교반한다. 식힌 후, 유기층을 분리하고 anhydrous K_2CO_3 로 dry한다. 감압 증류하여 65 °C 부근에서 무색 액체인 **A-14-0**(36%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 130$ (M+1). 1H NMR (400 MHz, DMSO) δ 3.40 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 3.23 (s, 3H), 2.54 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 2.46 - 2.39 (m, 4H), 1.71 - 1.61 (m, 4H).

A-14

A-14-0 (100 mmol)과 ethyl acetate(50 mL)가 들어간 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(150 mmol)을 가한다. 40 °C에서 48 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(74%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 158$ (M⁺), $m/z = 80$ (M⁻). 1H NMR (500 MHz, d_2O) δ 3.73 (s, 3H), 3.51 - 3.40 (m, 6H), 3.33 - 3.27 (m, 4H), 2.05 (s, 4H),

1.21 (t, $J = 6.5$ Hz, 3H).

A-15

A-14-0 (100 mmol)과 ethyl acetate(10 mL)가 들어간 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(300 mmol)을 가한다. 상온에서 48 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(36%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 172$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.70 (s, 2H), 3.60 – 3.41 (m, 6H), 3.30 (s, 3H), 3.26 – 3.18 (m, 2H), 2.04 (s, 4H), 1.66 (tt, $J = 15.0, 7.4$ Hz, 2H), 0.89 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

A-16

A-14-0 (100 mmol) 과 ethyl acetate(50 mL)가 들어간 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(300 mmol)을 가한다. 40 °C에서 48 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(56%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 186$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $d_2\text{O}$) δ 3.73 (s, 2H), 3.53 – 3.37 (m, 6H), 3.28 (s, 3H), 3.25 – 3.14 (m, 2H), 2.05 (s, 4H), 1.59 (tt, $J = 8.0, 4.9$ Hz, 2H), 1.25 (ddd, $J = 14.8, 7.4,$

2.5 Hz, 2H), 0.82 (td, $J = 7.4, 2.5$ Hz, 3H).

A-17

A-14-0 (270 mmol)과 ethyl acetate(30 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(405 mmol)을 가한다. 40 °C에서 24 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(57%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 188$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_2O) δ 3.73 (d, $J = 4.0$ Hz, 4H), 3.52 (dd, $J = 11.5, 6.4$ Hz, 8H), 3.27 (s, 6H), 2.07 (s, 4H).

(ii) B 계열 화합물

B-1

Morpholine계열 화합물(300 mmol)과 ethyl acetate(10 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(400mmol)을 넣는다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(15%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 144$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.97 - 3.86 (m, 4H), 3.44 - 3.36 (m, 6H), 3.12 (s, 3H), 1.66-1.74 (m, 2H), 0.92 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

B-2

Morpholine계열 화합물(300 mmol)과 ethyl acetate(10 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(400 mmol)을 넣는다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(8%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 158$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.92 (s, 4H), 3.49 - 3.36 (m, 6H), 3.12 (s, 3H), 1.73 - 1.60 (m, 2H), 1.40 - 1.25 (m, 2H), 0.95 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

B-3

Morpholine계열 화합물(400mmol)과 ethyl acetate(20 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(500mmol)을 넣는다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(16%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 172$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.91 (s, 4H), 3.42 (t, $J = 8.1$ Hz, 6H), 3.12 (s, 3H), 1.76 - 1.62 (m, 2H), 1.41 - 1.23 (m, 4H), 0.90 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H).

B-4

Morpholine계열 화합물(100 mmol)과 ethyl acetate(20 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(150 mmol)을 넣는다. 50 °C에서 48 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(1%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 186$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_2O) δ 3.92 (s, 4H), 3.53 - 3.27 (m, 6H), 3.06 (s, 3H), 1.78 - 1.53 (m, 2H), 1.34 - 1.08 (m, 6H), 0.76 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H).

B-5

Morpholine계열 화합물(200 mmol)과 ethyl acetate(20 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(200 mmol)을 넣는다. 40 °C에서 48 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(5%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 158$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.91 (s, 4H), 3.39 (dd, $J = 5.6, 3.5$ Hz, 4H), 3.29 (ddd, $J = 13.6, 9.0, 3.5$ Hz, 2H), 3.11 (s, 2H), 1.67 (s, 2H), 1.31 (s, 3H), 0.88 (t, $J = 6.9$ Hz, 3H).

B-6

Morpholine계열 화합물(300mmol)과 ethyl acetate(10 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(400 mmol)을 넣는다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(2%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 144$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, $d_2\text{O}$) δ 3.91 (s, 4H), 3.39 (ddd, $J = 17.1, 11.7, 5.8$ Hz, 8H), 1.32 – 1.05 (m, 6H).

B-7

Morpholine계열 화합물(120 mmol)과 ethyl acetate(30 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(180 mmol)를 넣는다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 연분홍색 고체(14%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 160$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.91 (s, 4H), 3.78 (d, $J = 3.8$ Hz, 2H), 3.73 - 3.68 (m, 2H), 3.54 - 3.39 (m, 4H), 3.29 (s, 3H), 3.19 (s, 3H).

B-8

Morpholine계열 화합물(300 mmol)과 ethyl acetate(30 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 2-bromoethylmethyl ether(360 mmol)을 넣는다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 연분홍색 고체(1%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 174$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.91 (s, 4H), 3.76 - 3.65 (m, 4H), 3.64 - 3.55 (m, 2H), 3.41 - 3.50 (m, 4H), 3.29 (s, 3H), 1.20 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H).

B-9

Morpholine계열 화합물(300 mmol)과 ethyl acetate(30 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(450 mmol)을 넣는다. 40 °C에서 48 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(82%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 146$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, dmsO) δ 5.32 (d, $J = 3.2$ Hz, 1H), 3.90 (d, $J = 24.6$ Hz, 6H), 3.75 - 3.38 (m, 6H), 3.22 (s, 3H).

(iii) D계열 화합물

D-1

Piperazine계열 화합물(100 mmol)과 ethyl acetate(10 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 ice bath 안에서 alkyl bromide(300 mmol)을 dropwise로 가한다. 상온에서 24 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(94%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 143$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.50 - 3.32 (m, 6H), 2.99 (s, 3H), 2.77 - 2.56 (m, 4H), 2.27 (s, 3H), 1.24 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

D-2

Piperazine계열 화합물(400 mmol)과 ethyl acetate(35 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(800 mmol)을 가한다. 40 °C에서 24 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(58%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 157$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_2o) δ 3.45 - 3.12 (m, 6H), 2.98 (s, 3H), 2.73 (d, $J = 22.0$ Hz, 4H), 2.25 (s, 3H), 1.76 - 1.53 (m, 2H), 0.86 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

D-3

Piperazine계열 화합물(400 mmol)과 ethyl acetate(35 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(800 mmol)을 가한다. 48 시간 동안 reflux한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(15%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 157$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_2o) δ 3.35 (t, $J = 27.7$ Hz, 4H), 2.82 (s, 5H), 2.72 - 2.54 (m, 3H), 2.25 (s, 3H), 1.28 (d, $J = 6.5$ Hz, 6H).

D-4

Piperazine계열 화합물(150 mmol)과 ethyl acetate(10 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(180 mmol)을 가한다. 상온에서 48 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(13%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 173$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.77 (d, $J = 4.1$ Hz, 2H), 3.63 (d, $J = 4.6$ Hz, 2H), 3.44 (s, 4H), 3.30 (s, 3H), 3.10 (d, $J = 2.8$ Hz, 3H), 2.76 - 2.59 (m, 4H), 2.26 (s, 3H).

D-5

Piperazine계열 화합물(100 mmol)과 ethyl acetate(10 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(100 mmol)을 가한다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(40%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 159$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_2O) δ 3.96 (s, 2H), 3.57 - 3.34 (m, 6H), 3.10 (s, 3H), 2.75 (s, 4H), 2.25 (s, 3H).

D-6

Piperazine계열 화합물(300 mmol)와 ethyl acetate(120 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 ice bath 안에서 alkyl bromide(600 mol)을 dropwise로 가한다. 상온에서 3 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(53%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 141$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.31 - 3.11 (m, 8H), 3.08 - 2.89 (m, 6H), 1.22 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

D-7

Piperazine계열 화합물(300 mmol)와 ethyl acetate(25 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 icebath 안에서 alkyl bromide(800 mmol)을 dropwise로 가한다. 상온에서 3 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(57%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 155$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_2O) δ 3.27 (s, 6H), 3.07 (s, 8H), 1.78 - 1.53 (m, 2H), 0.84 (td, $J = 7.3, 3.1$ Hz, 3H).

(iv) E계열 화합물

E-1

Alkyl amine계열 화합물(207 mmol)과 ethyl acetate(15 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(310 mmol)을 가한다. 상온에서 96 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(95%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 116$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, cd_3od)
 δ 3.37 (q, $J = 7.3$ Hz, 6H), 2.98 (s, 3H), 1.40 - 1.29 (m, 9H).

E-2

Alkyl amine계열 화합물(400 mmol)과 ethyl acetate(30 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(620 mmol)을 가한다. 상온에서 96 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(29%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 130$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmso)
 δ 3.20 (q, $J = 7.3$ Hz, 8H), 1.28 - 1.05 (m, 12H).

E-3

Alkyl amine계열 화합물(150 mmol)과 ethyl acetate(10 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(160 mmol)를 가한다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(94%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 118$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.75 (d, $J = 2.5$ Hz, 2H), 3.55 (dd, $J = 9.3, 6.2$ Hz, 2H), 3.34 (s, 3H), 3.11 (s, 9H).

E-4

Alkyl amine계열 화합물(200 mmol)과 ethyl acetate(60 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(240 mmol)를 가한다. 상온에서 48 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(49%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 132$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.72 (s, 2H), 3.55 - 3.45 (m, 2H), 3.37 (qd, $J = 7.2, 1.7$ Hz, 2H), 3.29 (d, $J = 0.5$ Hz, 3H), 3.01 (s, 6H), 1.23 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H).

E-5

Alkyl amine계열 화합물(500 mmol)과 ethyl acetate(70 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide (750 mmol)을 가한다. 40 °C에서 72 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(18%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 160$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.69 (s, 2H), 3.49 - 3.37 (m, 3H), 3.29 (dd, $J = 8.2, 6.1$ Hz, 8H), 1.17 (t, $J = 7.0$ Hz, 9H).

E-6

Alkyl amine계열 화합물(230 mmol)이 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(180 mmol)을 가한다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(73%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 104$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 5.28 (dd, $J = 5.8, 3.7$ Hz, 1H), 3.83 (s, 2H), 3.54 - 3.39 (m, 2H), 3.13 (s, 9H).

E-7

Alkyl amine계열 화합물(200 mmol)과 ethyl acetate(20 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(100 mmol)을 가한다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(19%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 146$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_2O) δ 3.86 (s, 2H), 3.35 - 3.18 (m, 8H), 1.16 (t, $J = 6.4$ Hz, 9H).

E-8

5-membered aromatic heterocycle계열 화합물(110 mmol)을 acetonitrile(20 mL)에 녹인 후, alkyl amine계열 화합물(110 mmol)과 섞어 3 시간 동안 reflux 한다. Tertiary alkyl ammonium bromide(100 mmol)과 acetonitrile(100 mL)을 둥근 바닥 플라스크에 넣고 5-membered aromatic heterocycle계열 화합물과 *N,N*-diisopropylethyl amine 혼합물을 가한다. 72 시간 동안 reflux 한다. 침전물을 거르고 acetonitrile로 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 미색 고체(11%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 154$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO)

δ 9.60 (s, 1H), 8.03 (s, 2H), 4.86 (t, $J = 6.4$ Hz, 2H), 4.06 (t, $J = 6.5$ Hz, 2H), 3.21 (s, 9H).

E-9

6-membered aromatic heterocycle계열 화합물(35 mmol)을 acetone(10 mL)에 녹인 후, alkyl amine계열 화합물(107 mmol)을 ice bath 안에서 가한다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. 용매를 evaporator로 날린 후, acetonitrile: Et₂O (1 : 10) 로 씻는다. 분홍색 고체를 acetonitrile로 녹인 후, 50% aqueous NaOH solution을 이용하여 씻고 유기층을 추출한다. Evaporator로 용매를 날린 후, 연분홍색 고체(28%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 151$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ¹H NMR (500 MHz, cd₃od)

δ 8.82 – 8.61 (m, 1H), 7.98 (td, $J = 7.7, 0.8$ Hz, 1H), 7.75 (d, $J = 7.7$ Hz, 1H), 7.56 (dd, $J = 4.0, 3.0$ Hz, 1H), 4.69 (s, 2H), 2.92 (s, 9H).

(v) F계열 화합물

F-1

Piperidine계열 화합물(300 mmol)과 ethyl acetate(10 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(400 mmol)을 가한다. 50 °C에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(77%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 128$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_2O) δ 3.28 (qd, $J = 7.3, 2.2$ Hz, 2H), 3.19 (t, $J = 5.8$ Hz, 4H), 2.87 (s, 3H), 1.75 (d, $J = 1.8$ Hz, 4H), 1.63 - 1.46 (m, 2H), 1.21 (ddd, $J = 9.2, 5.2, 1.9$ Hz, 3H).

F-2

Piperidine계열 화합물(109 mmol)이 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(330 mmol)을 가한다. 50 °C에서 48 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(19%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 156$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, cd_3od) δ 3.41-3.45 (m, 2H), 3.39 - 3.34 (m, 4H), 3.29 - 3.22 (m, 2H), 1.90 (s, 4H), 1.78 - 1.66 (m, 4H), 1.34 - 1.27 (m, 3H), 1.04 (t, $J =$

7.3 Hz, 3H).

F-3

Piperidine계열 화합물(365 mmol)과 ethyl acetate(30 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(555 mmol)을 가한다. 50 °C에서 48 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(50%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 142$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, cd_3od)
 δ 3.41 (q, $J = 7.3$ Hz, 4H), 3.38 - 3.33 (m, 4H), 1.90 (s, 4H), 1.72 (m, 2H), 1.36 - 1.23 (m, 6H).

F-4

Piperidine계열 화합물(100 mmol)과 ethyl acetate(10 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(120 mmol)을 가한다. 상온에서 48 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(59%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 158$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO)
 δ 3.76 (d, $J = 3.9$ Hz, 2H), 3.67 - 3.51 (m, 2H), 3.45 - 3.33 (m, 4H), 3.30 (s, 3H), 3.06 (d, $J = 2.9$ Hz, 3H), 1.92 - 1.66 (m, 4H), 1.65

- 1.42 (m, 2H).

F-5

Piperidine계열 화합물(100 mmol)과 ethyl acetate(10 mL)가 들어있는 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(100 mmol)을 가한다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(52%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 144$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_2O) δ 3.94 (s, 2H), 3.41 (dd, $J = 5.9, 4.4$ Hz, 2H), 3.30 (dtd, $J = 18.1, 12.3, 5.7$ Hz, 4H), 3.02 (s, 3H), 1.78 (s, 4H), 1.63 - 1.45 (m, 2H).

(vi) G계열 화합물

G-1-0

Pyrrolidine계열 화합물(100 mmol)과 ethyl acetate(20 mL)가 들어간 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 dibromoalkane(90 mmol)을 ice bath 안에서 dropwise로 가한다. Dibromoalkane이 다 들어가면, 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(81%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 235$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.57 (t, $J = 6.6$ Hz, 2H), 3.50 – 3.36 (m, 4H), 3.31 – 3.27 (m, 2H), 2.98 (s, 3H), 2.07 (s, 4H), 1.89 – 1.80 (m, 2H), 1.78 – 1.67 (m, 2H), 1.41 (dt, $J = 14.9, 7.6$ Hz, 2H).

G-1

G-1-0(80 mmol)을 acetonitrile(200 mL)에 녹인 둥근 바닥 플라스크에 5-membered aromatic heterocycle계열 화합물(90 mmol)을 가한다. 24 시간 동안 reflux한다. 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 날려 유기물을 얻는다. 그 유기물을 acetonitrile과 ethyl acetate로 씻고 건조시켜 흰색 고체(83%)를 얻는다.

$^1\text{H NMR}$ (500 MHz, d_2o) δ 8.65 (s, 1H), 7.58 – 7.23 (m, 2H), 4.66

(s, 2H), 4.14 (dd, $J = 9.2, 5.0$ Hz, 2H), 3.81 (s, 2H), 3.42 (d, $J = 6.6$ Hz, 3H), 3.27 – 3.08 (m, 2H), 2.95 (s, 3H), 2.32 – 1.91 (m, 4H), 1.83 (ddd, $J = 31.1, 25.1, 15.5$ Hz, 4H), 1.31 (s, 2H).

G-2-0

Pyrrolidine계열 화합물(20 mmol)과 ethyl acetate(6 mL)가 들어간 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 dibromoalkane(24 mmol)을 가한다. 상온에서 24 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(25%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 237$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, dmsO) δ 3.88 (s, 2H), 3.85 – 3.64 (m, 2H), 3.63 – 3.56 (m, 2H), 3.55 (d, $J = 35.2$ Hz, 6H), 3.04 (s, 3H), 2.08 (s, 4H).

G-2

G-2-0(3 mmol)과 methanol(3 mL)가 들어간 test tube에 5-membered aromatic heterocycle계열 화합물(5 mmol)을 가한다. 48 시간 동안 reflux 한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(63%)를 얻는다.

^1H NMR (500 MHz, d_2o) δ 7.61 – 7.36 (m, 1H), 7.36 – 7.29 (m, 1H), 7.04 – 6.85 (m, 1H), 4.31 (dd, $J = 9.5, 4.0$ Hz, 3H), 3.95 – 3.72 (m, 6H), 3.59 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 3.48 – 3.37 (m, 4H), 2.95 (dd, $J = 37.1, 3.6$ Hz, 3H), 2.05 (d, $J = 2.2$ Hz, 4H).

G-3-0

Alkyl amine계열 화합물(250 mmol)과 ethyl acetate(20 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 dibromoalkane(400 mmol)을 ice bath 안에서 dropwise로 가한다. Dibromoalkane이 다 들어가면, 상온에서 24 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(58%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 209$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, d_2o) δ 3.26 (dd, $J = 10.4, 6.6$ Hz, 2H), 3.02 (d, $J = 7.9$ Hz, 11H), 1.89 – 1.68 (m, 4H), 1.35 (dt, $J = 15.0, 7.6$ Hz, 2H).

G-3

G-3-0(3 mmol)과 acetonitrile(3 mL)가 들어간 test tube에 5-membered aromatic heterocycle계열 화합물(3 mmol)을 가한다. 24 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(98%)를 얻는다.

^1H NMR (500 MHz, d_2o) δ 7.52 (s, 1H), 7.00 (s, 1H), 6.89 (s, 1H), 3.60 (s, 3H), 3.24 (m, 4H), 3.02 (s, 9H), 1.78 (m, 4H), 1.34 (m, 2H).

G-4-0

Alkyl amine계열 화합물(20 mmol)과 ethyl acetate(12 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 dibromoalkane(24 mmol)을 가한다. 상온에서 24 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(75%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 201$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, dmsO) δ 3.88 (s, 2H), 3.82 - 3.75 (m, 2H), 3.69 - 3.53 (m, 4H), 3.17 - 3.05 (m, 9H).

G-4

G-4-0(3 mmol)과 methanol(1 mL)가 들어간 test tube에 5-membered aromatic heterocycle계열 화합물(3 mmol)을 가한다. 48 시간 동안 reflux 한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(92%)를 얻는다.

^1H NMR (500 MHz, d_2o) δ 7.52 (s, 1H), 7.31 (s, 1H), 6.93 (d, $J = 52.9$ Hz, 1H), 4.27 (dd, $J = 25.8, 4.3$ Hz, 3H), 3.81 (d, $J = 51.6$ Hz,

4H), 3.62 – 3.36 (m, 4H), 3.06 (s, 9H).

G-5-0

Pyrrolidine계열 화합물(100 mmol)과 ethyl acetate(20 mL)가 들어간 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 dibromoalkane(90 mmol)을 ice bath 안에서 dropwise로 가한다. Dibromoalkane이 다 들어가면, 상온에서 24 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(70%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 221$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 3.59 (t, $J = 6.1$ Hz, 2H), 3.47 (m, $J = 34.6, 11.3, 4.6$ Hz, 4H), 3.37 (m, $J = 8.5, 7.2$ Hz, 2H), 3.00 (s, 3H), 2.09 (s, 4H), 1.85 (m, $J = 8.8, 5.3$ Hz, 4H).

G-5

G-5-0(100 mmol)과 ethyl acetate(20 mL)가 들어간 100 mL 둥근 바닥 플라스크에 pyrrolidine계열 화합물(120 mmol)을 ice bath 안에서 dropwise로 가한다. Pyrrolidine계열 화합물이 다 들어가면, 상온에서 6 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(91%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 113$ ($M^+/2$), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO)

δ 3.51 (dd, $J = 20.0, 14.0$ Hz, 12H), 3.01 (s, 6H), 2.09 (s, 8H), 1.76 (s, 4H).

G-6

G-2-0(5 mmol)과 methanol(6 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 pyrrolidine계열 화합물(15 mmol)을 가한다. 24 시간 동안 reflux한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(75%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 121$ ($M^+/2$), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO)
 δ 3.87 (s, 4H), 3.60 (dd, $J = 5.6, 3.6$ Hz, 4H), 3.57 - 3.41 (m, 8H), 3.04 (s, 6H), 2.09 (s, 8H).

