



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

석사학위 청구논문

수계 유기 레독스 흐름 전지용
음극 활물질의 설계 및 합성

2024

성신여자대학교 대학원

화 학 과

최 정 이

채 정 현 교수 지도

석사학위 청구논문

수계 유기 레독스 흐름 전지용
음극 활물질의 설계 및 합성

2024

성신여자대학교 대학원

화 학 과

최 정 이

수계 유기 레독스 흐름 전지용
음극 활물질의 설계 및 합성

채 정 현 교수 지도

이 논문을 석사학위 논문으로 제출함

2024년 6월

성신여자대학교 대학원

화 학 과

최 정 이

인준서

최정이의 석사학위 논문으로 인준함

2024년 6월

심사위원장 이지연 (서명 또는 인)

심사위원 채정현 (서명 또는 인)

심사위원 박소현 (서명 또는 인)

성신여자대학교 대학원

논문 개요

전 세계적으로 에너지의 수요와 소비가 증가함에 따라 에너지 효율을 높이는 것이 중요해지고 있다. 에너지는 발전소에서 생산한 양과 소비량이 다르거나, 변동성 높은 신재생에너지를 다룰 때 효율성이 떨어진다. 이에 따라 에너지를 안전하게 보관하였다가 적재적소에 전기에너지로 변환하여 사용할 수 있는 에너지 저장 시스템이 연구되고 있다. 그 중 레독스 흐름 전지(Redox flow battery, RFB)는 활물질의 산화-환원 반응을 이용하여 에너지를 저장하는 장치로, 현재 바나듐 RFB가 상용화되어 있다. 최근에는 금속 RFB의 경제성과 낮은 에너지 밀도를 극복하기 위하여 유기화합물을 활물질로써 활용하는 연구가 진행되고 있다.

본 연구에서는 수계 유기 레독스 흐름 전지(Aqueous organic redox flow battery, AORFB)용 음극 활물질로써 Benzophenone과 9-Fluorenone을 모체로 하여 활물질을 설계하고 합성하였다. 이 분자들은 카보닐기에서 일어나는 산화-환원 반응을 통해 에너지를 저장한다. 유기 합성 반응을 이용하면 카보닐기의 산화-환원 상태를 안정화하여 전지의 안정성, 성능 등을 높일 수 있다. 따라서 모체에 전자적 성격이 다른 치환기를 붙여 가역성을 나타내면서, 물에 잘 녹는 음극 활물질의 합성을 연구하였다. 합성한 화합물의 용해도를 측정하고, 순환전압전류법을 통해 산화-환원 가역성을 확인하여 성

능을 비교하고 다음 설계를 모색하였다. 또한 수계에서 9-Fluorenone을 활용하는 경우에 대한 메커니즘 연구를 위해 케톤기가 환원된 알코올 형태의 9-Fluorenol 유도체도 합성하였다.

Abbreviations

Throughout this dissertation, various abbreviations have been employed to save space and enhance readability. For your convenience, a comprehensive list of these abbreviations has been compiled below for easy reference.

ESS	Energy storage system
RFB	Redox flow battery
AORFB	Aqueous organic redox flow battery
WiRAMS	Water-in-redox active molecular salt
CV	Cyclic voltammetry
EWG	Electron-withdrawing groups
EDG	Electron-donating groups

SM	Solubilizing moiety
eq	Equivalent
ACN	Acetonitrile
GC	Gas chromatography
TLC	Thin layer chromatography
DW	Distilled water
EtOAc	Ethyl acetate
Hex	Hexane
LC-MS	Liquid chromatography-mass spectrometer
DCM	Dichloromethane
MTBE	Methyl tert-butyl ether
EtOH	Ethanol
Et ₃ N	triethylamine
DMF	N, N-Dimethylformamide

NMR

Nuclear magnetic resonance

DMSO-d₆

Deuterated dimethyl sulfoxide

D₂O

Deuterium oxide

목 차

논문 개요

Abbreviations

I. 서론	1
1. 레독스 흐름 전지	1
1) 레독스 흐름 전지	1
2) 수계 유기 레독스 흐름 전지	3
2. 수계 유기 레독스 흐름 전지용 음극 활물질	5
1) 유기 레독스 흐름 전지용 음극 활물질	5
2) Benzophenone과 9-Fluorenone의 구조 및 활용	6
3) 수계에서의 9-Fluorenone 반응 메커니즘	10

3. 연구 설계 및 전략	12
1) 연구 가설 및 활물질의 구성	12
2) 활물질의 합성 전략	13
3) 연구 방법	15
II. 결과 및 고찰	16
1. AORFB용 음극 활물질로써 Benzophenone의 합성 및 평가	16
1) 한 개의 linker를 갖는 Benzophenone 유도체의 설계 및 합성	18
2) 두 개의 linker를 갖는 Benzophenone 유도체의 설계 및 합성	23
3) 합성한 Benzophenone 유도체의 농도에 따른 CV 분석	27
2. AORFB용 음극 활물질로써 9-Fluorenone의 합성 및 평가	29
1) 2,7-Dihydroxy-9-fluorenone를 활용한 유도체의 합성	34
2) 2,7-Diamino-9-fluorenone를 활용한 유도체의 합성	47
3) 9-Fluorenone 유도체의 안정성 연구	57
III. 결론	63

IV. 실험	64
1. 실험기기 및 시약	64
1) 실험기기	64
2) 시약.....	64
2. 실험방법	65
1) Benzophenone 유도체의 합성	65
2) 2,7-Dihydroxy-9-fluorenone 유도체의 합성.....	72
3) 2,7-Diamino-9-fluorenone 유도체의 합성	81
REFERENCE	87
ABSTRACT	92
APPENDIX.....	94

List of Figures

Figure 1. 수계 유기 레독스 흐름 전지의 구조 및 활물질 예시	2
Figure 2. RFB 시스템의 전류 밀도 대 에너지 밀도 그래프	3
Figure 3. 유기 RFB의 음극 활물질로 활용되는 다양한 분자들	5
Figure 4. 입체 구조의 BP과 평면 구조의 9-FL.....	6
Figure 5. 4C7SFL 등 5개의 9-Fluorenone 유도체의 구조 및 용해도.....	9
Figure 6. AORFB용 활물질의 3가지 구성 요소	12
Figure 7. EWG과 EDG	13
Figure 8. Linker 길이에 따른 이합체 간 거리	14
Figure 9. 산화-환원 가역성을 나타내는 CV 곡선.....	15
Figure 10. 다양한 Benzophenone 모체.....	16

Figure 11. Hydroxyl기의 위치에 따른 1a , 1b 유도체	18
Figure 12. 1a 유도체의 CV 곡선	20
Figure 13. 작용기에 따른 1a 와 1b , 1c 와 1d 유도체의 비교	22
Figure 14. 1c 와 1d 유도체의 CV 곡선	22
Figure 15. 2A 유도체의 CV 곡선	26
Figure 16. 1a , 1c , 2b 유도체의 농도에 따른 CV 결과	27
Figure 17. 1d 유도체의 WiRAMS 개념 적용	28
Figure 18. 2c 유도체의 WiRAMS 개념 적용	28
Figure 19. 3f 유도체의 CV 곡선.....	31
Figure 20. 활물질 합성에 활용한 9-Fluorenone 모체	32
Figure 21. 4b 유도체의 CV 곡선.....	37
Figure 22. 4d 유도체의 CV 곡선	40
Figure 23. 4g 유도체의 CV 곡선.....	44
Figure 24. 5b 유도체의 CV 곡선.....	53