G-7

G-4-0(10 mmol)과 methanol(6 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl amine계열 화합물(12 mmol)을 가한다. 상온에서 96 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(42%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 95$ ($M^+/2$), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO)
 δ 3.86 (s, 4H), 3.55 (d, $J = 4.6$ Hz, 4H), 3.10 (s, 18H).

(vii) H계열 화합물

H-1

5-Membered aromatic cycle계열 화합물(300 mmol)과 ethyl acetate(10 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(400 mmol)을 가한다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(98%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 111$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 9.15 (d, $J = 7.8$ Hz, 1H), 7.89 - 7.60 (m, 2H), 4.17 - 4.22 (m, 2H), 3.85 (d, $J = 1.0$ Hz, 3H), 1.41 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

H-2

5-Membered aromatic cycle계열 화합물(300 mmol)과 ethyl acetate(30 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(400 mmol)을 가한다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 무색 액체(97%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 125$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 9.22 (d, $J = 32.9$ Hz, 1H), 7.78 (dd, $J = 31.7, 12.2$ Hz, 2H), 4.15

(dd, $J = 13.3, 6.8$ Hz, 2H), 3.87 (s, 3H), 1.92 – 1.71 (m, 2H), 0.86 (s, 3H).

H-3

5-Membered aromatic cycle계열 화합물(300 mmol)과 ethyl acetate(30 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(450 mmol)을 가한다. 상온에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(68%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 141$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, dmso) δ 9.09 (s, 1H), 7.71 (d, $J = 15.4$ Hz, 2H), 4.41 – 4.31 (m, 2H), 3.87 (s, 3H), 3.76 – 3.56 (m, 2H), 3.27 (s, 3H).

H-4

5-Membered aromatic cycle계열 화합물(500 mmol)과 ethyl acetate(50 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(750 mmol)을 가한다. 40 °C에서 72 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻은 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 연분홍색 고체(8%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 128$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, dms o)
 δ 10.14 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 4.45 (qd, $J = 7.2, 1.6$ Hz, 2H), 2.55 (s,
3H), 1.46 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

(viii) I계열 화합물

I-1

6-Membered aromatic cycle계열 화합물(313 mmol)과 acetonitrile(100 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(480 mmol)을 가한다. 35 °C에서 reflux condenser를 꽂아 96 시간 동안 교반한다. 흰색 고체를 거르고 얻은 후, diethyl ether로 3번 이상 씻는다. 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(23%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 109(M^+)$, $m/z = 80 (M^-)$. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 9.54 (s, 2H), 9.28 (s, 2H), 4.70 (m, 2H), 1.58 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

I-2

6-Membered aromatic cycle계열 화합물(300 mmol)과 acetonitrile(20 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide (330 mmol)을 가한다. 35 °C에서 96 시간 동안 교반한다. Diethyl ether로 씻은 후 흰색고체를 거른다. 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색 고체(81%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 109 (M^+)$, $m/z = 80 (M^-)$. $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 9.93 (d, $J = 5.7$ Hz, 1H), 9.71 - 9.55 (m, 1H), 8.78 - 8.68 (m,

1H), 8.60 (dd, $J = 3.9, 2.5$ Hz, 1H), 4.84 (qd, $J = 7.3, 2.4$ Hz, 2H), 1.59 (td, $J = 7.3, 0.9$ Hz, 3H).

I-3

6-Membered aromatic cycle계열 화합물(187 mmol)과 acetonitrile(20 mL)이 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(362 mmol)을 가한다. 35 °C에서 72 시간 동안 교반한다. Diethyl ether로 씻고 미색 고체를 거른 후, 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 미색 고체(34%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 109$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, dmso) δ 9.90 (s, 1H), 9.60 - 9.37 (m, 2H), 8.30 (t, $J = 5.5$ Hz, 1H), 4.73 - 4.52 (m, 2H), 1.56 (t, $J = 7.3$ Hz, 3H).

(ix) J계열 화합물

J-1-0

Imine계열 화합물(400 mmol)과 acetonitrile (120 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(400 mmol)을 ice bath 안에서 dropwise로 가한다. Alkyl bromide가 다 들어가면, 상온에서 24 시간 동안 교반한다. Ethyl acetate로 3번 이상 씻으면서 진공상태에서 evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 무색 액체(19%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 144$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-) $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, dmsO) δ 7.78 (d, $J = 5.5$ Hz, 1H), 3.19 (s, 2H), 2.87 (t, $J = 9.8$ Hz, 12H), 1.08 (dd, $J = 7.4, 6.7$ Hz, 3H).

J-1

J-1-0을 50% NaOH aqueous solution으로 씻고 diethyl ether로 유기층을 취한다. Evaporator로 용매를 건조시킨 후, 무색 액체를 얻는다. 무색 액체(70 mmol)와 acetonitrile(30 mL)가 들어간 둥근 바닥 플라스크에 alkyl bromide(140 mmol)을 ice bath 안에서 dropwise로 가한다. Alkyl bromide가 다 들어가면, 상온에서 72 시간 동안 교반한다. 고체를 acetonitrile로 녹인 후, 50% NaOH aqueous solution을 1:1로 가한다. Acetonitrile 층을 취한 후, diethyl ether를 가하여 재결정한다. 흰색 고체를 거른 후, evaporator를 이용해 용매를 건조시켜 흰색

고체 (52%)를 얻는다.

MS (EI) $m/z = 172$ (M^+), $m/z = 80$ (M^-). ^1H NMR (500 MHz, dms_o)

δ 3.27 – 3.12 (m, 4H), 2.87 (d, $J = 16.1$ Hz, 12H), 1.08 (t, $J = 7.1$

Hz, 6H).

Reference

1. Shigematsu T., *Redox flow batteries for energy storage. SEI Technical Review*, **2011**, *73*, 4–13.
2. Ponce de León C.; Frías–Ferrer A.; González–García J.; Szánto DA.; Walsh FC., *Redox flow cells for energy conversions. Journal of Power Sources*, **2006**, *160*, 716–32.
3. Leung P.; Li X.; Ponce de León C.; Leonard Berlouis, C. T.; Low J.; Frank C. W., *RSC Adv.*, **2012**, *2*, 10125–10156
4. Skyllas–Kazacos M.; Menictas C.; Kazacos M., *J. Electrochem. Soc.*, **1996**, *143*, L86–88
5. Rahman F.; Skyllas–Kazacos M., *J. Power Sources*, **1998**, *72*, 105–110.
6. Skyllas–Kazacos M.; Peng C.; Cheng M., *Electrochem. Solid–State Lett.*, **1999**, *2*, 121–122
7. Rahman F.; Skyllas–Kazacos M., *J. Power Sources*, **2009**, *189*, 1212–1219.
8. Skyllas–Kazacos M.; Chakrabarti M. H.; Hajimolana S. A.; Mjalli F. S.; Saleem M., *J. Electrochem. Soc.*, **2011**, *158*, R55–

79.

9. Pavlov D.; Papazov G.; Gerganska M., *Battery Energy Storage Systems, the United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization, Regional Office for Science and Technology for Europe, Technical Report*, no. 7, 1991
10. Butler P. C.; Eidler P. A.; Grimes P. G.; Klassen S. E.; Miles R. C., *Handbook of Batteries*, ed. D. Linden and T. B. Reddy, 3rd edn, McGraw–Hill, 2002, 39.
11. Lim H. S.; Lackner A. M.; Knechtli R. C., *J. Electrochem. Soc.*, **1977**, *124*, 1154–1157.
12. D. J. Eustace, *J. Electrochem. Soc.*, **1980**, *127*, 528–532.
13. Ponce de leon C.; Walsh F. C., ECPS00856, *Zinc/bromine redox flow batteries*, 2009.
14. Poon G.; Lim A. P. T. M.; Skyllas–Kazacos M., *Electrochimica Acta*, **2013**, *107*, 388–396
15. Lancry E.; Magnes B. Z.; Ben–David I.; Freiberg M., *ECS Transactions*, **2013**, *53* (7), 107–115
16. Magnes B.; Ben D. I.; Bergstein–Freiberg E. L. M.; Zer–Zion N. Processes for preparing 1–alkyl–3–alkyl–pyridinium bromide

and uses thereof as additives in electrochemical cells. WO 2014122621 A1 20140814, 2014.

17. Phillip A.; Eidler; Peter J. L. Zinc–bromine battery with non–flowing electrolyte. U.S Patent 5,591,638 A, July 7, 1995.
18. Cathro K. J.; Cedzynska K.; Constable D. C.; Hoobin P. M., *Journal of Power Sources*, **1986**, *18*, 349–370
19. Satya N. B., *J. Chem. Eng. Data*, **1981**, *26*, 2–4
20. Gu F.; Dong H.; Li Y.; Sun Z.; Yan F., *Macromolecules*, **2014**, *47*, 6740–6747
21. Reiter J.; Jeremias S.; Paillard E.; Winter M.; Passerini S., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2013**, *15*(7), 2565–2571
22. Tanner E. E. L.; Hawker R. R.; Yau H. M.; Croft A. K.; Harper J. B., *Org. Biomol. Chem.*, **2013**, *11*(43), 7516–7521
23. Zhi–Bin Z.; Hajime M.; Kuniaki T., *Chemistry Letters*, **2004**, *33*(12), 1636–1637
24. Alunni, S.; Tijskens, P., *J. Org. Chem.*, **1995**, *60*(26), 8371–4

25. Chiappe C.; Pomelli C. S.; Rajamani S., *J. Phys. Chem. B*, **2011**, *115*(31), 9653–9661
26. Campbell P. S.; Yang M.; Pitz D.; Cybinska J.; Mudring A.;
Chemistry A European Journal, **2014**, *20*(16), 4704–4712
27. Cedzynska K., *Electrochimica Acta*, **1995**, *40*(8), 971–976

Abstract

Synthesis and evaluation of complexing agents for Zn–Br Redox Flow battery

Hyun–Ju Kim

Department of Chemistry

Graduate School of

Sungshin University

Redox Flow Battery is a rechargeable battery, which can store energy. Zinc–Bromine Redox Flow Battery (ZBRFB) has been developed 1970s as it can be easily scaled up due to its high energy density.

Zn–Br RFB requires the complexing agents, which helps avoiding discharge caused by rapid migration of Br_2 molecules through a membrane, which are generated from Br^- during

charging.

Quaternary Ammonium Bromide (QBr) has been used as a complexing agent, and 1-Ethyl-1-Methylpyrrolidinium Bromide (MEPBr) is the most well-known complexing agent.

Widely known complexing agents from references are MEPBr, EPPBr, MEMBr, 2-MEPyBr. They have evaluated by their solubility, conductivity, vapor pressure of $Q(\text{Br}_2)_n\text{Br}$, or a unit cell test. However, the systematic methods for evaluation has been rarely reported. Moreover, a limited number of complexing agents have been synthesized and evaluated.

In this paper, evaluation methods for Br_2 -complexing agents was established, which are composed of solubility, viscosity, and vapor pressure tests. The known complexing agents including MEPBr were tested accordingly.

Then, a variety of complexing agents that possess various scaffolds such as pyrrolidine, morpholine, piperazine, alkyl amine, piperidine, QBr1-linker-QBr2, 5-membered aromatic heterocycle, 6-membered aromatic heterocycle, and iminium, were synthesized and analyzed by the established test methods. In addition, different

types of functional groups are added to the complexing agents (A-6 ~ A-17, B-7 ~ B-9, D-4, D-5, E-3 ~ E-9, F-4, F-5, G-2, G-4, G-6, G-7, H-3). Throughout the study with the synthesized new complexing agents, relationship between structure of QBr_s and their Br₂-complexing ability has been examined. Furthermore, several complexing agents (A-14, E-3, E-4, E-5, H-1, H-3, I-3), having similar or better aspects, have been discovered after evaluating the synthesized complexing agents and comparing them with MEPBr.

Appendix

I. 알려진 착제에 대한 합성

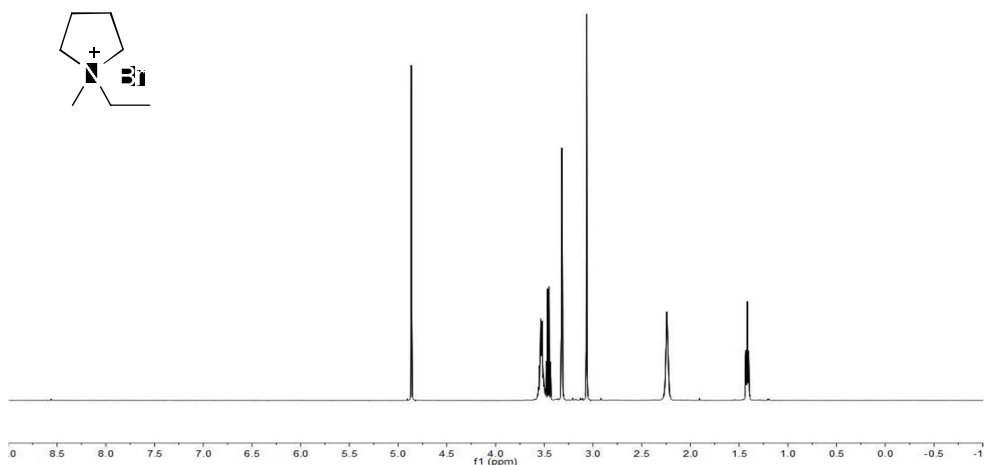


Figure 15. ¹H NMR spectrum of MEPBr

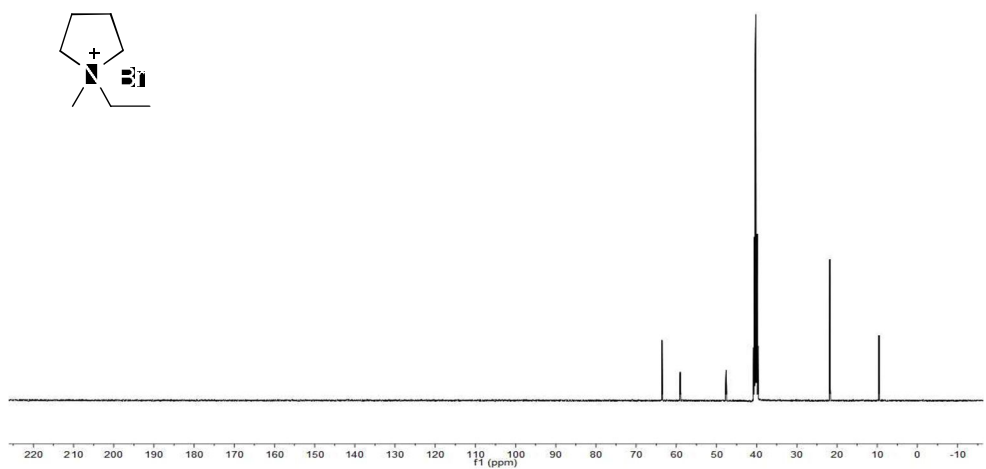


Figure 16. ¹³C NMR spectrum of MEPBr

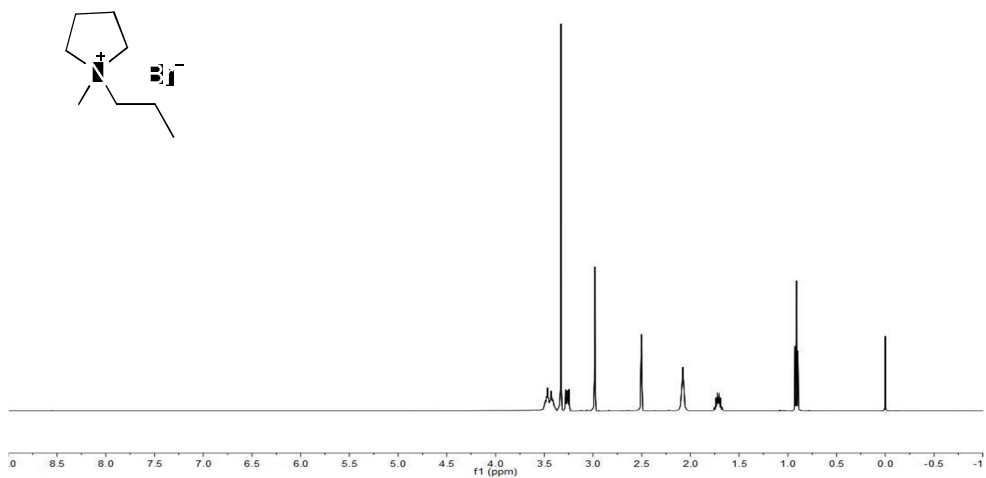


Figure 17. ¹H NMR spectrum of A-1

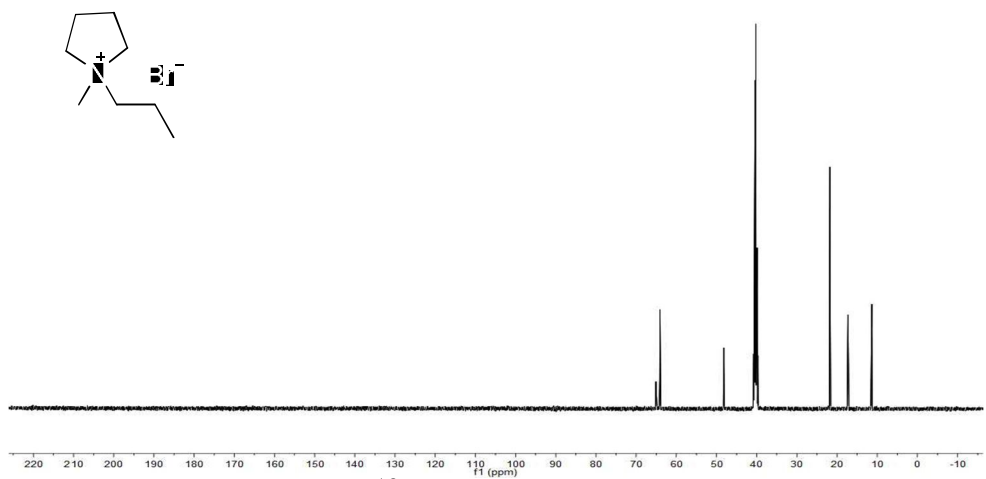
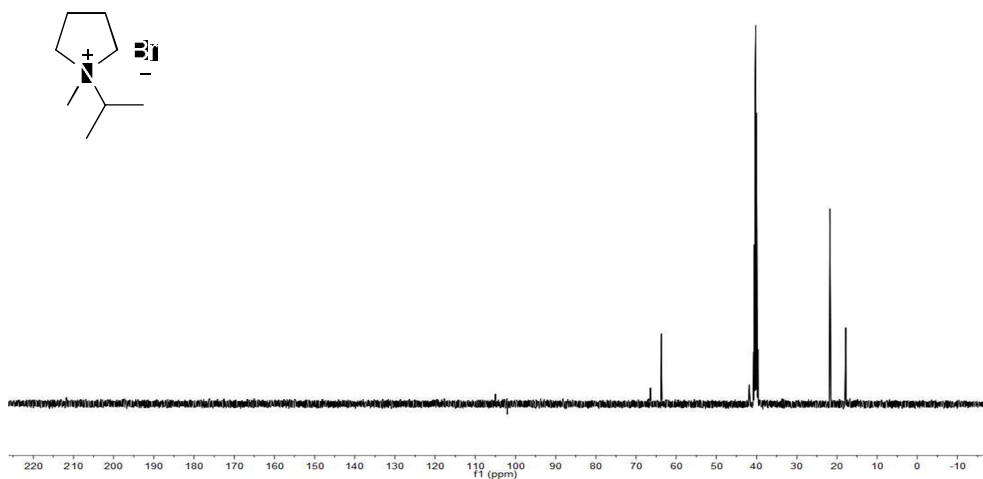
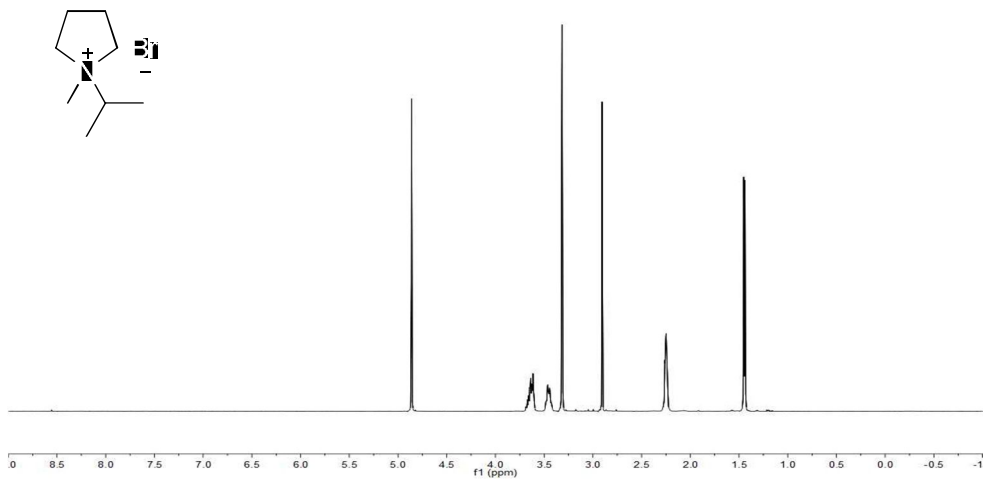


Figure 18. ¹³C NMR spectrum of A-1



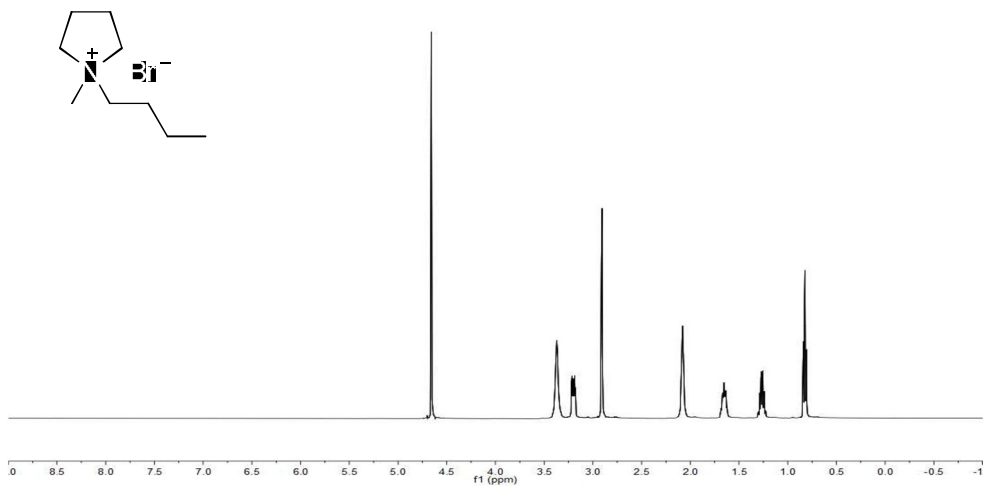


Figure 21. ¹H NMR spectrum of A-3

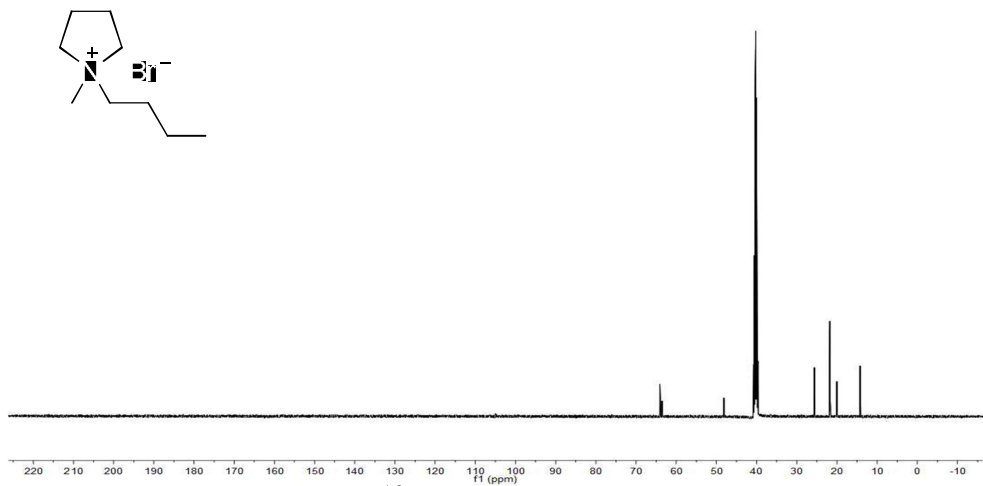


Figure 22. ¹³C NMR spectrum of A-3

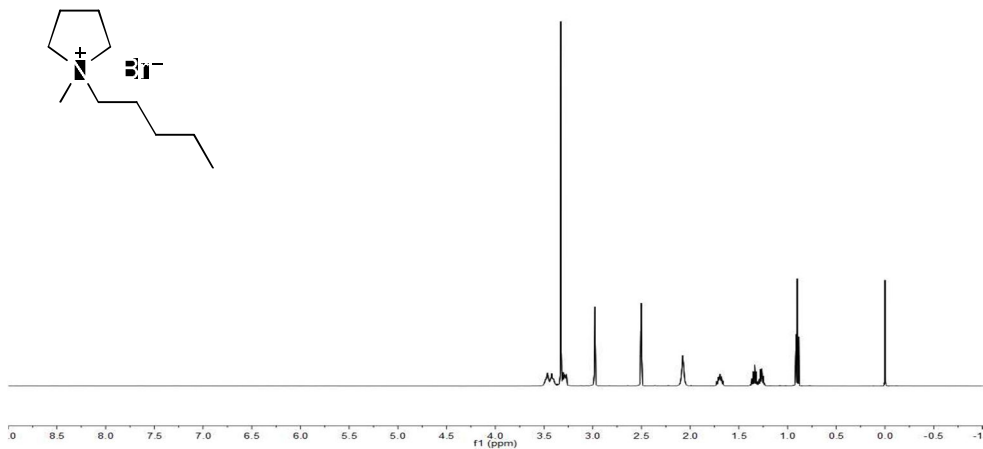


Figure 23. ^1H NMR spectrum of A-4

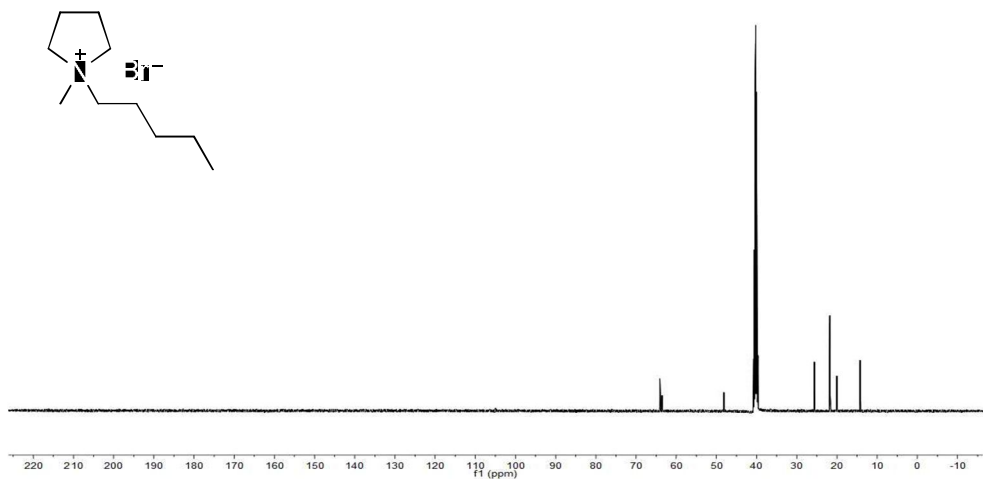


Figure 24. ^{13}C NMR spectrum of A-4

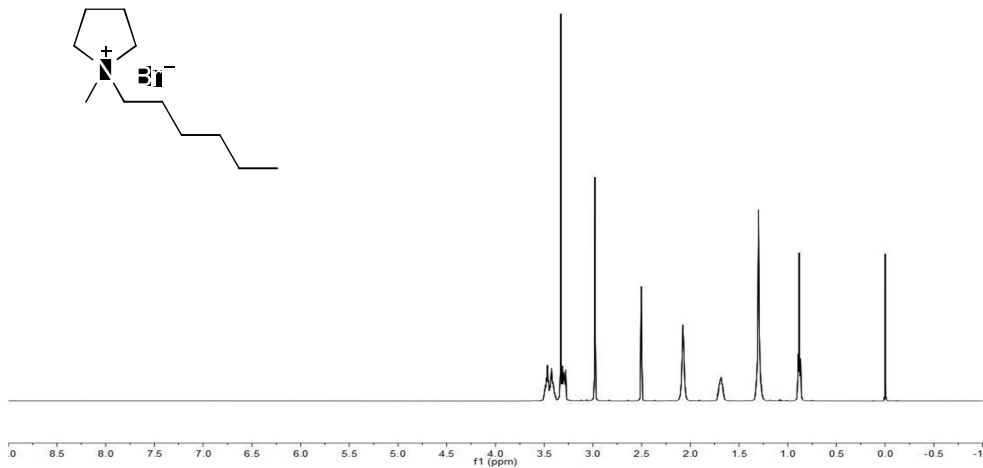


Figure 25. ^1H NMR spectrum of A-5

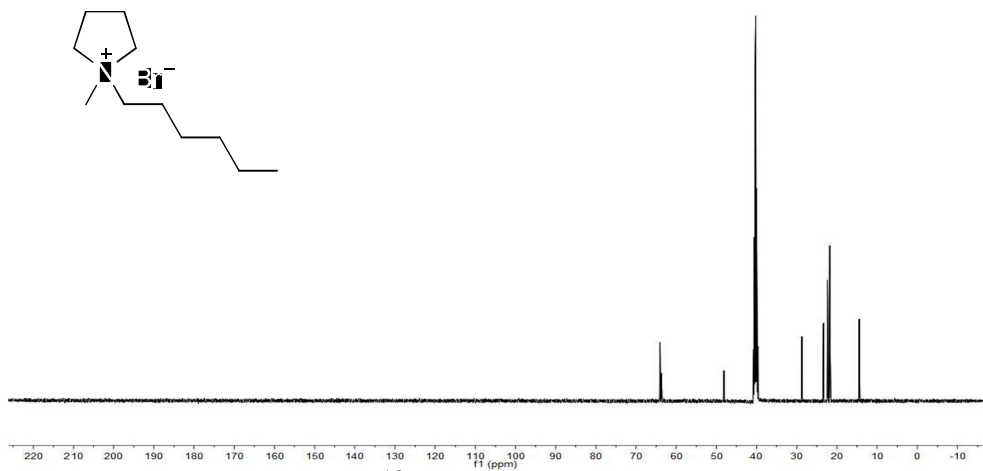


Figure 26. ^{13}C NMR spectrum of A-5

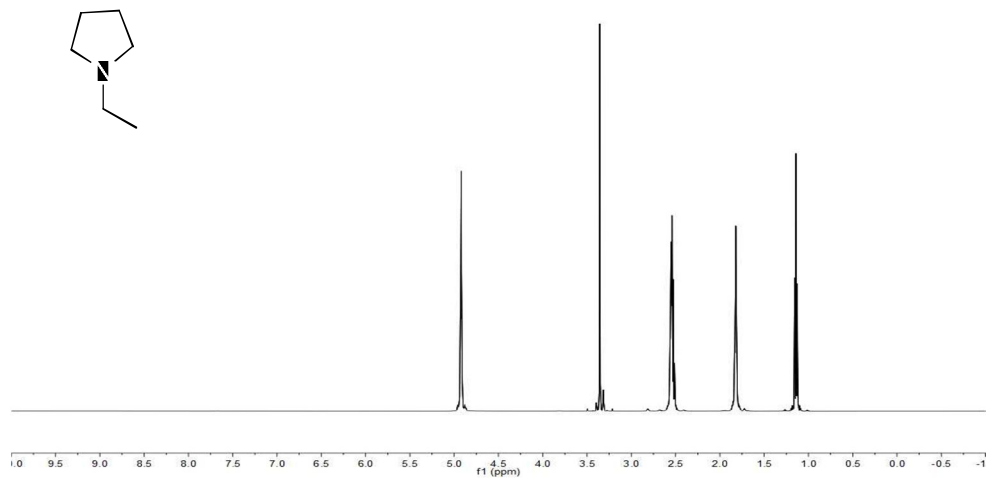


Figure 27. ¹H NMR spectrum of 1-ethylpyrrolidine

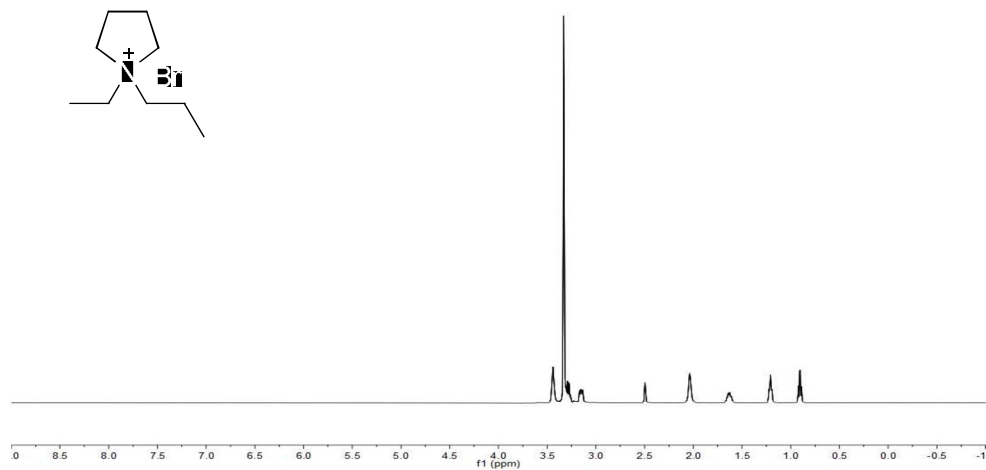


Figure 28. ^1H NMR spectrum of EPPBr

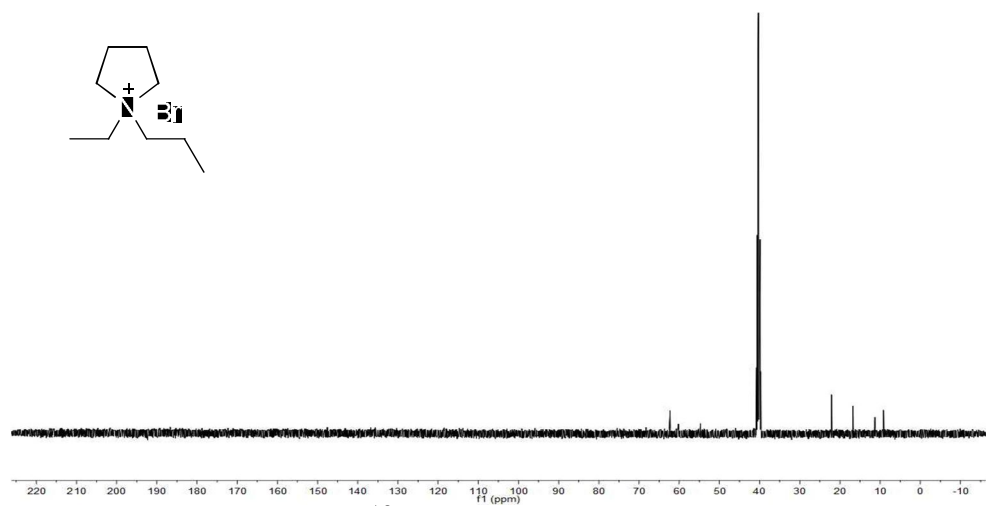


Figure 29. ^{13}C NMR spectrum of EPPBr

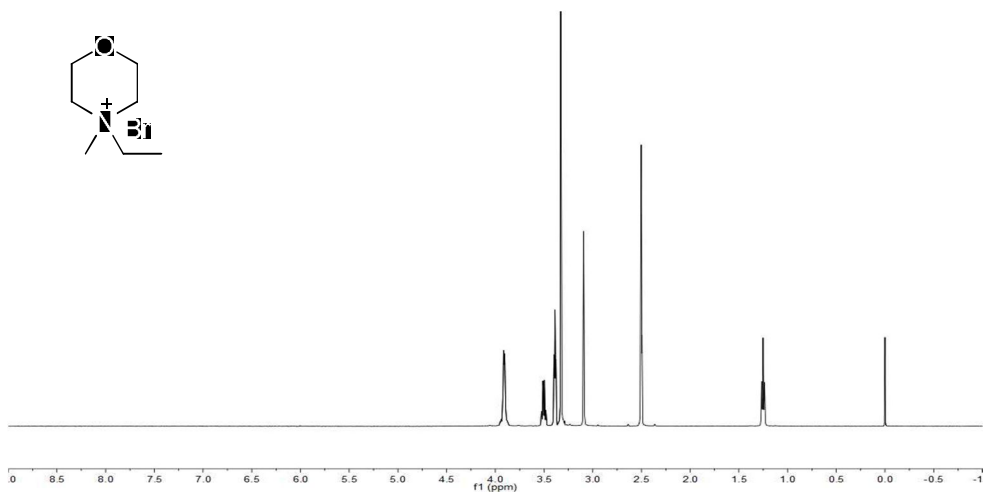


Figure 30. ^1H NMR spectrum of MEMBr

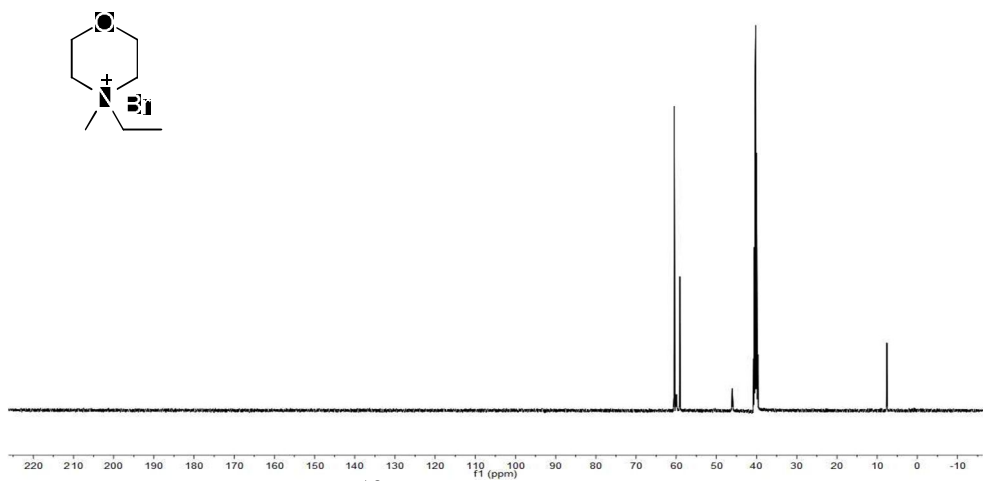


Figure 31. ^{13}C NMR spectrum of MEMBr

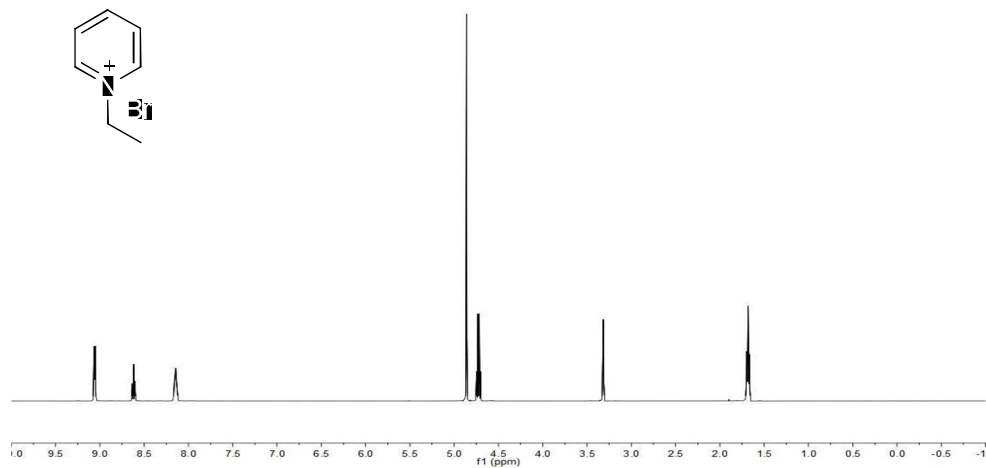


Figure 32. ^1H NMR spectrum of C-1

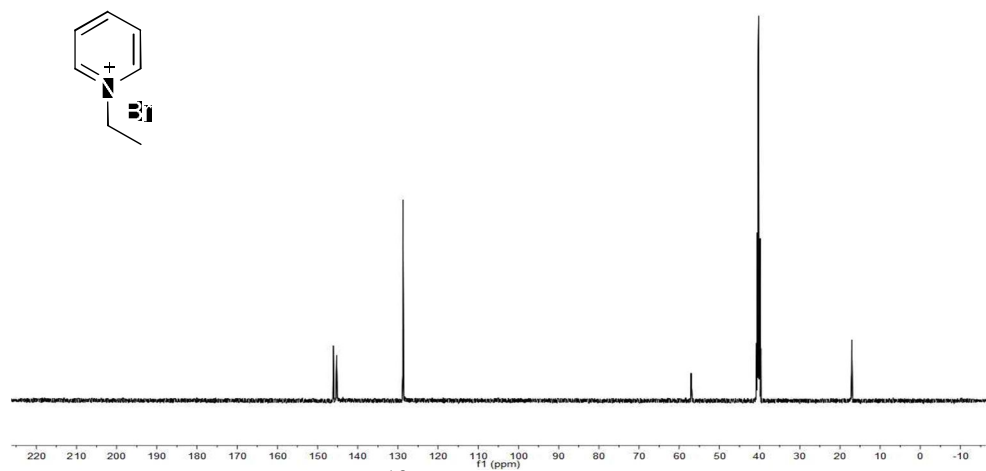


Figure 33. ^{13}C NMR spectrum of C-1

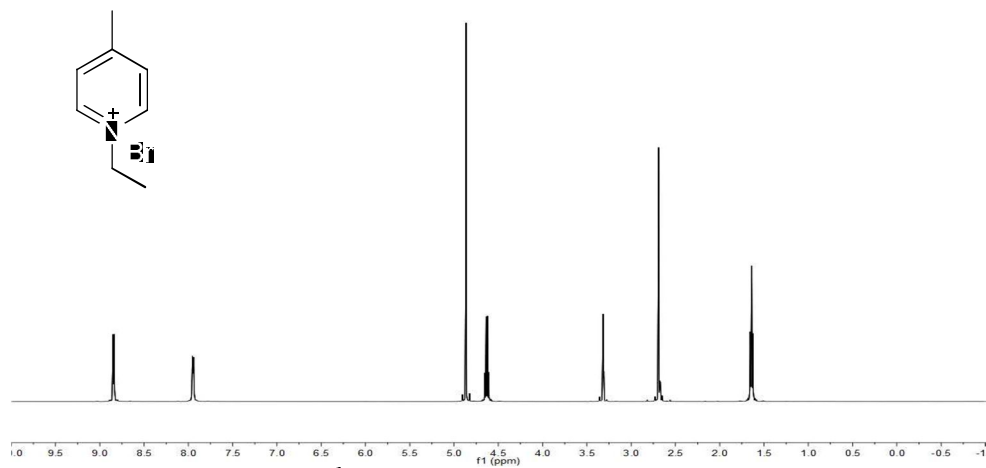