Figure 25. 5B 유도체의 CV 곡선.....	56
Figure 26. 3f 유도체의 배터리 셀 테스트 결과	57
Figure 27. FL-OH 의 CV 곡선	58
Figure 28. FL-OH 의 FL 로의 산화 반응: ^1H NMR.....	61
Figure 29. FL-OH 의 FL 로의 산화 반응: LC-MS	62
Figure 30. ^1H NMR spectrum of 1a	94
Figure 31. ^{13}C NMR spectrum of 1a	94
Figure 32. ^1H NMR spectrum of 1b	95
Figure 33. ^{13}C NMR spectrum of 1b	95
Figure 34. ^1H NMR spectrum of 1c	96
Figure 35. ^{13}C NMR spectrum of 1c	96
Figure 36. ^1H NMR spectrum of 1d	97
Figure 37. ^{13}C NMR spectrum of 1d	97
Figure 38. ^1H NMR spectrum of 2a	98

Figure 39. ^{13}C NMR spectrum of 2a	98
Figure 40. ^1H NMR spectrum of 2b	99
Figure 41. ^{13}C NMR spectrum of 2b	99
Figure 42. ^1H NMR spectrum of 2c	100
Figure 43. ^{13}C NMR spectrum of 2c	100
Figure 44. ^1H NMR spectrum of 4a	101
Figure 45. ^{13}C NMR spectrum of 4a	101
Figure 46. ^1H NMR spectrum of 4b	102
Figure 47. ^{13}C NMR spectrum of 4b	102
Figure 48. ^1H NMR spectrum of 4c	103
Figure 49. ^{13}C NMR spectrum of 4c	103
Figure 50. ^1H NMR spectrum of 4d	104
Figure 51. ^{13}C NMR spectrum of 4d	104
Figure 52. ^1H NMR spectrum of 4e	105

Figure 53. ^{13}C NMR spectrum of 4e	105
Figure 54. ^1H NMR spectrum of 4f	106
Figure 55. ^{13}C NMR spectrum of 4f	106
Figure 56. ^1H NMR spectrum of 4g	107
Figure 57. ^{13}C NMR spectrum of 4g	107
Figure 58. ^1H NMR spectrum of 4h	108
Figure 59. ^{13}C NMR spectrum of 4h	108
Figure 60. ^1H NMR spectrum of FL-OH	109
Figure 61. ^{13}C NMR spectrum of FL-OH	109
Figure 62. ^1H NMR spectrum of 2,7-Diamino-9-fluorenone	110
Figure 63. ^{13}C NMR spectrum of 2,7-Diamino-9-fluorenone	110
Figure 64. ^1H NMR spectrum of 5a	111
Figure 65. ^{13}C NMR spectrum of 5a	111
Figure 66. ^1H NMR spectrum of 5b	112

Figure 67. ^{13}C NMR spectrum of 5b	112
Figure 68. ^1H NMR spectrum of 5c	113
Figure 69. ^{13}C NMR spectrum of 5c	113
Figure 70. ^1H NMR spectrum of 5d	114
Figure 71. ^{13}C NMR spectrum of 5d	114

List of Tables

Table 1. 합성한 Benzophenone 유도체.....	17
Table 2. 3A 유도체	30
Table 3. 9-Fluorenone 유도체의 합성 및 구분	33
Table 4. 4A 유도체의 용해도	37
Table 5. 4B 유도체의 용해도	40
Table 6. 9-Fluorenone 알킬 사슬에 따른 용해도 비교	42
Table 7. 4C 유도체의 용해도	46
Table 8. 2,7-Diamino-9-fluorenone을 모체로 하여 합성한 유도체.....	49
Table 9. 9-Fluorenone 모체에 따른 용해도 비교	53
Table 10. 5A, 5B 유도체의 용해도	56

Table 11. FL-OH의 FL로의 산화 반응 조건..... 60

I. 서론

1. 레독스 흐름 전지

1) 레독스 흐름 전지

세계적으로 증가하는 전력 사용량에 대응하기 위해서는 에너지의 효율적 사용과 더불어, 신재생에너지 발전량을 늘려야 한다.¹ 하지만 태양광이나 풍력 등을 이용하는 신재생에너지는 변동성 높은 에너지 발전 방식으로, 에너지 저장 시스템 (ESS)이 필수적이다.^{2,3} ESS는 잉여 에너지를 저장하고 필요할 때 공급하여 에너지 효율을 높이는 장치로, 신재생에너지의 변동성을 보완하고 전력 안정성을 향상시킨다.⁴ 다양한 ESS 종류 중 리튬 이온 배터리는 가장 널리 사용되지만, 잦은 폭발 및 화재로 대용량 ESS에는 적합하지 않다.⁵ 이에 따라 대용량의 에너지를 오랜 시간 저장할 수 있는 레독스 흐름 전지 (RFB)가 ESS로 주목받고 있다.⁶

RFB는 전해액 속 활물질 (Active material)의 산화-환원 반응을 이용하여 충·방전되는 배터리이다. 활물질은 전해액에 용해된 상태로 각 외부 탱크에 저장되어 있으며, 방전 시 환원 반응이 일어나는 전해액을 양극액 (Catholyte), 산화 반응이 일어나는 전해액을 음극액 (Anolyte)이라 한다.¹ 이는 전해액과 전해 셀이 분리되어 있어 다른 이차전지와 달리 배터리의 출력과 용량을 독립적으로 설계할 수 있다는 장점이 있다.⁶ 액체 상태의 전해액은 탱크에서 펌프에 의해 각각의 반쪽 셀로 순환되며, 전해 셀은 두 개의 전극과 이온교환막으로 구성되어 있다. 활물질의 산화-환원 과정에서 이온교환막을 통해 카운터 이온이 이동하여 전하 균형을 맞춘다 (Figure 1).^{8,9,10,11,12,44}