Figure 34. ^1H NMR spectrum of 화합물 C-2

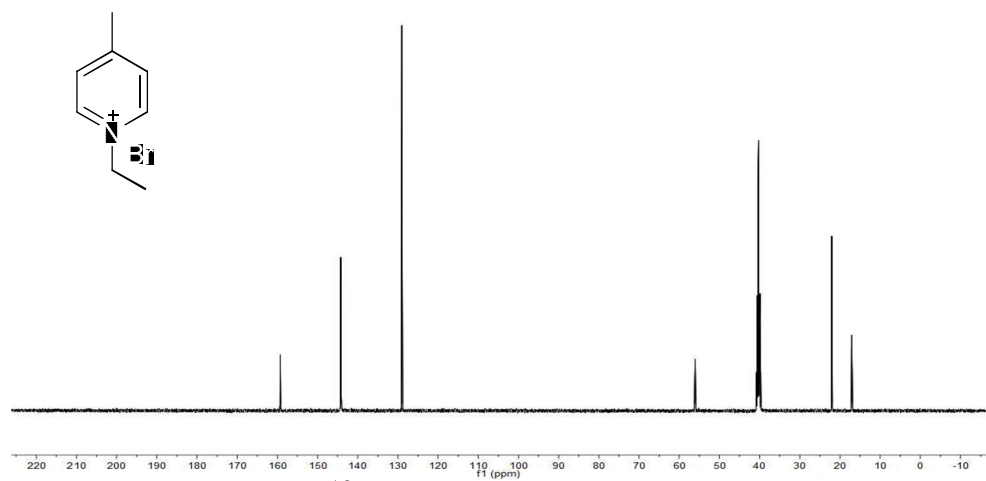


Figure 35. ^{13}C NMR spectrum of 화합물 C-2

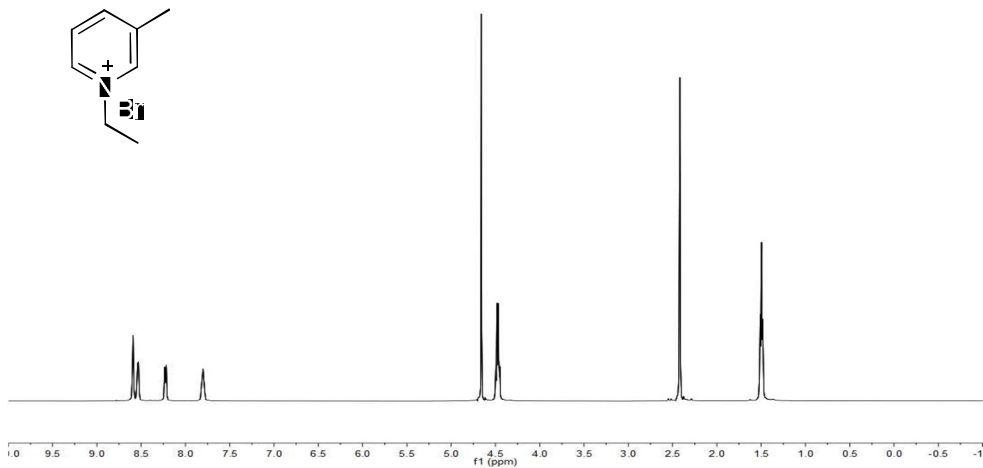


Figure 36. ^1H NMR spectrum of 화합물 C-3

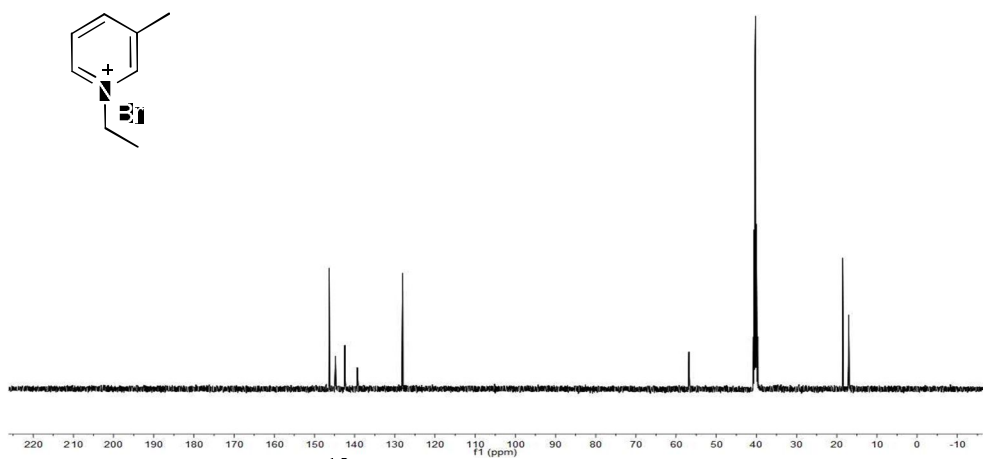


Figure 37. ^{13}C NMR spectrum of 화합물 C-3

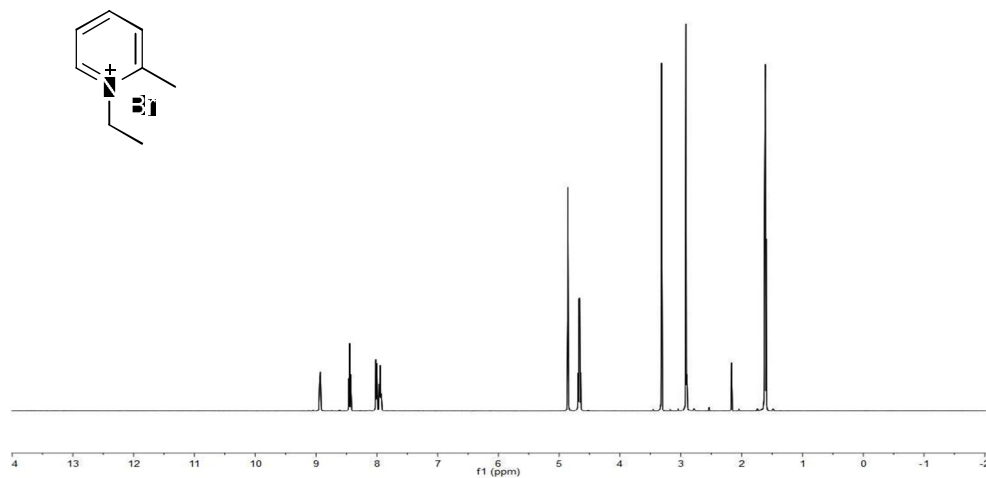


Figure 38. ¹H NMR spectrum of 2-MEPyBr

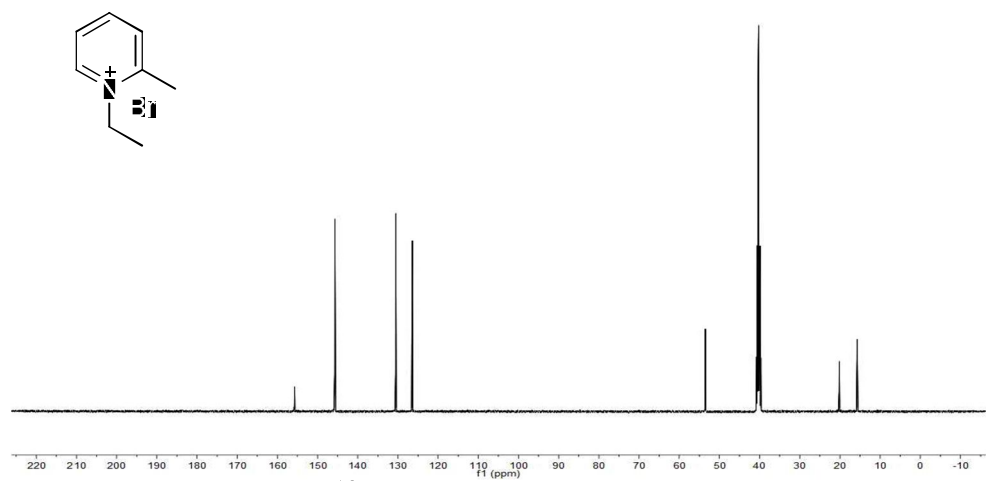


Figure 39. ¹³C NMR spectrum of 2-MEPyBr

II. 새로운 착제에 대한 합성

(i) A계열 화합물

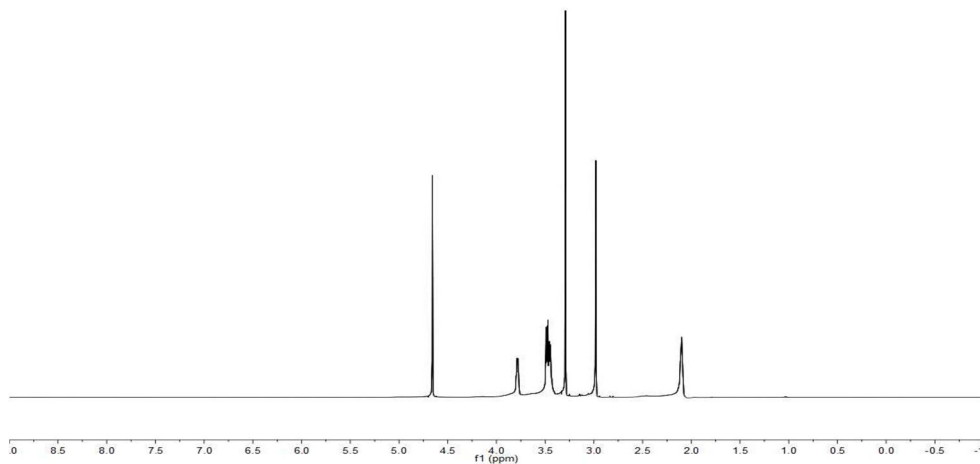


Figure 40. ¹H NMR spectrum of A-6

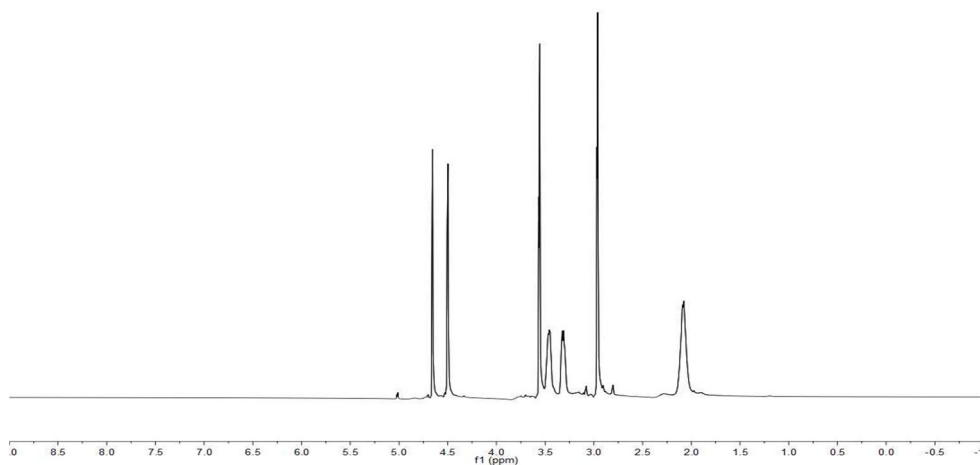


Figure 41. ¹H NMR spectrum of A-7

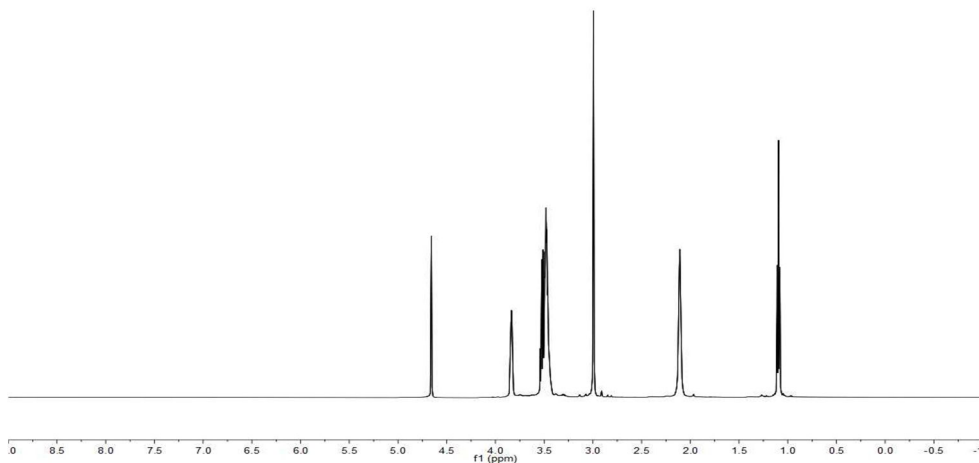


Figure 42. ^1H NMR spectrum of A-8

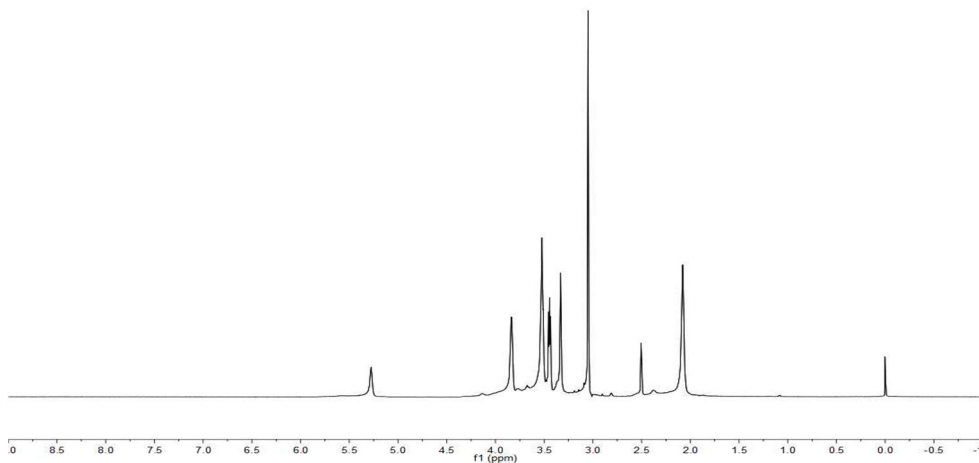


Figure 43. ^1H NMR spectrum of A-9

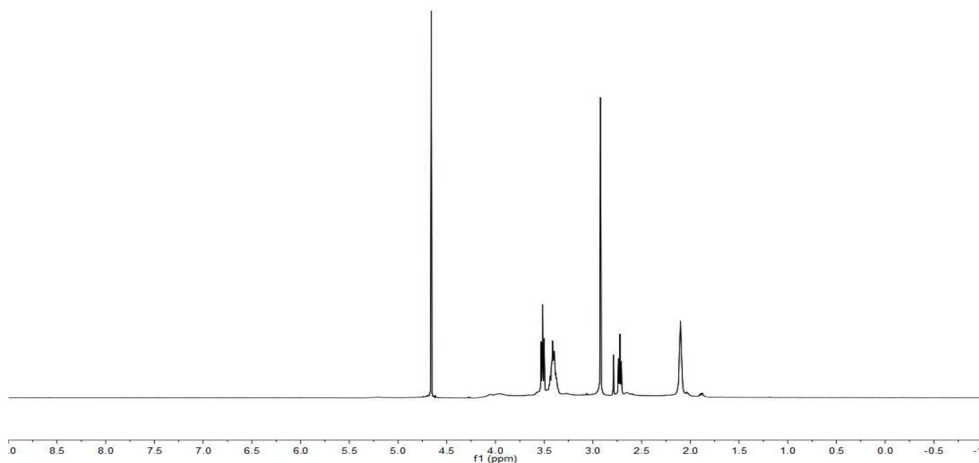


Figure 44. ^1H NMR spectrum of A-10

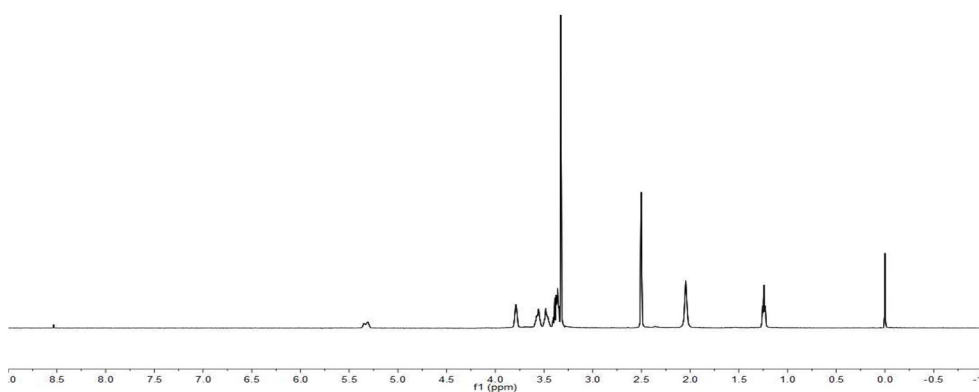


Figure 45. ^1H NMR spectrum of A-11

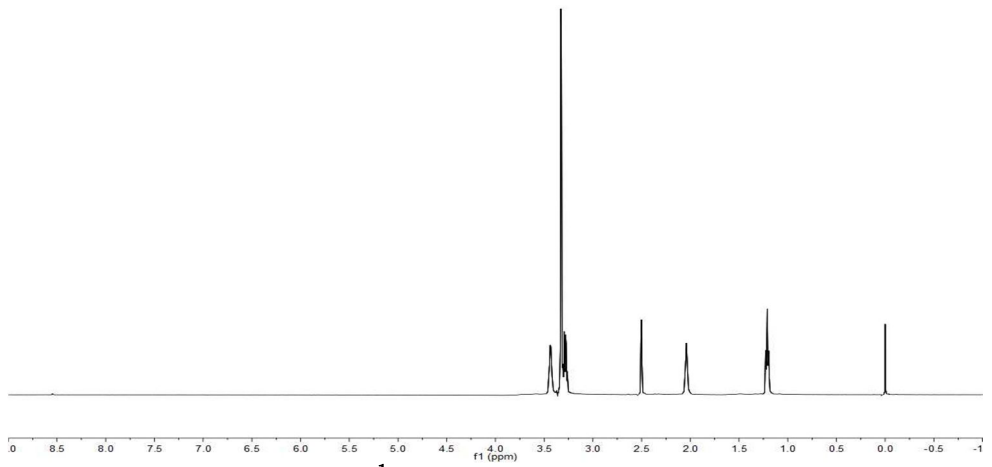


Figure 46. ^1H NMR spectrum of A-12

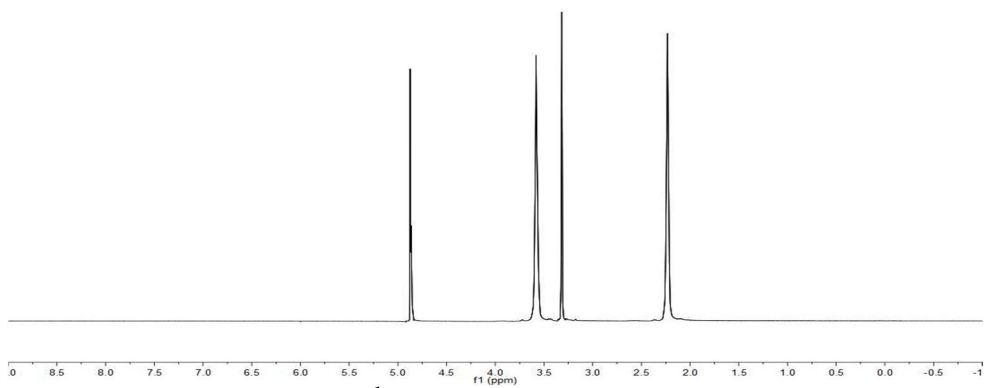


Figure 47 ^1H NMR spectrum of A-13