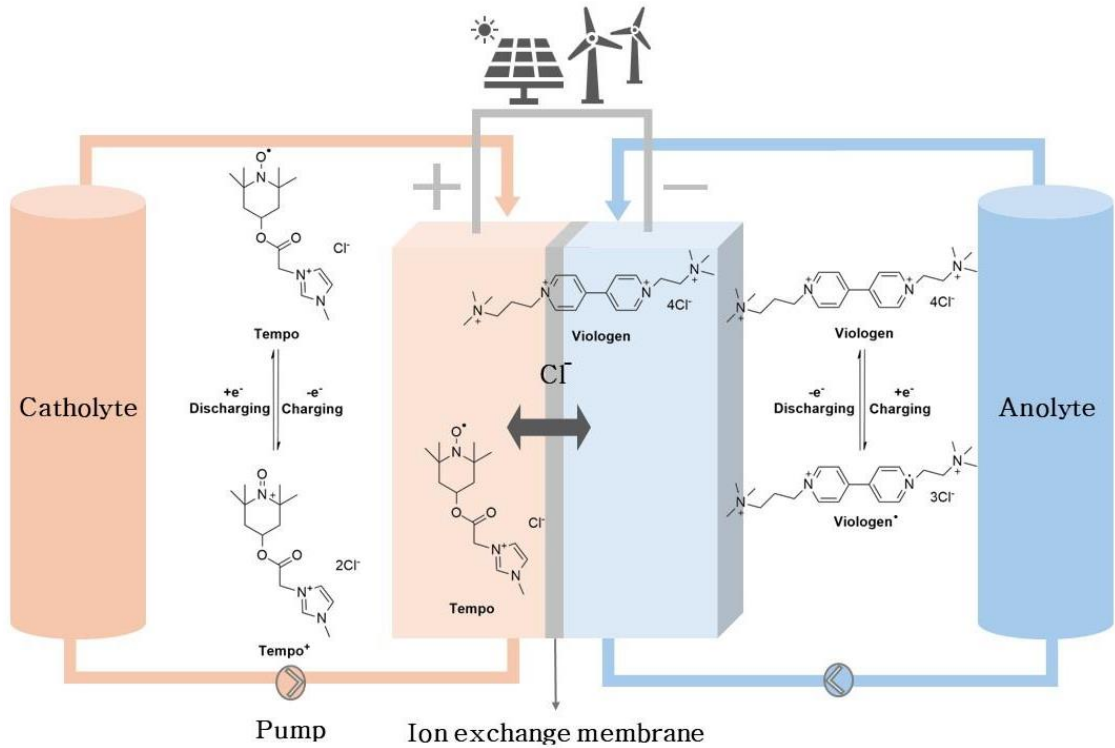


Figure 1. 수계 유기 레독스 흐름 전지의 구조 및 활물질 예시

RFB의 충전은 전해액이 펌프에 의해 셀 내부로 흐르고 공급된 전류에 의해 양극 활물질의 산화 반응이 일어나며 시작된다. 생성된 전자는 외부 회로를 통해 양극에서 음극으로 이동하여 음극 활물질을 환원시키고, 카운터 이온이 이온교환막을 통해 양극액으로 이동한다. 방전 시에는 충전 과정과 반대로 음극액에서는 산화, 양극액에서는 환원 반응이 일어난다. 충전된 RFB를 전원이 필요한 장치에 연결하면, 저장된 화학 에너지가 방전되며 양극액과 음극액은 초기 상태로 돌아간다.¹³ 전해액 속 화학 에너지는 이 과정에서 전기 에너지로 변환되어 외부로 전달된다.^{3,14}

2) 수계 유기 레독스 흐름 전지

RFB에 활용되는 용매-활물질의 조합은 유기계-유기활물질 (□), 유기계-금속활물질 (◇), 수계-금속활물질 (△), 수계-유기활물질 (○)의 네 가지로 구분할 수 있다. 전류 밀도와 에너지 밀도가 높을수록 배터리의 성능이 높아진다 (Figure 2).^{3,10} 유기계 유기활물질 (□)은 낮은 전류 밀도를 가지며, 수계 금속활물질 (△)은 상대적으로 높은 전류 밀도를 갖는다. 가장 상용화된 바나듐 RFB (△)는 바나듐의 높은 가격과 에너지 밀도를 조절하기 어려운 금속 물질로 대용량 ESS로의 적용이 제한적이며, 강산/강염기 조건에서 작동하여 부식되는 등의 문제가 있다.^{3,16,17,18}

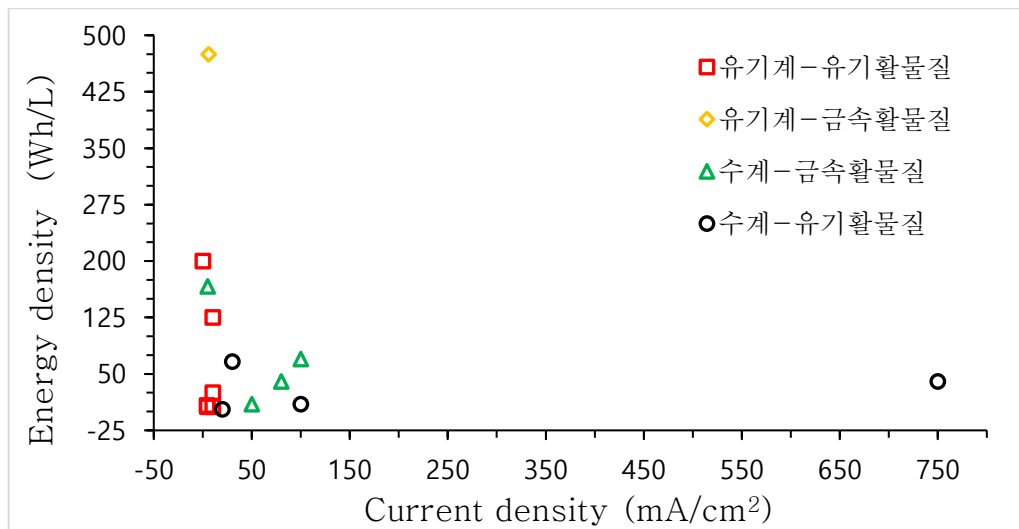


Figure 2. RFB 시스템의 전류 밀도 대 에너지 밀도 그래프

전류 밀도는 전해액의 흐름성, 전극 재료, 전해액의 농도를 개선하여 증가시킬 수 있고, 에너지 밀도는 안정적이고 고농도의 활물질을 대용량의 전해액에 녹여 증가시킬 수 있다. 그러나 일반적으로 활물질을 높은 농도로 녹일수록 전해액의 흐름성이 감소한다.⁶ 고농도 전해액의 높은 흐름성을 위해서는 점도가 낮거나 높은 용해도를 갖는 활물질을 사용하는 것이 중요하다. 이에 따라 유기화합물을 고농도 전해액에서의 활물질로 활용하는 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁹

유기화합물은 자연계에 풍부하며 비용이 비교적 저렴하고, 유기 합성 반응을 통해 에너지 밀도, 용해도, 화합물의 안정성 등을 조절할 수 있다.⁸ 또한 다양한 작용기를 붙여 산화-환원 전위를 조절할 수 있다.²⁰ 초기에는 유기 용매에 용해되는 활물질이 연구되었는데, 이온 전도도가 낮은 유기용매는 전류 밀도가 제한적이다. 따라서 전류 밀도가 높은 물에 녹는 수계 유기 레독스 흐름 전지 (AORFB)가 등장하게 되었다.^{6,21,22,23}

유기화합물에 극성 작용기나 이온성 염 (salts)이 존재하면 물에 용해될 수 있다.²⁴ 수계 전해액은 이온 농도가 높아 비수계 전해액보다 높은 이온 전도도를 가지며 고전류 밀도를 달성하는 데 기여한다. 또한, AORFB는 화재 가능성, 독성, 부식 위험이 없고, 환경친화적인 특징을 가지고 있어 대용량의 장주기 에너지 저장 시스템에 적합하다.²⁵ 따라서 물에 녹는 유기화합물 기반의 활물질 합성 연구가 필요하며, 특히 고에너지 밀도를 달성하기 위한 고수용성 활물질의 합성 전략이 필요하다.

2. 수계 유기 레독스 흐름 전지용 음극 활물질

1) 유기 레독스 흐름 전지용 음극 활물질

현재까지 유기 RFB의 음극 활물질로써 Viologen, Anthraquinone, Phenazine, Alloxazine 등 Figure 3^{26,27}의 분자들이 연구되어 왔다. 이들의 전기화학적 특성과 안정성은 전지의 성능 향상에 중요한 역할을 하며, 유기화합물을 물에 녹여 전기화학적으로 활용하기 위해서는 위 분자들처럼 높은 산화-환원 전위를 가진 방향족 작용기가 필요하다.^{28,29}

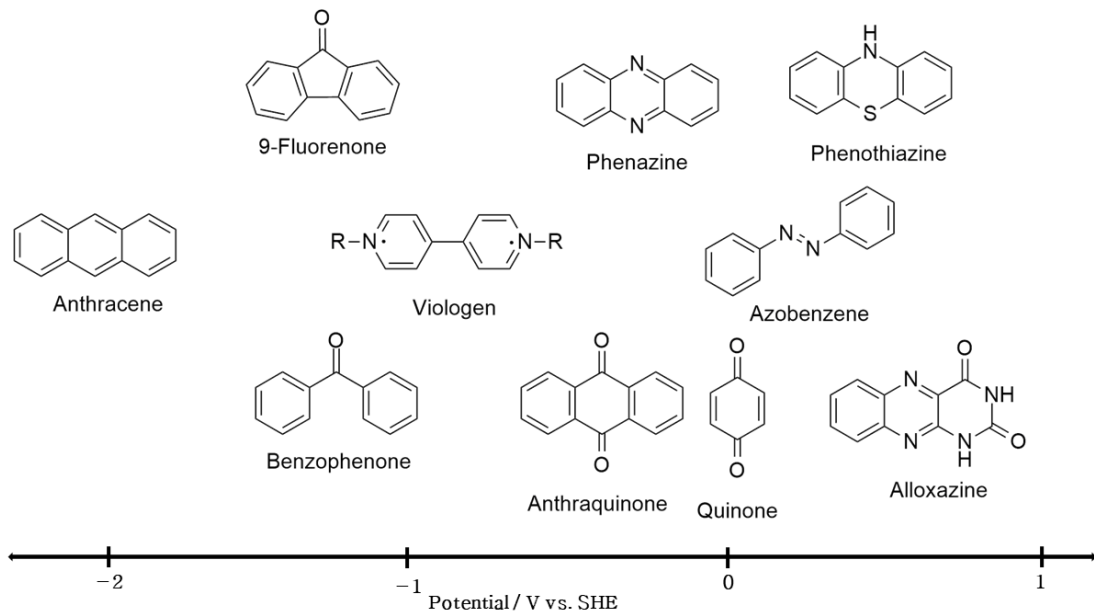


Figure 3. 유기 RFB의 음극 활물질로 활용되는 다양한 분자들

2) Benzophenone과 9-Fluorenone의 구조 및 활용

본 연구에서는 AORFB용 음극 활물질로써 Benzophenone (BP)과 9-Fluorenone (9-FL)을 활용하여 가역성을 띠는 고수용성 음극 활물질을 합성하고자 한다. 두 분자는 고전위 활물질로써, 다양한 전해액 환경에서도 안정적인 산화-환원 전위를 유지할 수 있어 다양한 전기화학 시스템에서 응용 가능하다. RFB에서 연료 역할을 하는 활물질이 안정해야 전지가 장기적으로 안정하게 작동할 수 있고, 고전압 및 고수용성을 나타내야 에너지 밀도를 높일 수 있다.⁶

Benzophenone은 카보닐기의 양쪽에 페닐기가 붙어 있는데 이는 카보닐기를 안정화시킬 뿐 아니라 전자 전달을 최적화하여 높은 산화-환원 전위를 갖는다. 또한 페닐기의 큰 입체 장애로 인해 Anthraquinone이나 9-Fluorenone과 달리, 분자가 겹겹이 쌓일 때 더 많은 공간을 차지할 수 있어 용해도 향상에 도움이 될 것으로 예상하였다. 또한 입체 구조로 작용기가 유연하게 움직여 산화-환원 전위나 가역성에 긍정적인 영향을 끼칠 것으로 예상하였다. 9-Fluorenone은 이중 결합으로 연결된 플루오렌 고리에 카보닐기가 결합한 평면 구조인데, Benzophenone과 마찬가지로 이중 결합과 공명 구조로 인해 전자 전달 효율성이 뛰어나다 (Figure 4).^{3,30,31}

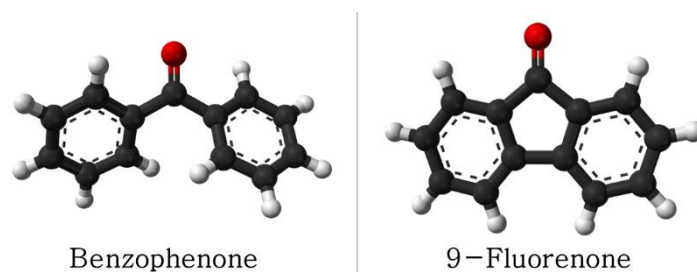
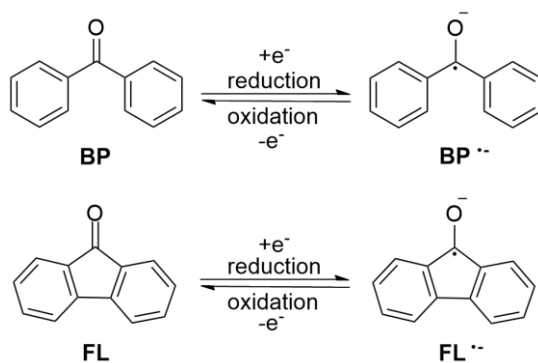


Figure 4. 입체 구조의 BP과 평면 구조의 9-FL

또한 이 분자들은 선행 연구가 많이 이루어진 Anthraquinone과 마찬가지로 카보닐 화합물에 속한다. 카보닐 그룹을 갖는 음극 활물질은 충전 시 케톤기 (C=O)가 라디칼 음이온 형태로 환원되며 에너지가 저장되고, 방전 시 산화 반응을 통해 다시 케톤 형태로 돌아가면서 저장된 에너지가 방출된다 (Scheme 1).^{32,33}

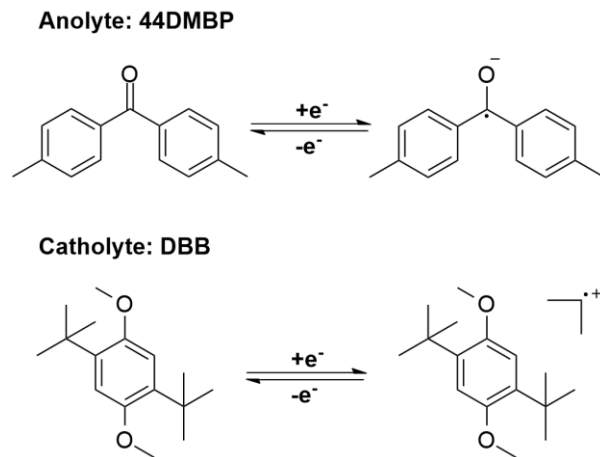


Scheme 1. Benzophenone과 9-Fluorenone의 산화-환원 메커니즘

활물질의 가역적인 산화-환원 반응은 전기화학적 시스템에서 매우 중요하다. 가역적인 반응을 통해 배터리의 재충전과 방전을 반복할 수 있게 하여 배터리의 재사용성과 사이클 안정성을 높인다. 따라서 산화-환원 가역성은 RFB 활물질의 필수적인 조건이 된다. AORFB 음극 활물질로써 Benzophenone과 9-Fluorenone 분자는 비교적 최근에 연구되고 있으며, 각기 다른 구조적 특성을 가지고 있어 새로운 가능성을 제시하며 기존 활물질과는 차별화된 특성을 갖추고 있다.

① Benzophenone 유도체의 활용

최근 연구에서 비수계 RFB 활물질로써 Benzophenone 유도체의 유용성이 입증되었다. 특히, **44DMOBP** (4,4'-Dimethylbenzophenone) | **DBB** (2,5-Di-tert-butyl-1,4-dimethoxybenzene)를 통해 3.08 V의 높은 셀 전압을 달성하였다 (Scheme 2).³⁴



Scheme 2. Benzophenone 기반 비수계 RFB

Benzophenone 기반의 비수계 유기 RFB 연구는 전극과 전해액의 최적화 및 기능을 도입하는 방법으로 전기화학적 특성을 탐구해왔다. 이를 바탕으로 본 연구에서는 Benzophenone을 수계에서 활용하기 위한 유기 합성 연구를 진행하였다.