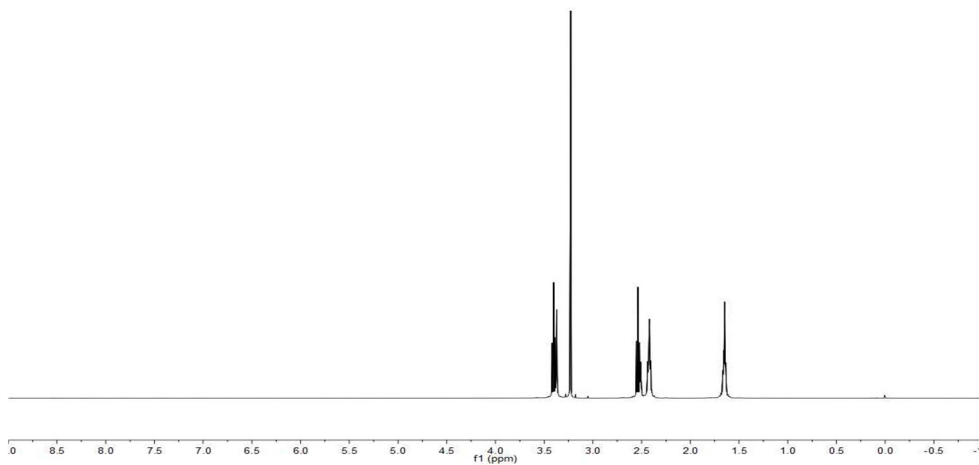


Figure 48. ¹H NMR spectrum of A-14-O

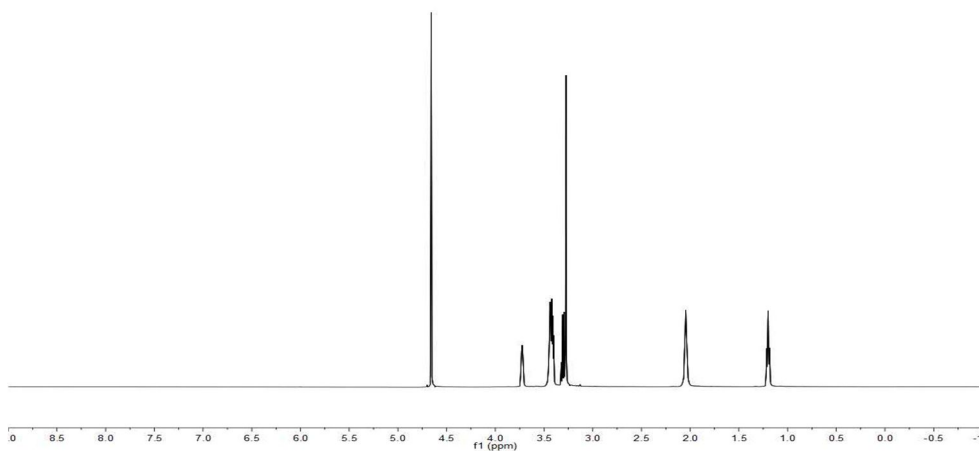


Figure 49. ¹H NMR spectrum of A-14

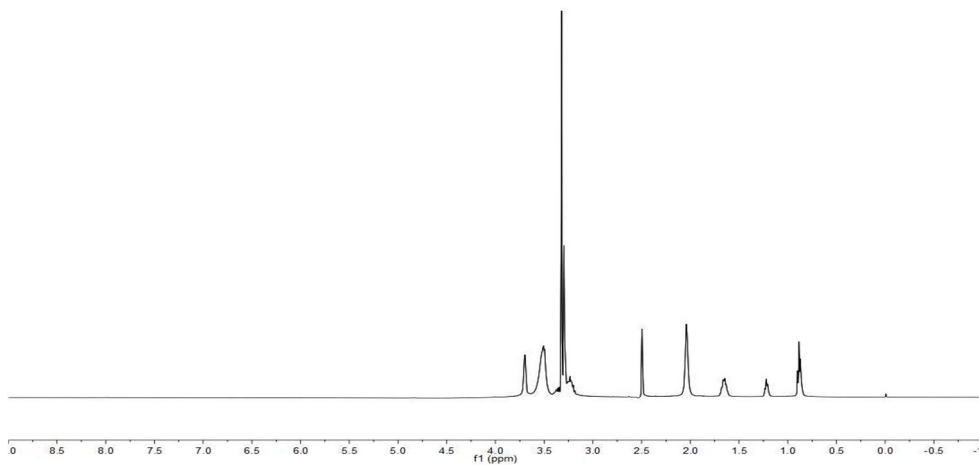


Figure 50. ^1H NMR spectrum of A-15

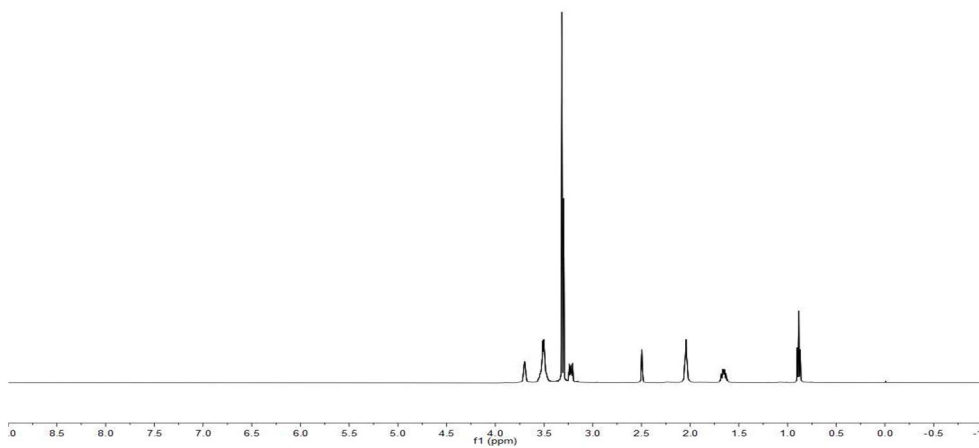


Figure 51. ^1H NMR spectrum of A-16

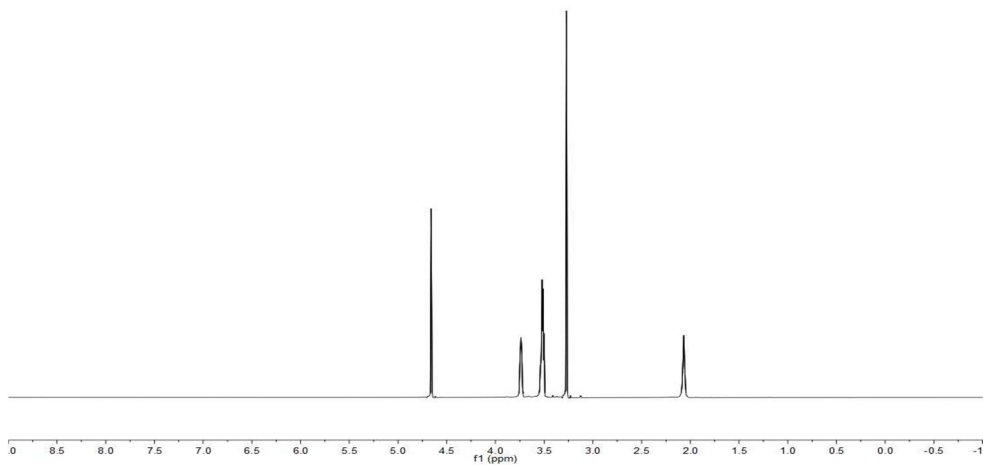


Figure 52. ^1H NMR spectrum of A-17

(ii) B 계열 화합물

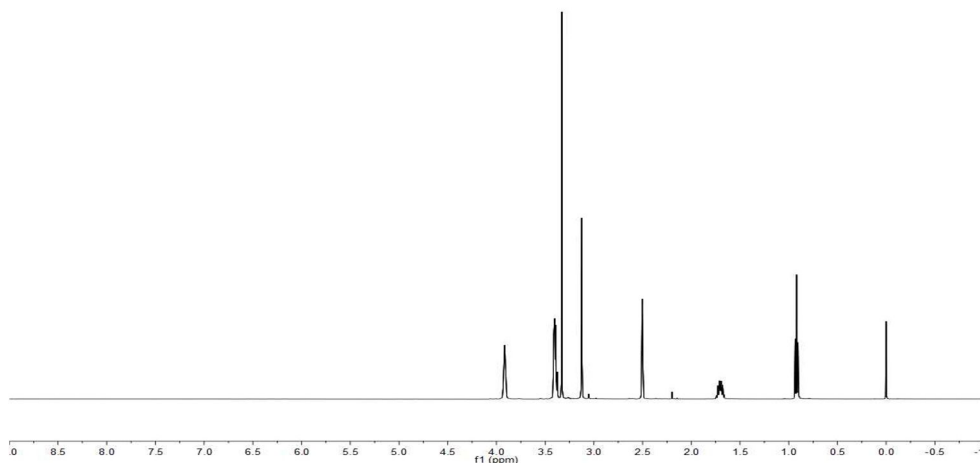


Figure 53. ¹H NMR spectrum of B-1

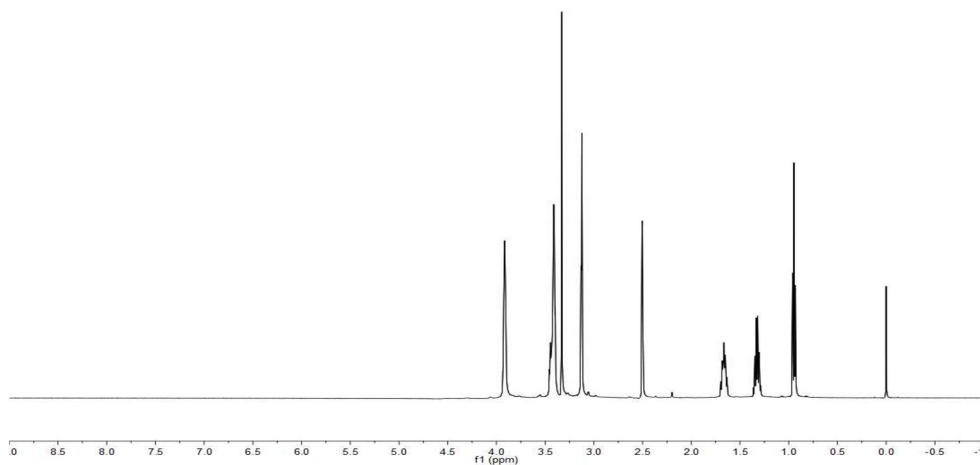


Figure 54. ¹H NMR spectrum of B-2

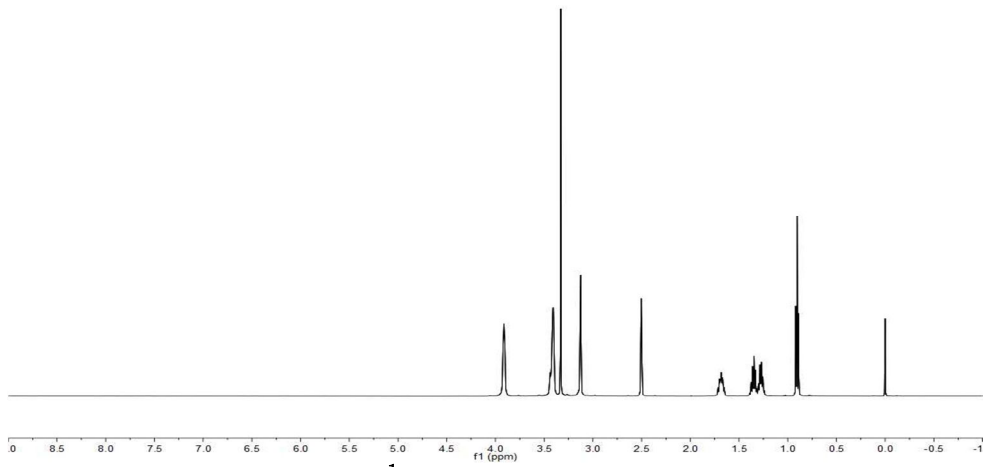


Figure 55. ^1H NMR spectrum of B-3

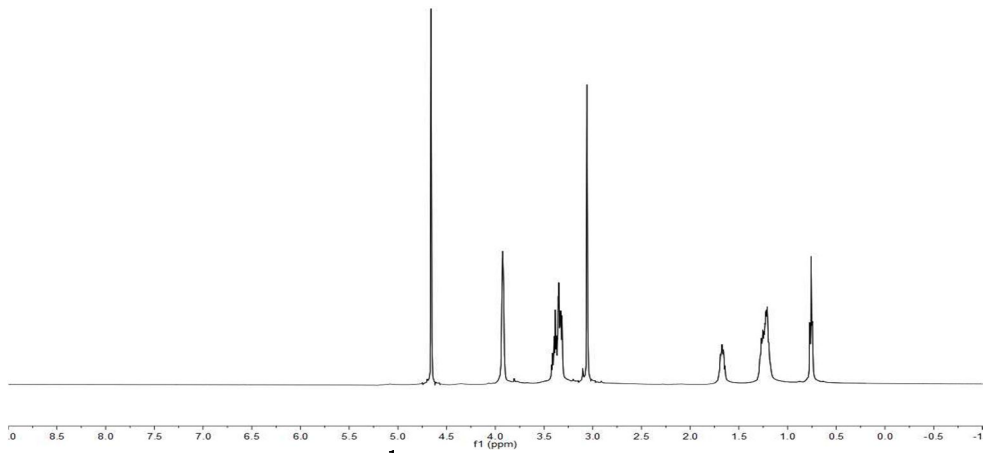


Figure 56. ^1H NMR spectrum of B-4

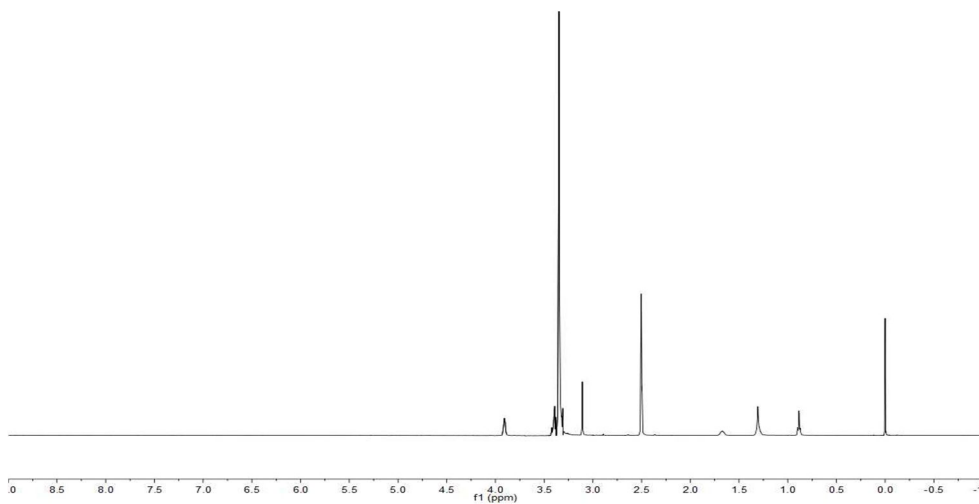


Figure 57. ^1H NMR spectrum of B-5

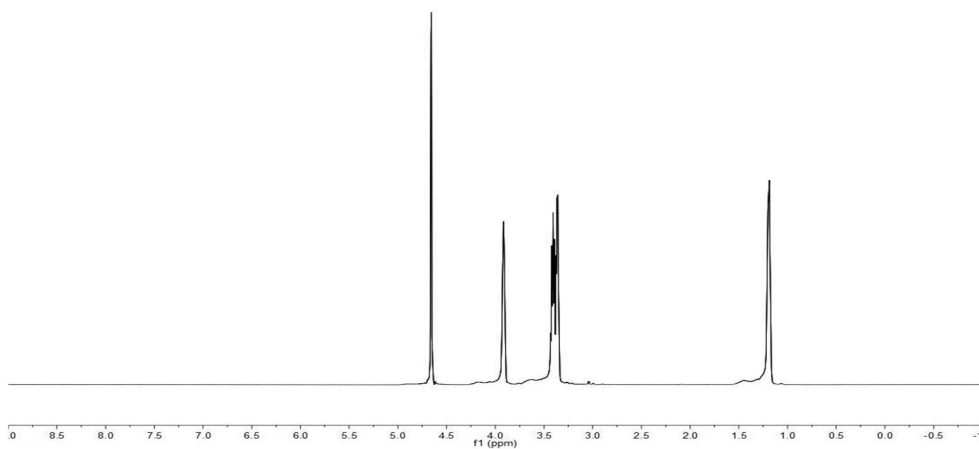


Figure 58. ^1H NMR spectrum of B-6

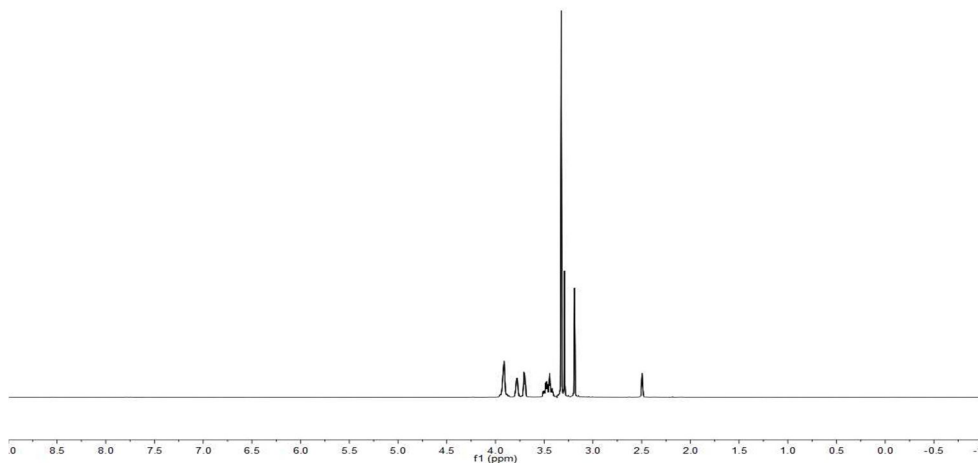


Figure 59. ^1H NMR spectrum of B-7

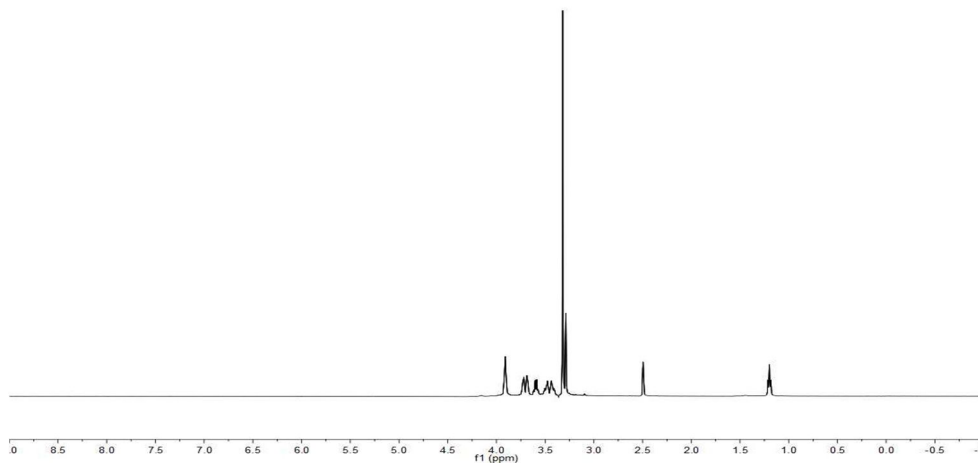


Figure 60 ^1H NMR spectrum of B-8

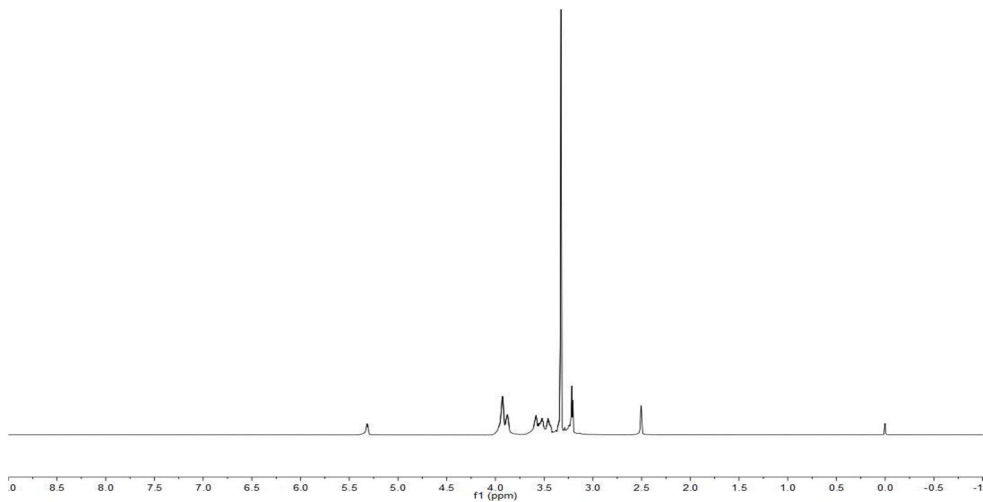


Figure 61. ^1H NMR spectrum of B-9

(iii) D계열 화합물