② 9-Fluorenone 유도체의 활용

2021년 퍼시픽 노스웨스트 국립 연구소(PNNL)에서 **4C7SFL** (4-carboxylic-7-sulfonate fluorenone)을 합성하여 2 M NaOH에서 최대 1.5 M의 용해도를 갖는다고 발표하였다. AORFB용 음극 활물질로 사용된 **4C7SFL**은 9-Fluorenone에 2개의 염 작용기를 비대칭적으로 붙여, 강염기 용액에서의 용해도를 높인 것으로 보인다. 또한 두 작용기인 카복실기와 황산염의 위치를 다양하게 합성한 화합물들의 비교를 통해, 분자의 비대칭성이 증가할수록 용해도가 높아진다고 보고하였다 (Figure 5).³³

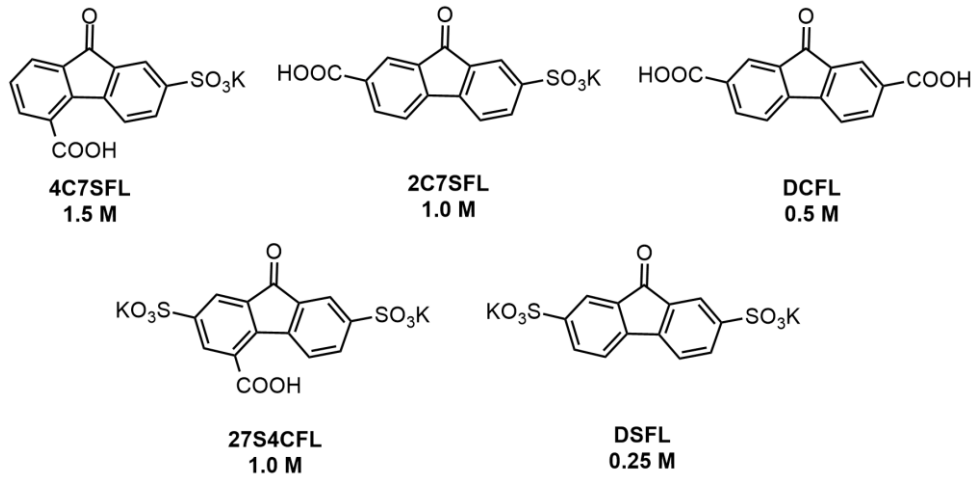
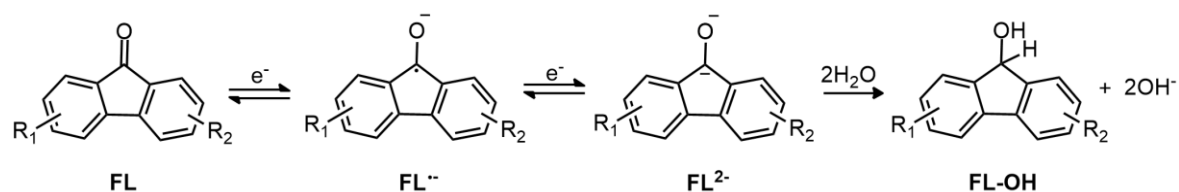


Figure 5. 4C7SFL 등 5개의 9-Fluorenone 유도체의 구조 및 용해도

3) 수계에서의 9-Fluorenone 반응 메커니즘

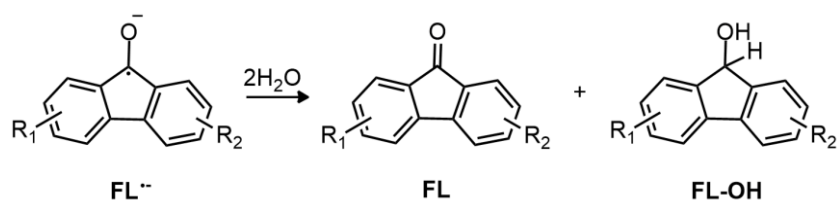
RFB 활물질로써 9-Fluorenone (FL)을 활용한 연구는 아직 많지 않으며, 특히 수계에서의 활용은 더욱 적다. 왜냐하면 수계에서는 다음과 같은 부반응 생성물로 비가역적인 알코올 화합물이 생길 수 있기 때문이다.

전기화학적 시스템에서 FL은 가역적인 산화-환원 반응을 통해 $FL^{\cdot-}$ 이 되고, 두 번째 환원 반응까지 거치면 반응성이 더 높은 FL^{2-} 가 된다. 여기서 수계에 존재하는 많은 물 분자와 FL^{2-} 가 반응하여 FL-OH가 생길 수 있다. 생성된 FL-OH은 안정한 화합물로, 배터리 작동 과정에서 FL으로 산화되지 않으며, 배터리의 충방전에 활용할 수 없는 부반응 생성물로 여겨진다 (Scheme 3).³³



Scheme 3. 수계에서 9-Fluorenone의 반응

그런데 PNNL 연구 그룹에서 4C7SFL의 충전 과정에서의 disproportionation 메커니즘 (Scheme 4)을 제안하였다.³³ 제안된 메커니즘은 충전 과정에서 생성된 $FL^{\cdot-}$ 이 disproportionation 반응을 통해 FL과 FL-OH를 생성하는 것이다. 연구진들은 충전된 전해액의 1H NMR에서 FL-OH를 관찰하고, 전자 스핀 공명 분석에서 $FL^{\cdot-}$ 을 관찰하며 이 반응을 제안하였다.



Scheme 4. 4C7SFL의 제안된 disproportionation 메커니즘

본 연구에서 FL-OH를 합성하여 disproportionation 메커니즘을 따르는지, 따른다면 FL으로 돌아가는 비율은 어느 정도인지 등에 대해 연구하였다. 9-Fluorenone의 반응 메커니즘 연구는 AORFB 충·방전 주기 동안 화합물의 구조적 변화를 이해하는 데 중요하며, 부반응의 원인을 알게 되면 이를 억제하는 방법을 모색할 수 있어 RFB의 성능과 효율성을 높이는 데 도움이 된다.

3. 연구 설계 및 전략

1) 연구 가설 및 활물질의 구성

본 연구에서는 WiRAMS (Water-in-Redox Active Molecular Salt) 개념을 활용하여 Benzophenone과 9-Fluorenone을 AORFB용 음극 활물질로써 합성하고자 하였다. WiRAMS는 고수용성의 활물질을 물의 활성을 억제할 수 있을 정도로 고농도로 녹여 높은 셀 전압을 달성하는 개념이다.³⁵ 그러나 일반적으로 높은 농도의 활물질은 전해액 내 전하 운반체의 이동성을 저해하고, 점도를 증가시킨다. 이에 고수용성 갖는 활물질을 합성하기 위해 활물질을 다음과 같이 구분하고 각 반응을 설계하였다.

AORFB용 활물질은 산화-환원 반응이 일어나는 모체 부분인 redox moiety, 모체와 친수성 작용기를 이어주는 linker, 친수성 작용기를 갖는 solubilizing moiety (SM)의 3가지 부분으로 구분할 수 있다 (Figure 6). 카운터 이온으로는 적당한 크기를 가지면서도 이온 결합 성질을 갖는 chloride ion (Cl^-)으로 고정하여 활물질을 합성하였다.