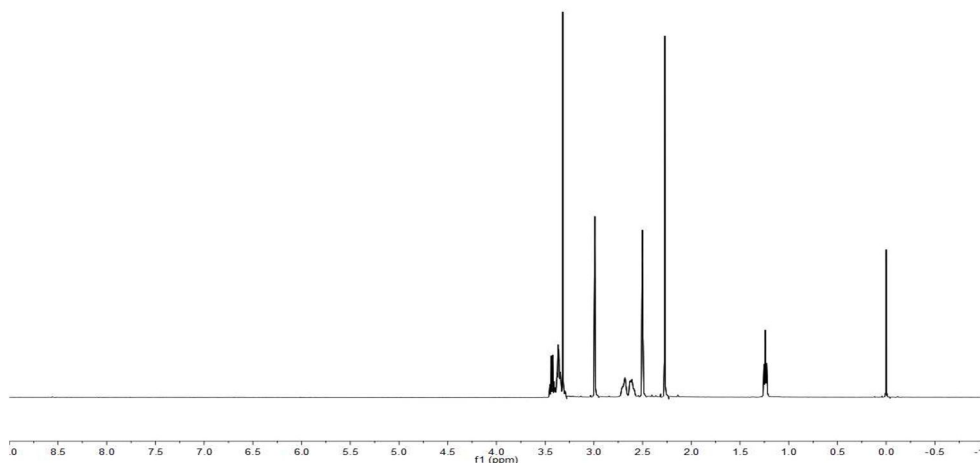


Figure 62. ¹H NMR spectrum of D-1

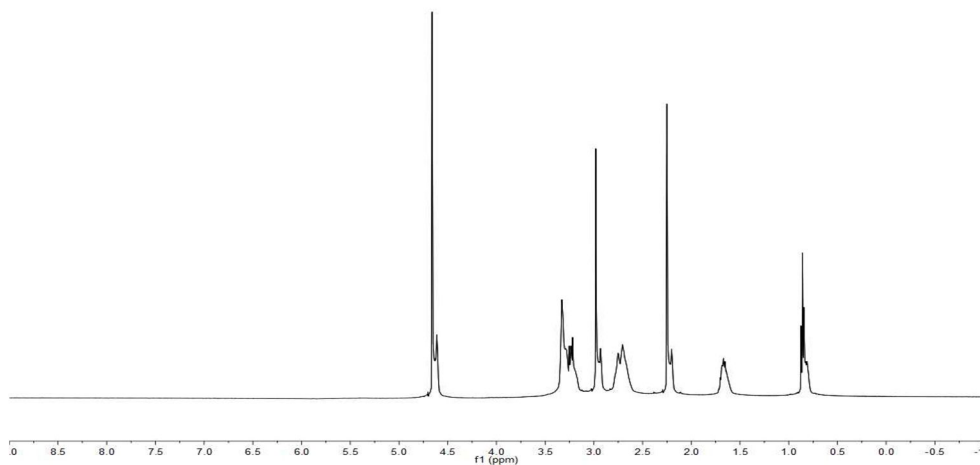


Figure 63. ¹H NMR spectrum of D-2

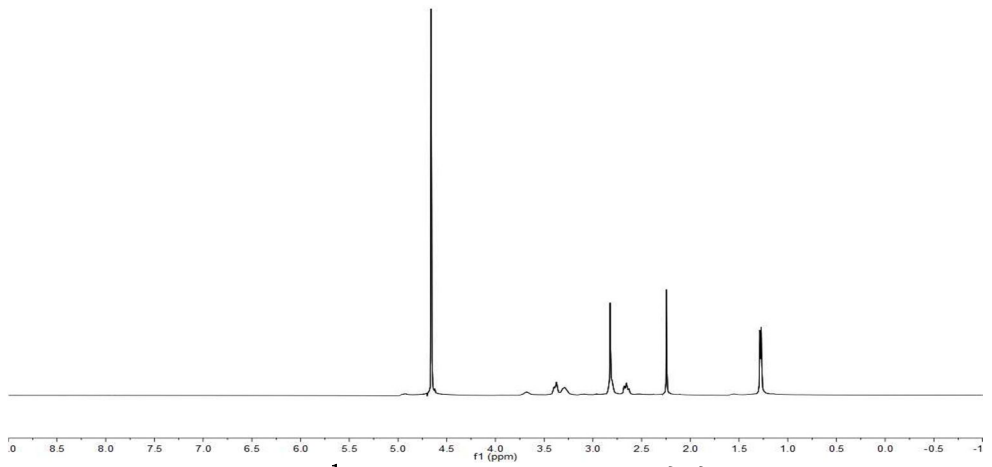


Figure 64. ^1H NMR spectrum of 화합물 D-3

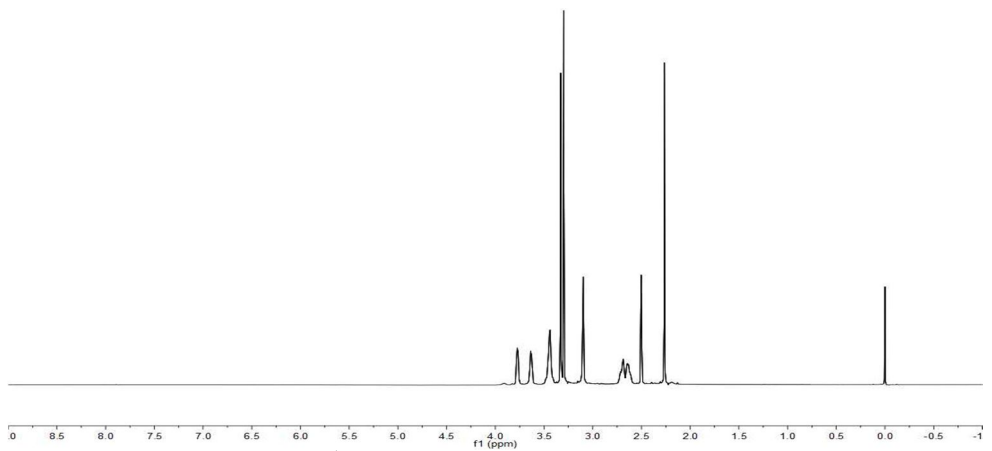


Figure 65. ^1H NMR spectrum of 화합물 D-4

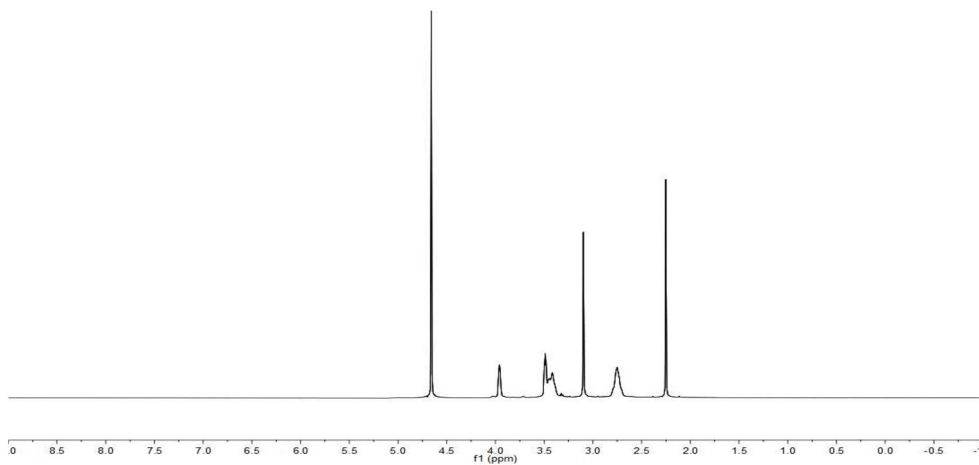


Figure 66. ^1H NMR spectrum of D-5

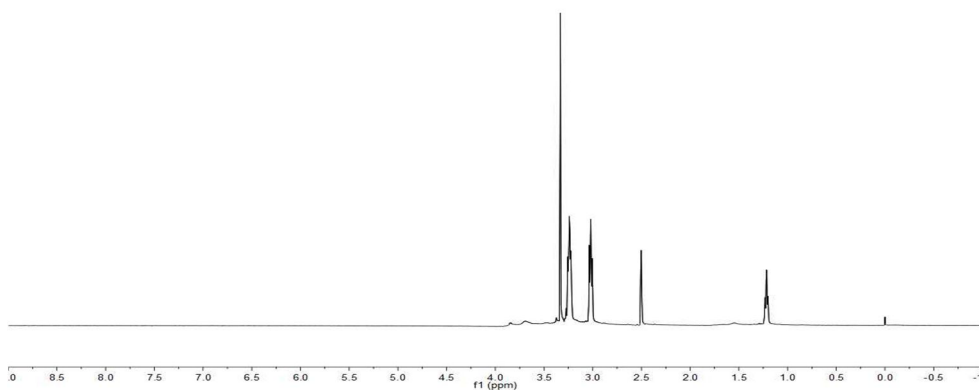


Figure 67. ^1H NMR spectrum of D-6

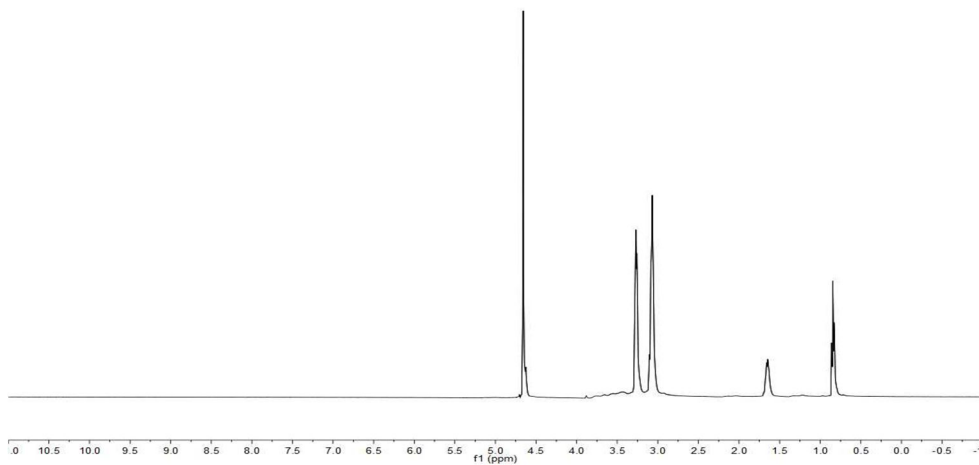


Figure 68. ^1H NMR spectrum of D-7

(iv) E계열 화합물

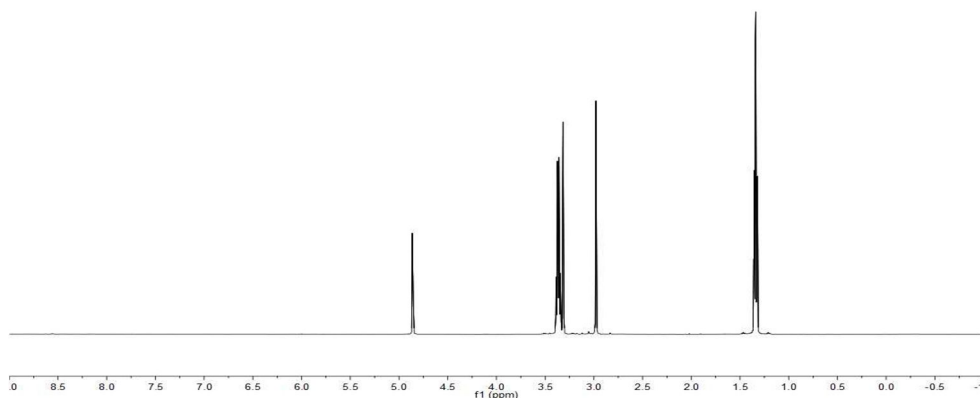


Figure 69. ¹H NMR spectrum of E-1

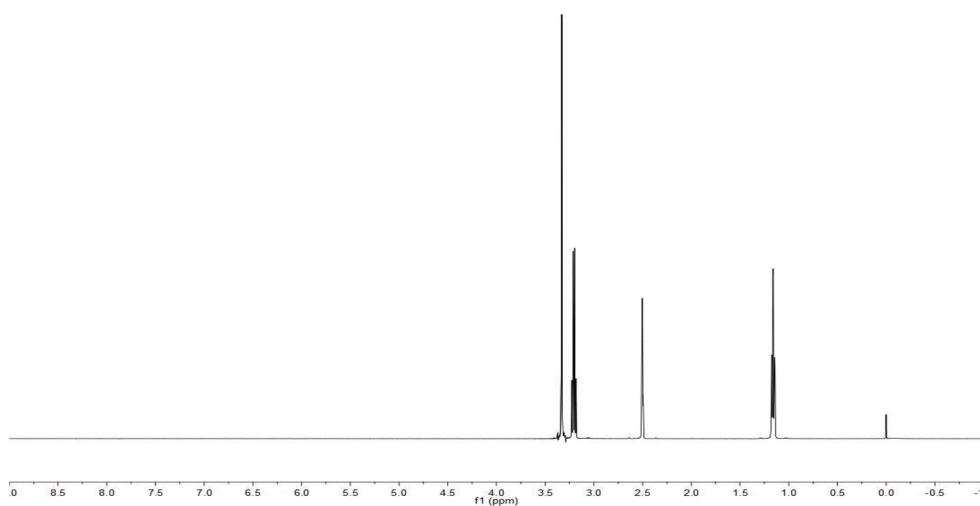


Figure 70. ¹H NMR spectrum of E-2

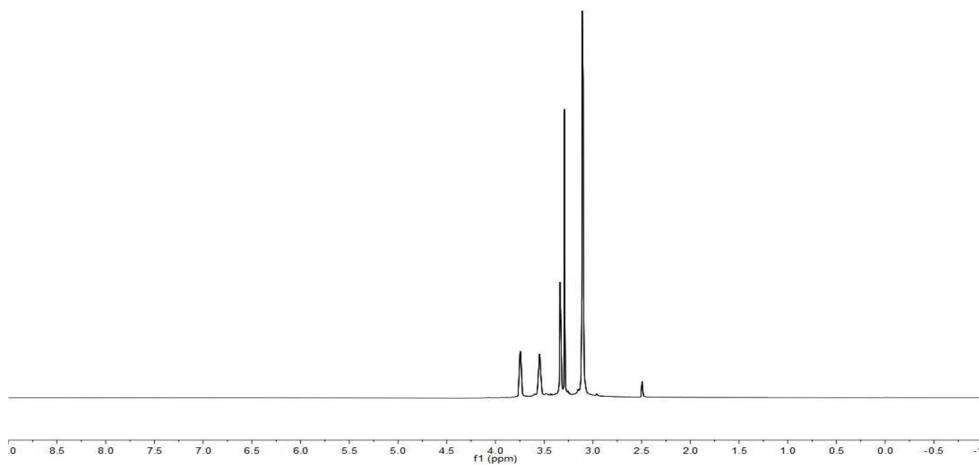


Figure 71. ¹H NMR spectrum of E-3

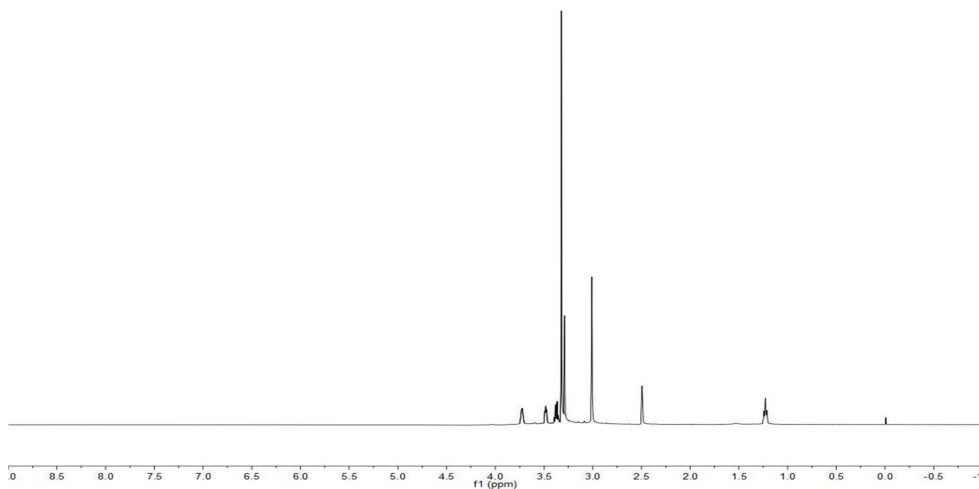


Figure 72. ¹H NMR spectrum of E-4

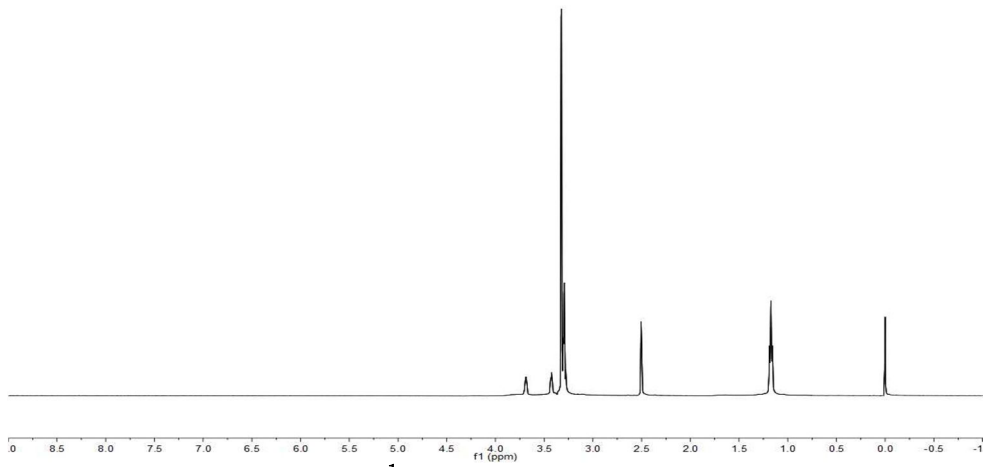


Figure 73. ^1H NMR spectrum of E-5

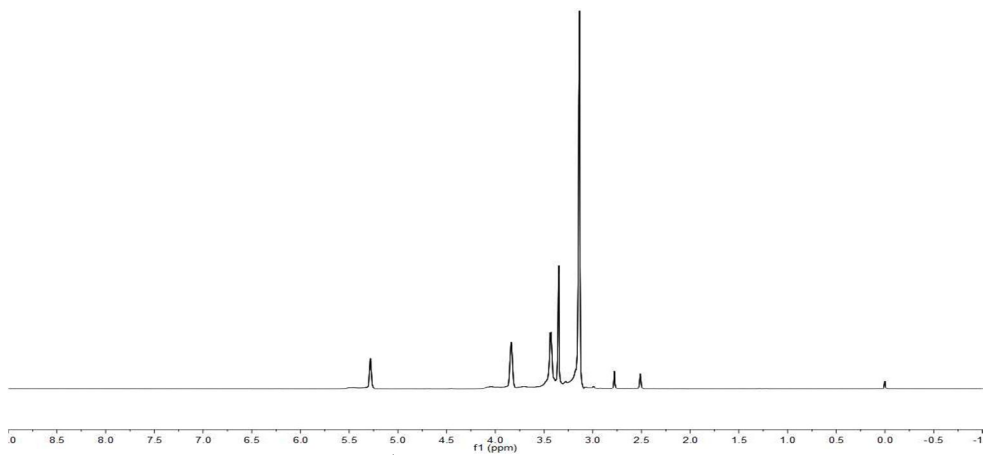


Figure 74. ^1H NMR spectrum of E-6

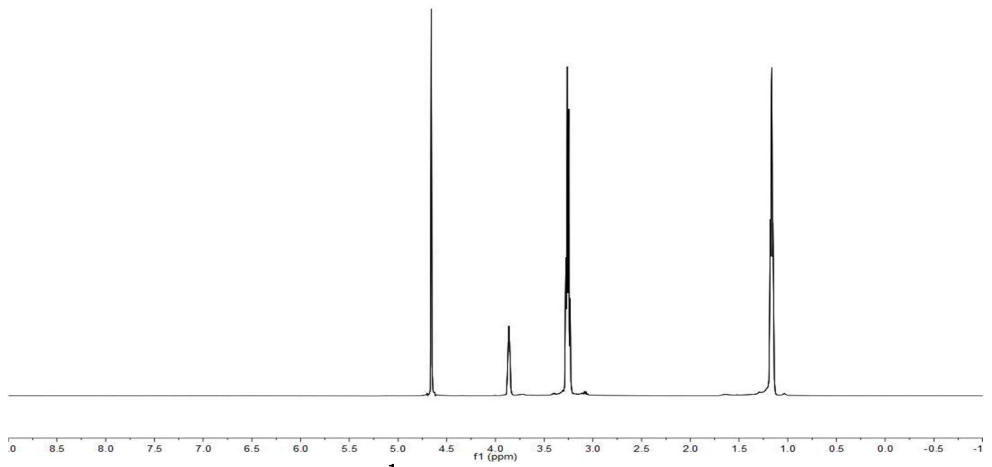


Figure 75. ^1H NMR spectrum of E-7

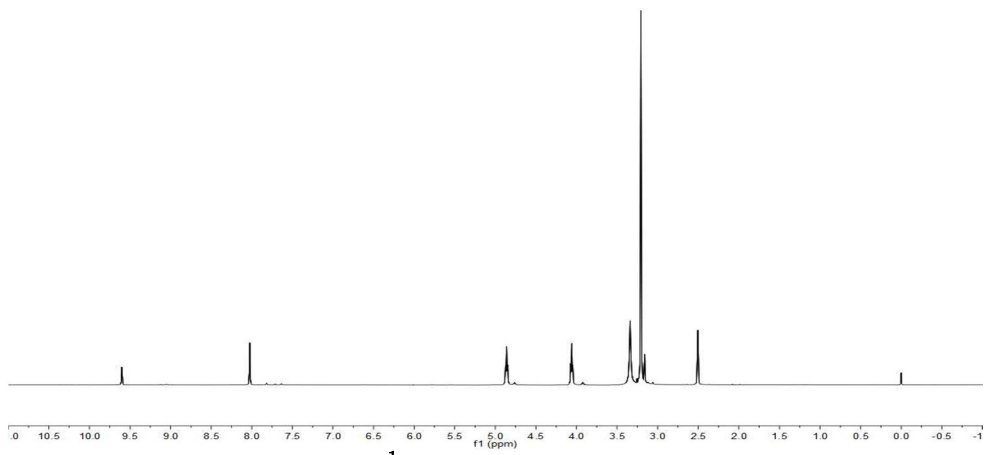


Figure 76. ^1H NMR spectrum of E-8

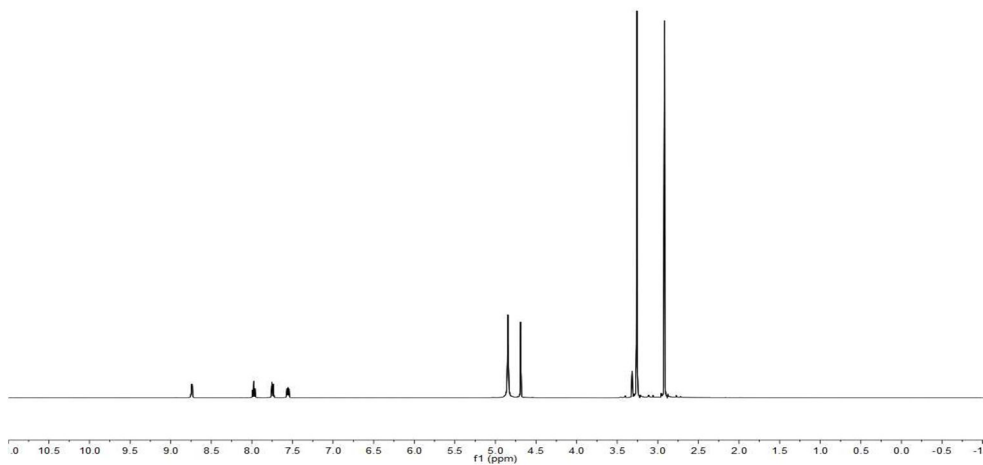


Figure 77. ^1H NMR spectrum of E-9

(v) F계열 화합물

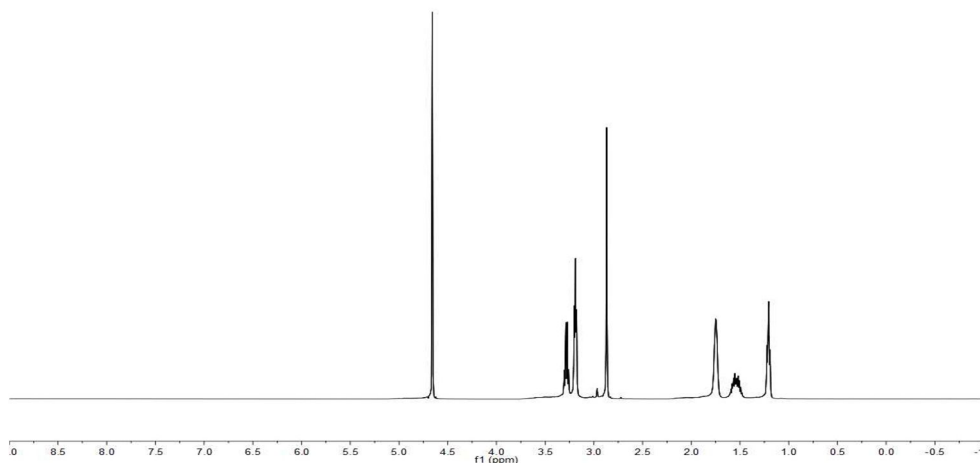


Figure 78. ¹H NMR spectrum of F-1

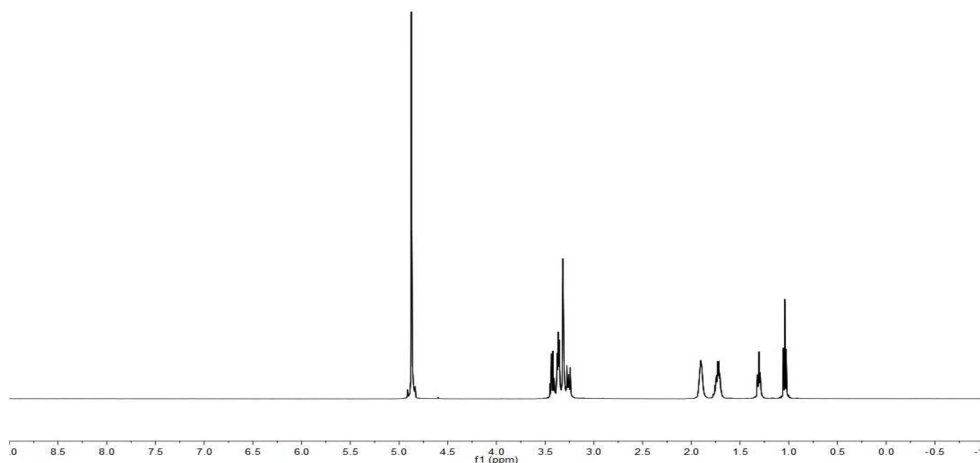


Figure 79. ¹H NMR spectrum of F-2

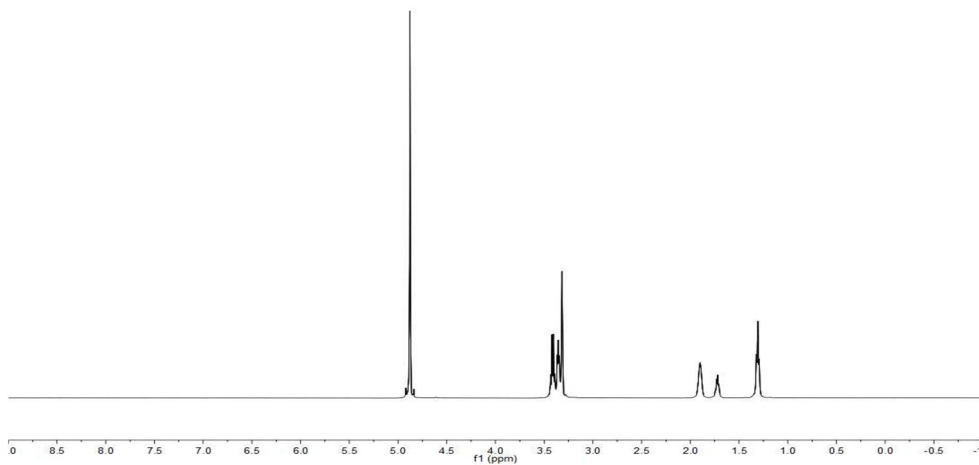


Figure 80. ¹H NMR spectrum of F-3

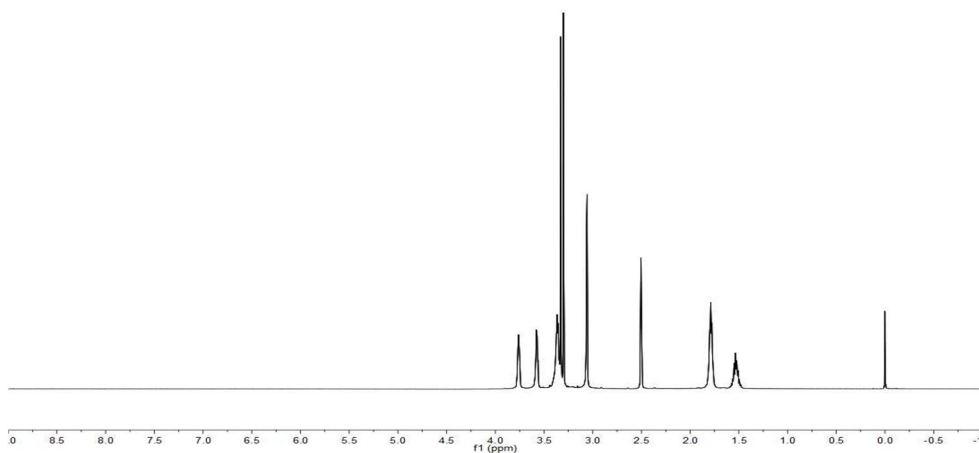


Figure 81. ¹H NMR spectrum of F-4

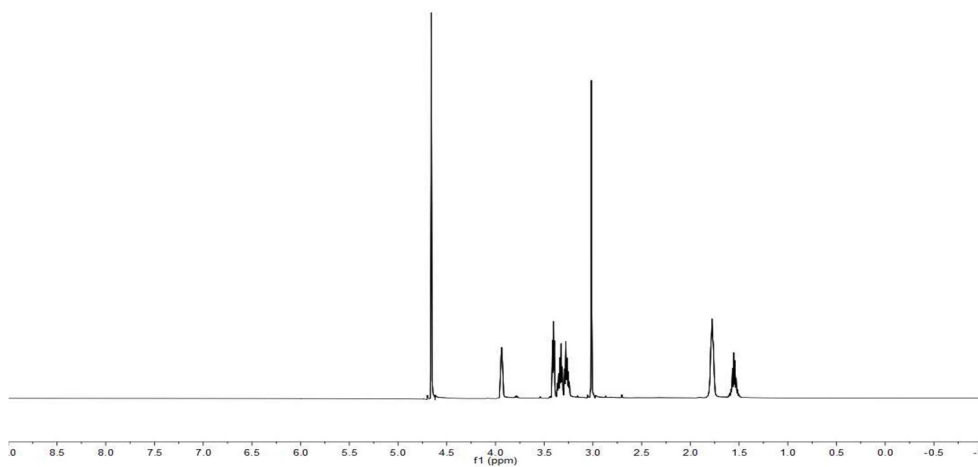


Figure 82. ^1H NMR spectrum of F-5

(vi) G계열 화합물

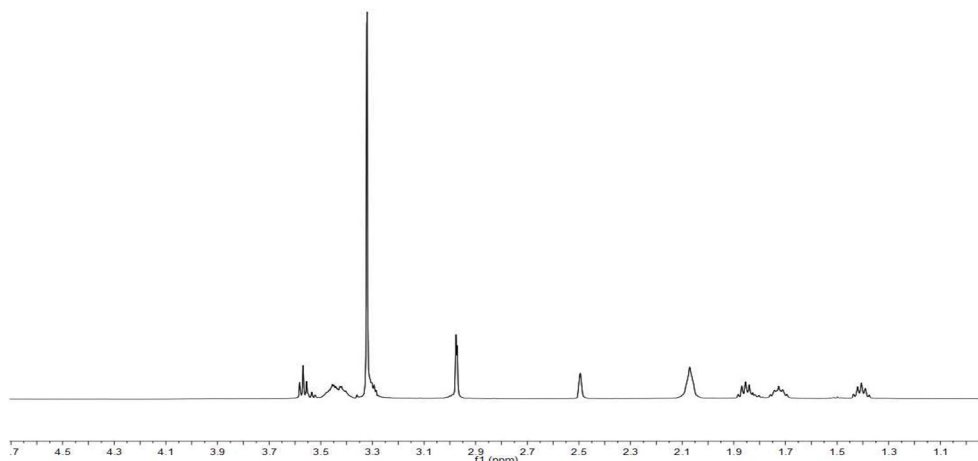


Figure 83. ¹H NMR spectrum of G-1-0

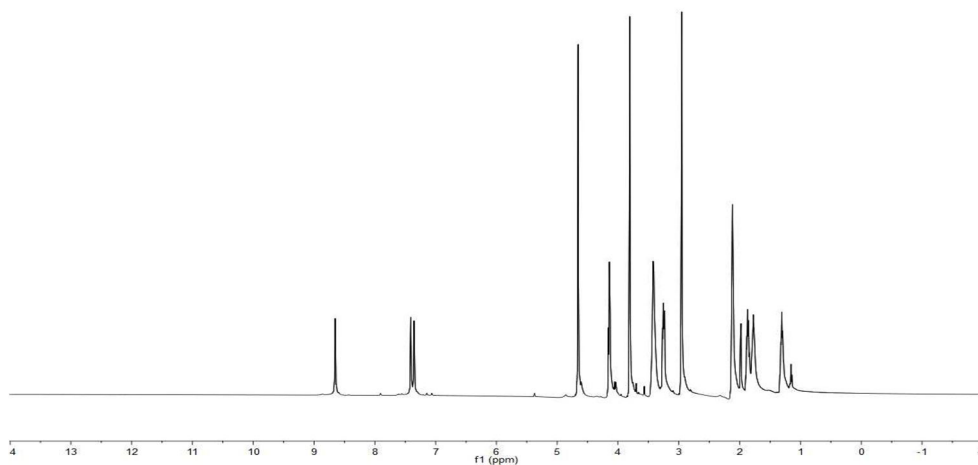


Figure 84. ¹H NMR spectrum of G-1

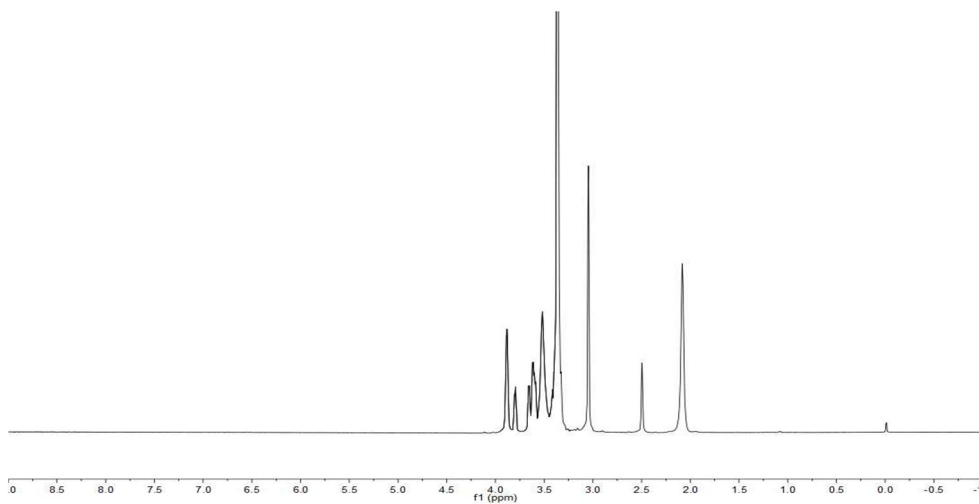


Figure 85. ¹H NMR spectrum of G-2-0

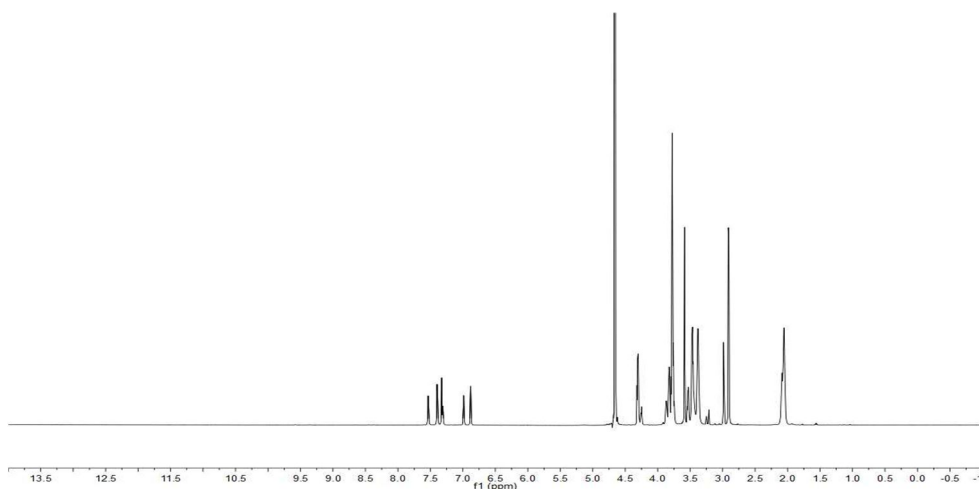


Figure 86. ¹H NMR spectrum of G-2

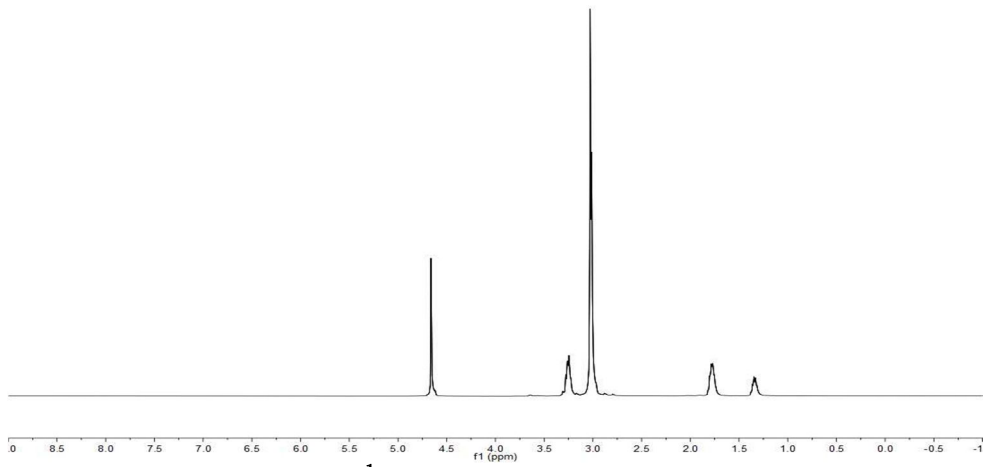


Figure 87. ^1H NMR spectrum of G-3-0

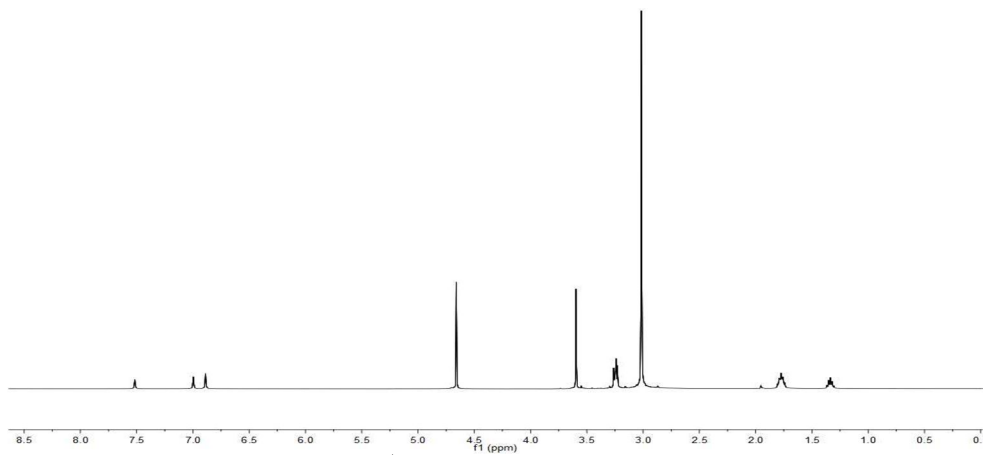


Figure 88. ^1H NMR spectrum of G-3

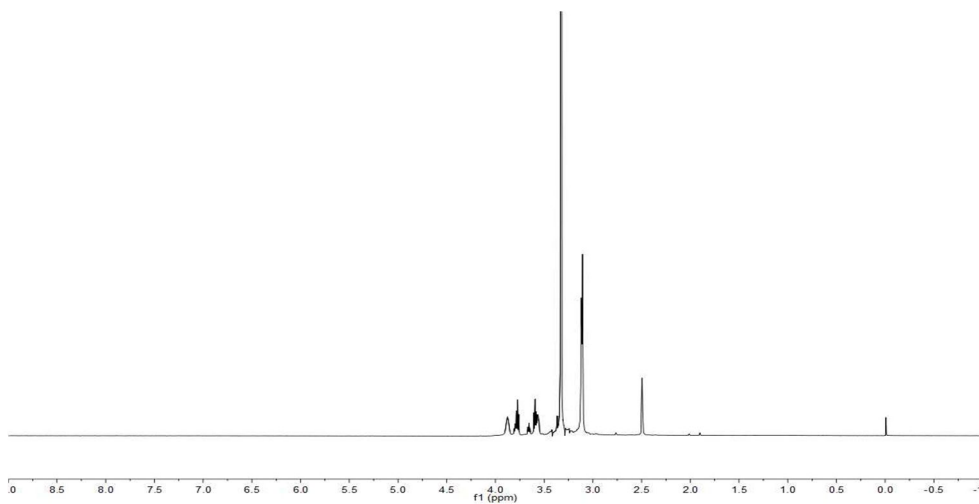


Figure 89. ¹H NMR spectrum of G-4-0