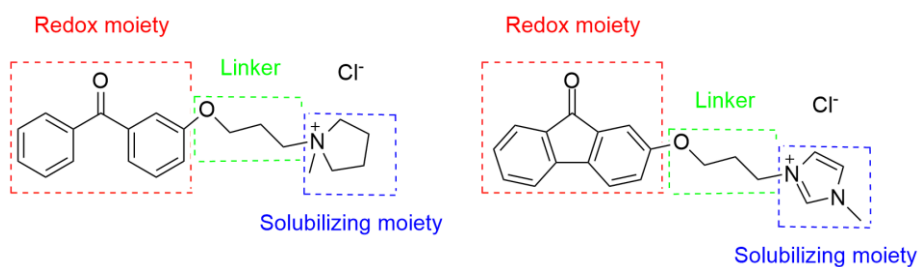


Figure 6. AORFB용 활물질의 3가지 구성 요소

2) 활물질의 합성 전략

Benzophenone과 9-Fluorenone을 모체로 사용하고 linker와 SM 부분을 다양화하여 고수용성을 달성하는 활물질을 합성하고자 한다. 방전 시 산화 반응이 일어나는 음극 활물질은, 산화 반응이 잘 일어날수록 성능이 좋다고 평가된다.³⁸ 일반적으로 redox moiety 주변에 EWG을 붙여, 전자 밀도를 낮추고 HOMO와 LUMO의 에너지 준위를 낮추어, 산화 반응을 촉진시킨다 (Figure 7).^{39,40} 또한 전자를 끄는 특성으로 산화된 양이온을 안정화하여 전지의 성능을 높인다.

본 연구에서는 EWG를 도입하는 기존의 알려진 연구 방법과 달리 EDG을 활용하였다. 이는 linker와 SM를 붙여 여러 개의 양이온을 갖는 고수용성 활물질 합성을 전략으로 하였기 때문이다. 모체로는 linker 및 SM을 순서대로 붙일 수 있도록 hydroxyl- (-OH) 또는 amino- (-NH₂) 작용기를 갖는 Benzophenone과 9-Fluorenone을 활용하였다. Hydroxyl- 혹은 amino- 그룹은 linker를 연결하는 역할을 할 뿐만 아니라, 수계 시스템에서 활물질의 용해도를 향상시키고, 전해액과의 호환성을 최적화하여 안정성과 충·방전 효율을 높일 수 있을 것으로 예상하였다.

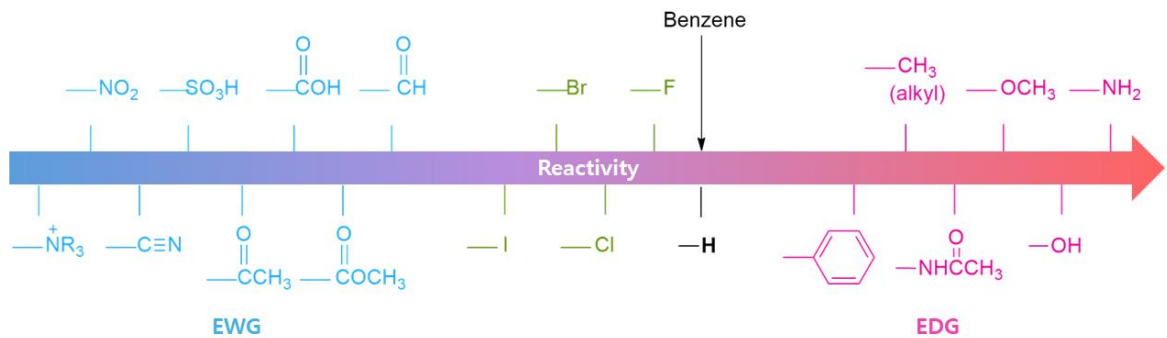


Figure 7. EWG과 EDG

일반적으로 linker의 탄소 사슬이 길어질수록 비극성도가 높아져 물에 대한 용해도가 낮아진다. 하지만 사슬의 길이가 너무 짧은 **a**의 경우, 판상 구조 간의 상호작용이 강화되어 분자 간 aggregation이 일어나 용해도가 향상되지 않는다 (Figure 8).⁴¹ 또한 solubilizing moiety의 개수가 많을수록 물에 대한 용해도가 높아지며, 종류에 따라서도 용해도가 달라지는 것을 고려해 다양한 SM 중 용해도를 높이는 SM를 찾고자 하였다.

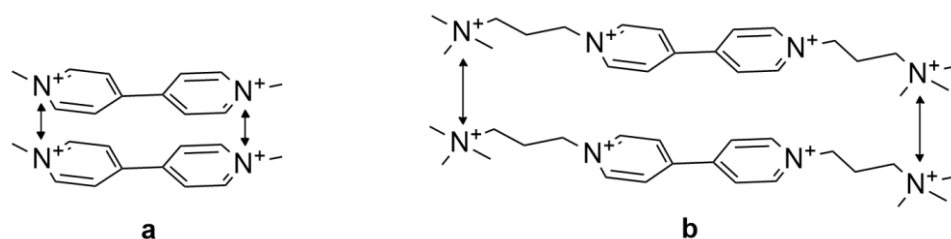


Figure 8. Linker 길이에 따른 이합체 간 거리

2) 연구 방법

Benzophenone과 9-Fluorenone 모체에 유기 합성 반응을 통해 linker와 SM을 차례로 붙여, 물에 녹는 활물질을 합성한다. 합성한 유도체는 성상과 점도를 확인한 뒤 최대 용해도를 측정한다. 고체 유도체 1 mmol을 바이알에 담고, DW를 마이크로 피펫으로 10 μL 씩 첨가하여 유도체가 완전히 녹았을 때의 몰랄 농도 (m)를 측정한다. 이때 바이알에 용액의 높이를 표시해두고, 바이알을 씻는다. DW를 10 μL 씩 첨가하여 표시한 눈금까지 채웠을 때의 부피를 이용하여 몰농도 (M)를 측정한다. 이후 산화-환원 반응의 순환전압전류법 (CV)을 통해 가역성을 평가하였다. CV는 RFB 활물질의 전기화학적 특성을 평가하는 기법으로, 전극의 전위를 시간에 따라 변화시켜 발생하는 전류의 변화를 기록한다. CV 곡선이 점대칭으로 나타나면 가역적인 화학 반응을 의미하는 것이다(Figure 9).^{36,37} CV를 통해 활물질의 산화-환원 전위, 전하 이동 특성, 가역성을 파악할 수 있으며, 이는 AORFB의 성능과 안정성을 높이는 데 중요한 역할을 한다.

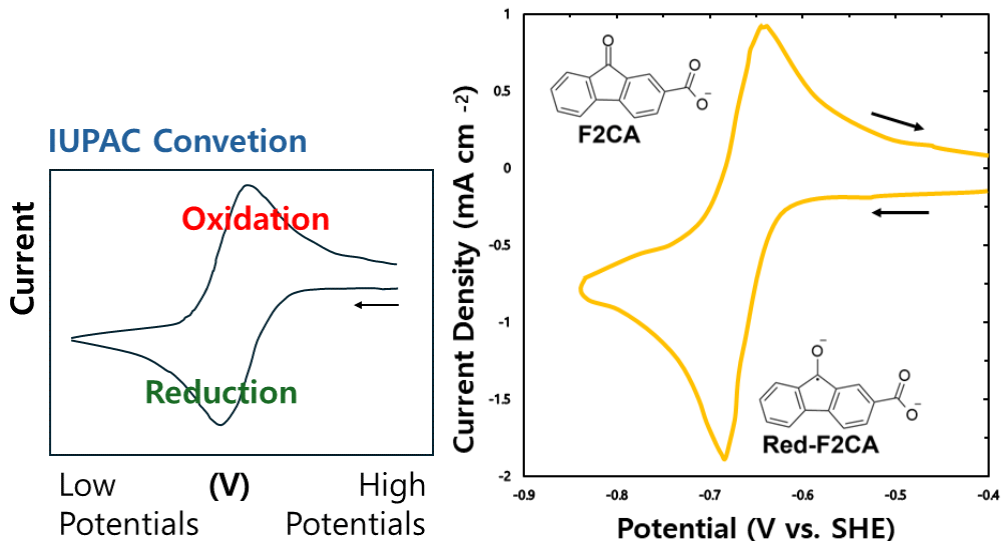


Figure 9. 산화-환원 가역성을 나타내는 CV 곡선

II. 결과 및 고찰

1. AORFB용 음극 활물질로써 Benzophenone의 합성 및 평가

본 챕터에서는 유기화합물인 Benzophenone을 AORFB용 음극 활물질로 활용하기 위한 연구 결과를 다루었다. Benzophenone을 모체로 하는 유도체의 고수용성과 가역성을 위해 반응을 설계하고 합성하였다.

모체의 작용기 개수에 따라 붙일 수 있는 linker와 solubilizing moiety의 개수가 제한된다. 따라서 이를 기준으로 모체를 한 개의 작용기를 가져 한 개의 linker를 붙일 수 있는 **1A**와 두 개의 작용기를 가져 두 개의 linker를 붙일 수 있는 **2A**로 나누었다. 작용기의 종류나 위치가 다른 모체를 활용하여 총 7개의 Benzophenone 유도체를 합성하였다 (Figure 10, Table 1).

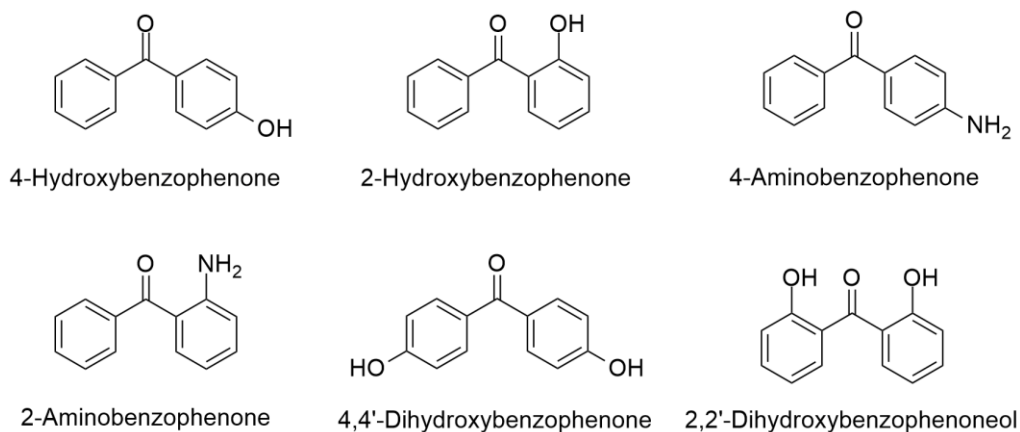
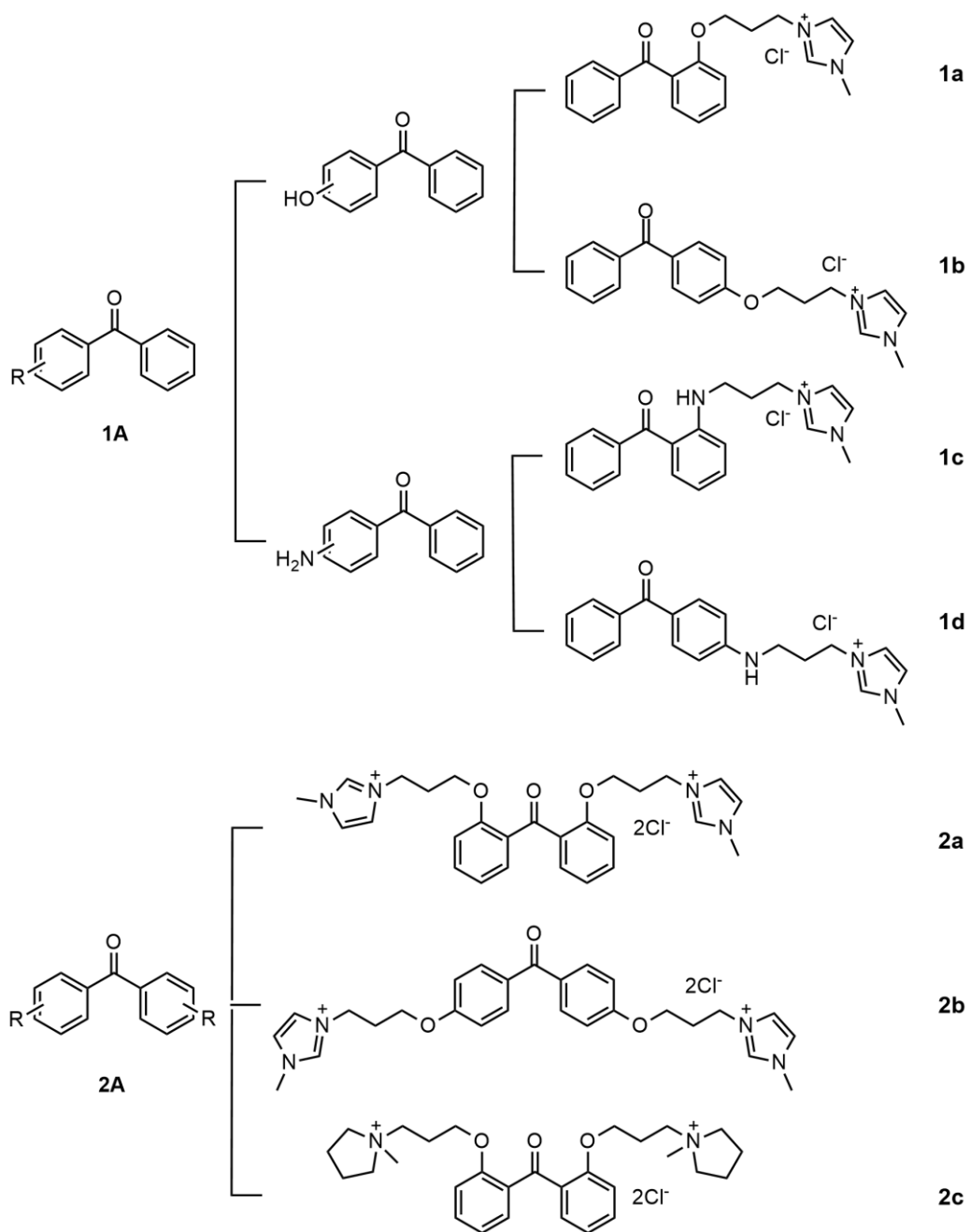


Figure 10. 다양한 Benzophenone 모체

Table 1. 합성한 Benzophenone 유도체



1) 한 개의 linker를 갖는 Benzophenone 유도체의 설계 및 합성

① Ether linker를 갖는 유도체의 합성과 전기화학적 특성: **1a**와 **1b**

1a와 **1b** 유도체는 케톤기 (C=O)로부터 hydroxyl기가 ortho 위치 혹은 para 위치에 있는지에 따른 위치 이성질체이다. 작용기의 위치에 따라 물리적, 전기화학적 차이가 있는지 확인하고자 두 유도체를 설계하였다 (Figure 11).