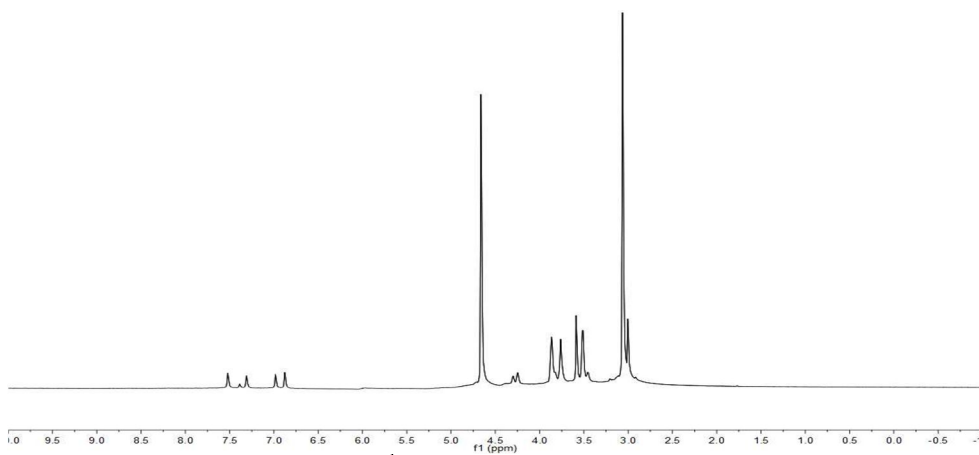


Figure 90. ¹H NMR spectrum of G-4

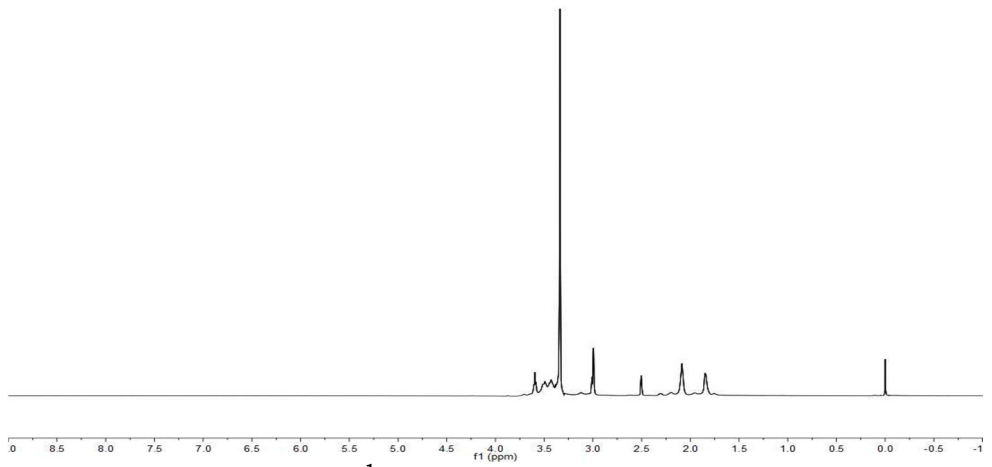


Figure 91. ^1H NMR spectrum of G-5-0

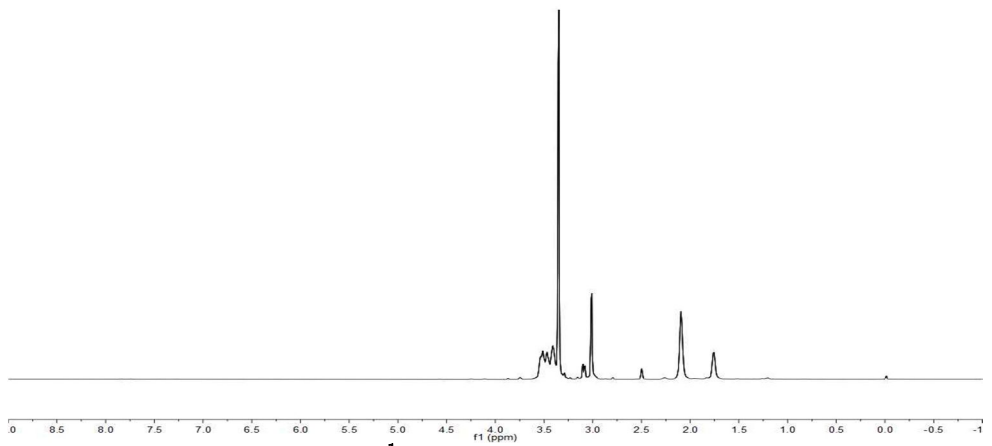


Figure 92. ^1H NMR spectrum of G-5

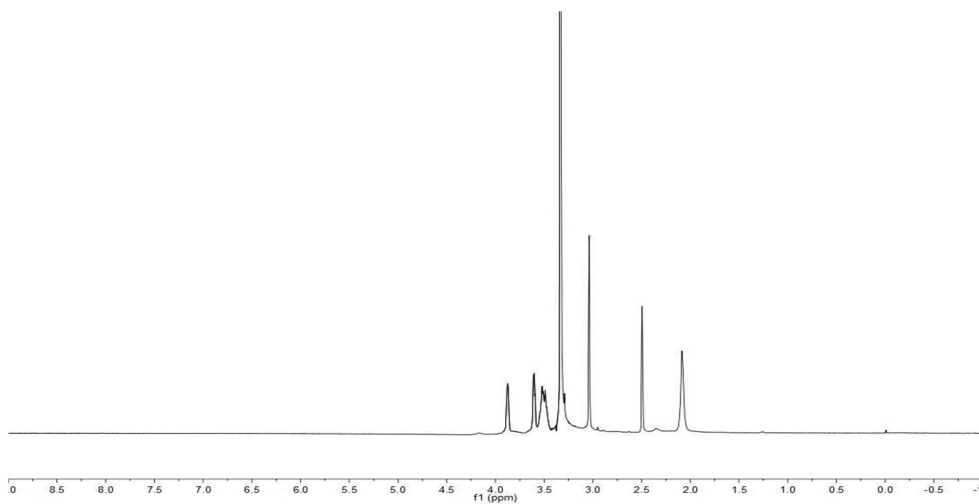


Figure 93. ^1H NMR spectrum of G-6

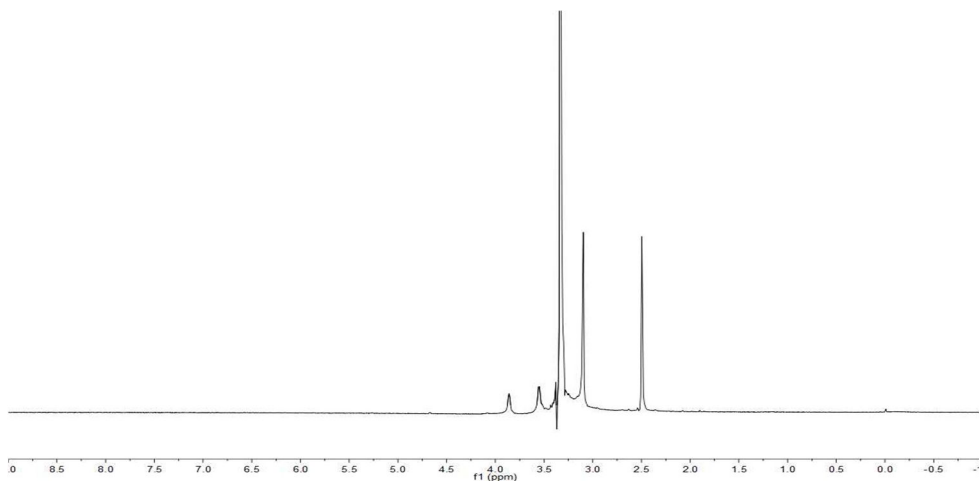


Figure 94. ^1H NMR spectrum of G-7

(vii) H계열 화합물

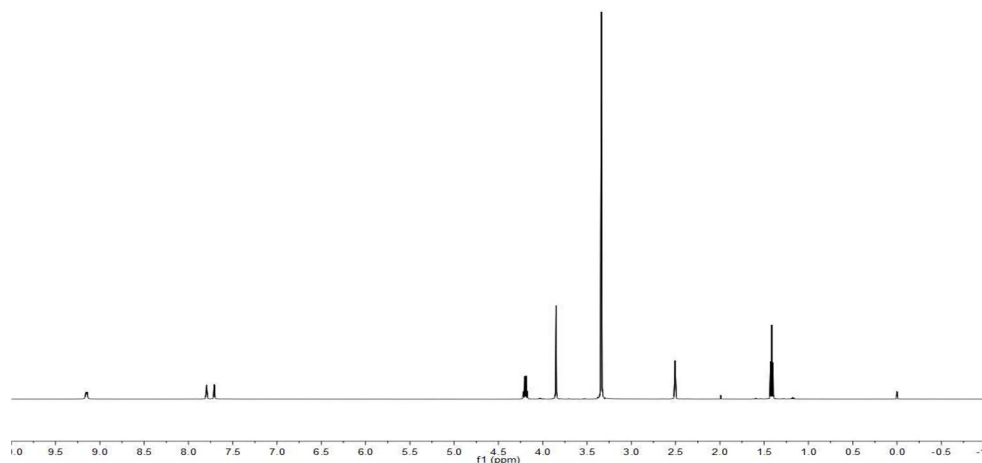


Figure 95. ¹H NMR spectrum of H-1

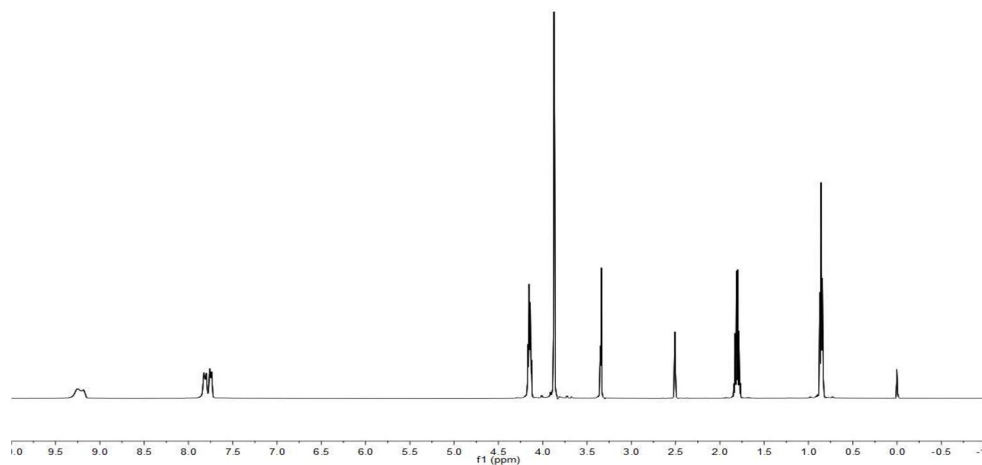


Figure 96. ¹H NMR spectrum of H-2

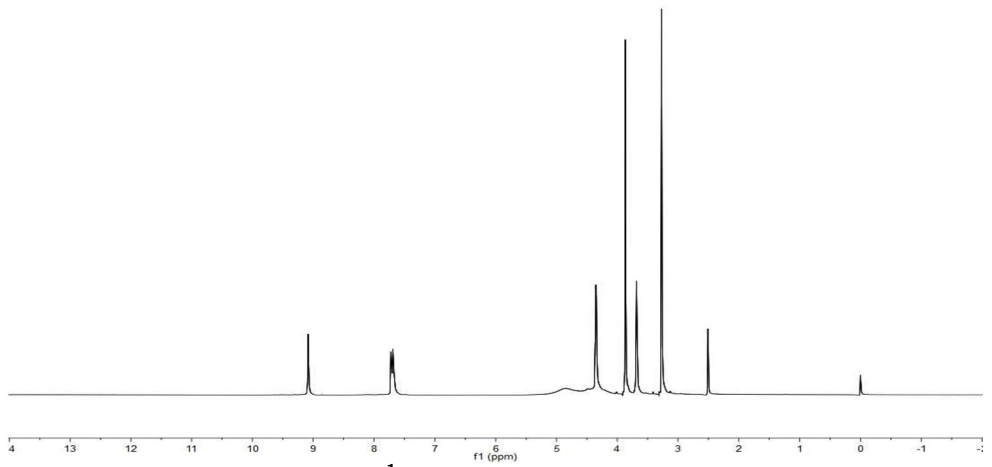


Figure 97. ^1H NMR spectrum of H-3

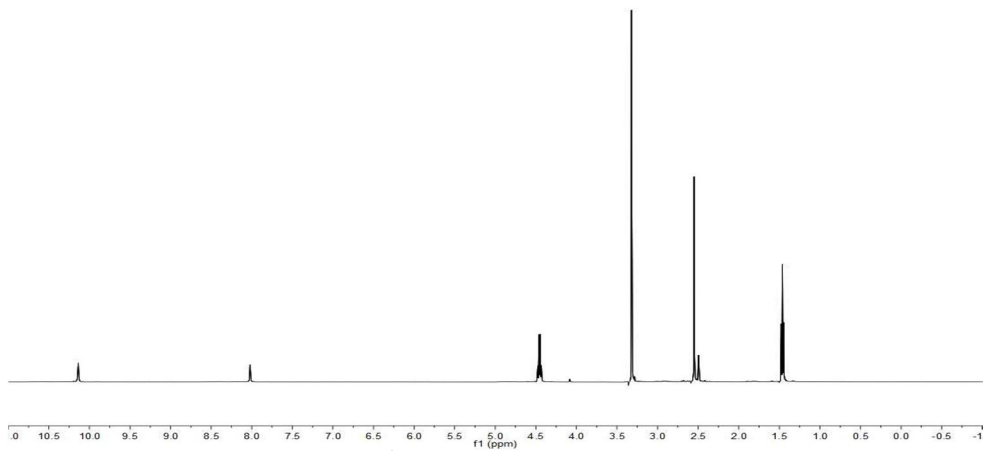


Figure 98. ^1H NMR spectrum of H-4

(viii) I계열 화합물

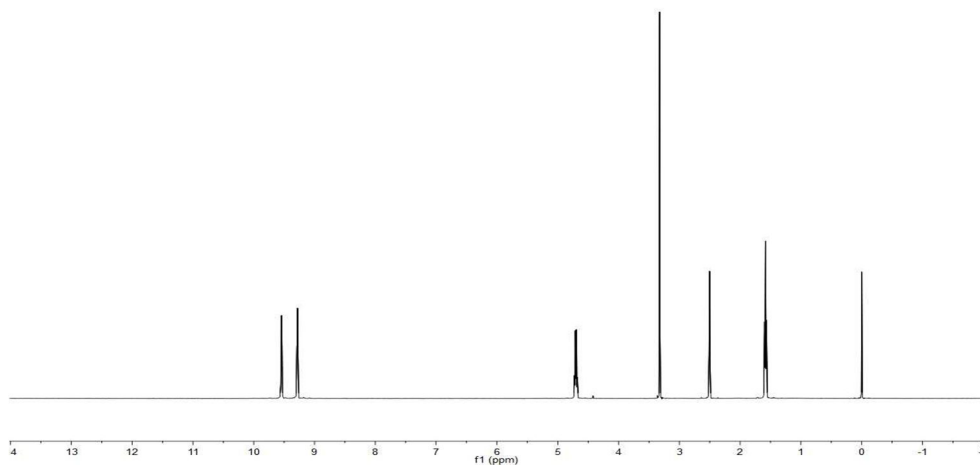


Figure 99. ¹H NMR spectrum of I-1

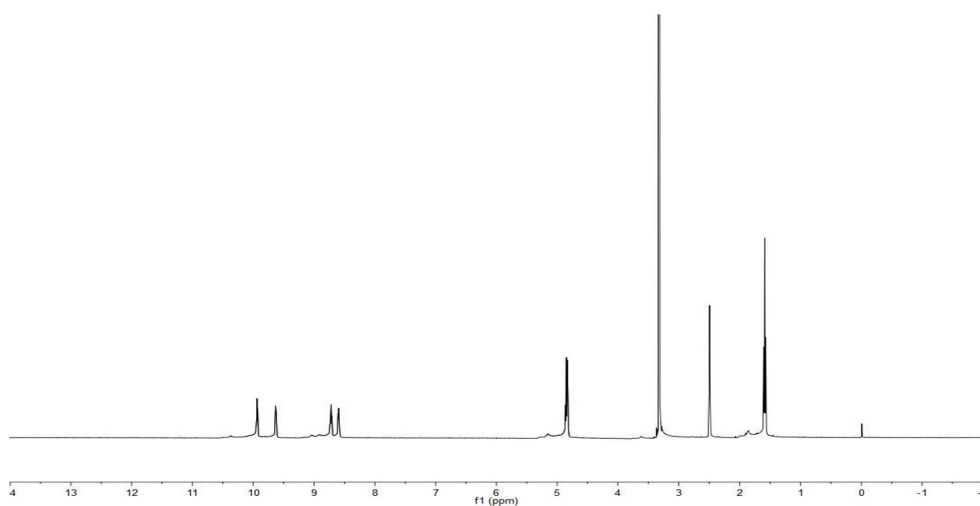


Figure 100 ¹H NMR spectrum of I-2

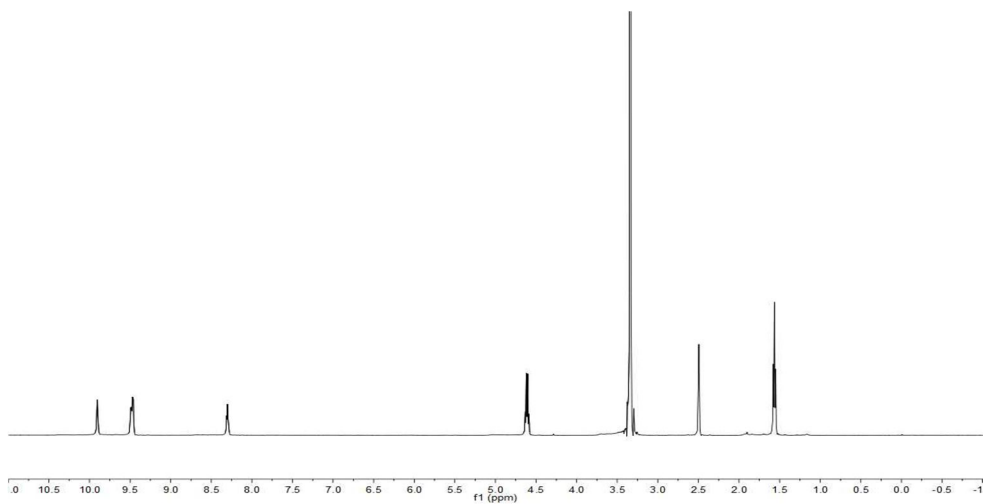


Figure 101. ^1H NMR spectrum of I-3

(ix) J계열 화합물

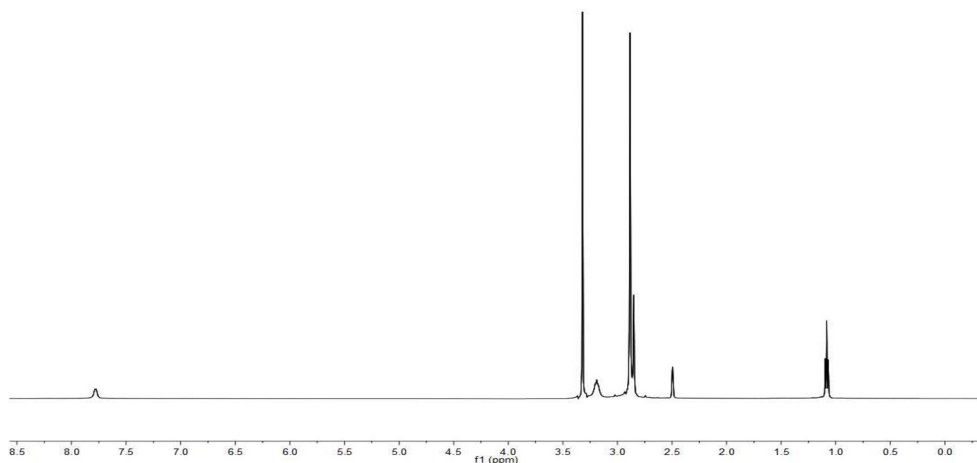


Figure 102. ¹H NMR spectrum of J-1-0

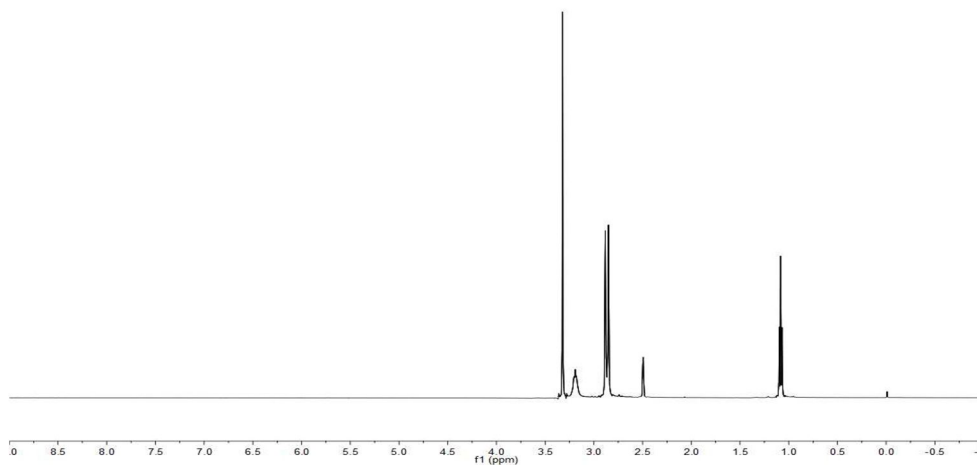


Figure 103. ¹H NMR spectrum of J-1