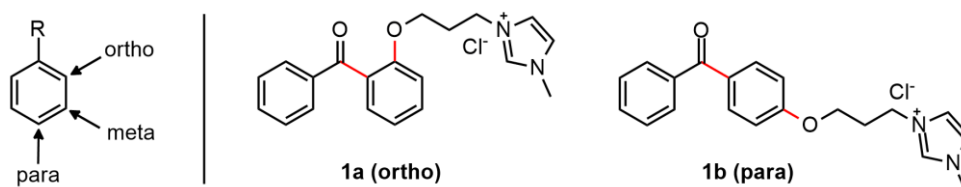
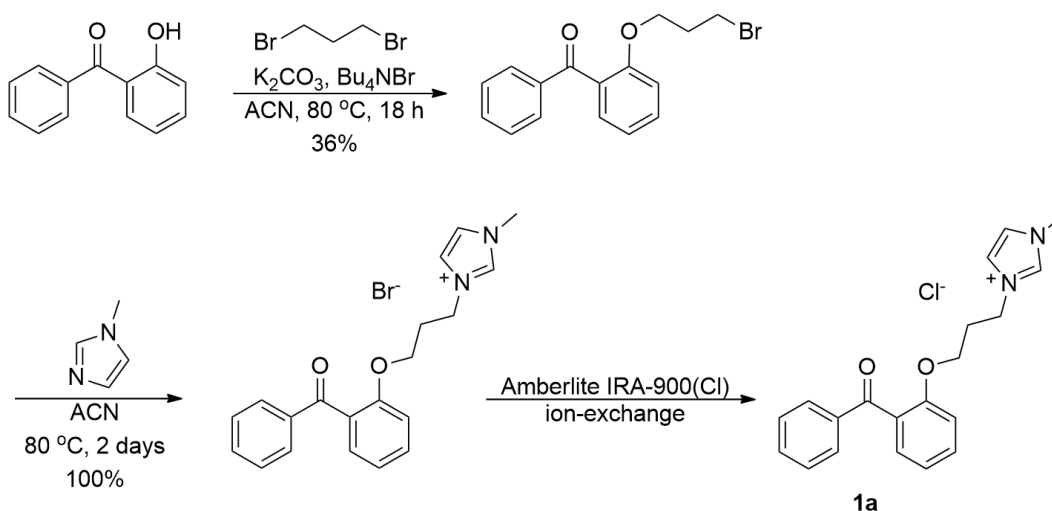


Figure 11. Hydroxyl기의 위치에 따른 **1a**, **1b** 유도체

1a 유도체의 합성 방법은 다음과 같다. 반응 용기에 출발물질인 2-hydroxybenzophenone 1.0 eq과 K_2CO_3 2.0 eq을 취한다. 0.3 M에 해당하는 ACN과 1,3-dibromopropane 6.0 eq을 가한 뒤, 80 °C에서 18시간 동안 reflux하며 교반한다. 반응 양상은 GC와 TLC로 확인한다. 반응이 끝난 유기층을 DW로 씻고, EtOAc와 Hex을 이용해 column chromatography를 진행한다. 이렇게 2-hydroxybenzophenone에 propyl기 linker가 붙은 흰색 고체 화합물을 36%의 수율로 얻었다.

이후 합성한 화합물 1.0 eq에 0.5 M ACN 용매와 1-methylimidazole 1.2 eq을 넣고, 80 °C에서 reflux하며 이틀간 교반하여 SM를 붙인다. 반응 양상은 TLC로 확인하며 반응이 끝난 수층을 EtOAc로 씻는다. 수층을 모아 Amberlite[®] IRA-900 (Cl), ion exchange resin을 담은 컬럼관에 통과시켜 Br⁻를 Cl⁻로 음이온 치환한 뒤 용매 (물)를 말려 최종적으로 황색 액체 상태의 **1a** 유도체를 36% 수율로 얻었다 (Scheme 5).



Scheme 5. **1a** 유도체의 합성

1b 유도체는 4-Hydroxybenzophenone을 출발물질로 사용해 위와 같은 방법으로 합성하여 투명색 액체를 55%의 수율로 얻었다. **1a**와 **1b** 유도체 모두 진득한 액체 상태로 얻어져 성상이나 용해도의 차이는 없었고, 전기화학적 테스트를 통해 작용기의 위치에 따라 가역성이나 산화-환원 전위의 차이가 있는지 확인하였다.

하지만 CV에서 산화 반응의 전류가 관찰되지 않으며 가역성이 나타나지 않았다. 도형으로 표시한 곳에서는 일부 가역성이 나타나지만, 이는 AORFB의 활물질로 활용하기는 어렵다고 판단하였다. CV의 측정은 삼전극 구성으로 워킹 전극은 glassy carbon, 카운터 전극은 Pt wire, 레퍼런스 전극은 Ag/AgCl (1 M KCl) 을 사용하였다. 합성한 유도체를 DW에 각각 10 mM와 20 mM (>2.0 M)로 용해시킨 뒤 주사 속도는 20 mV/s로 설정하여 측정하였다 (Figure 12).⁴⁵

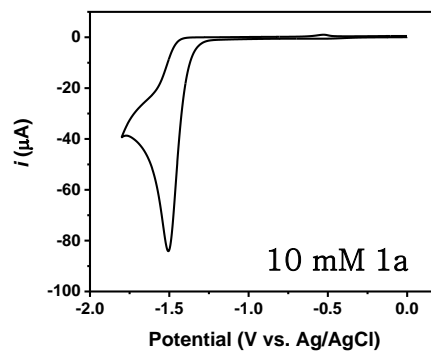
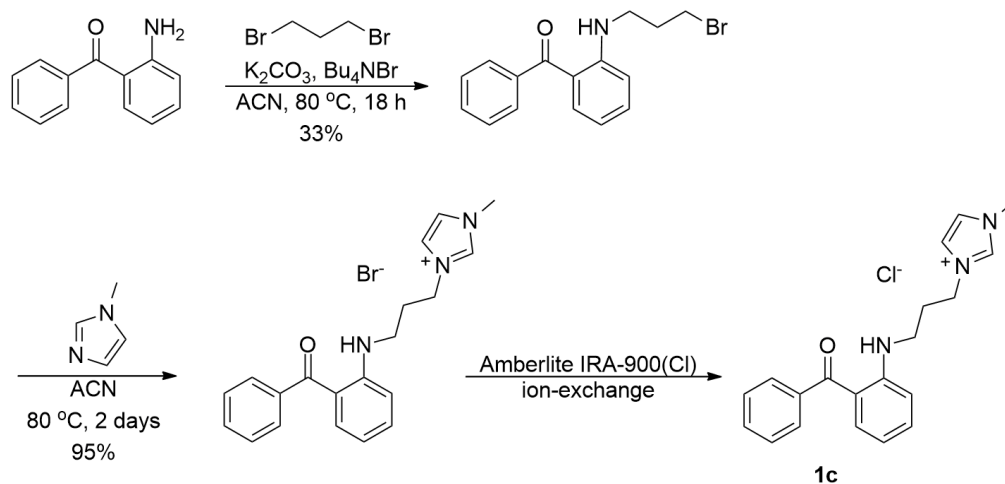


Figure 12. 1a 유도체의 CV 곡선

② Amine linker를 갖는 유도체의 합성과 전기화학적 특성: **1c**와 **1d**

Linker로 amine기를 갖는 유도체를 합성하여 hydroxyl기 linker를 갖는 유도체 **1a**, **1b**와 물리적 혹은 전기화학적 차이가 있는지 확인하고자 하였다. **1c**와 **1d** 유도체는 앞선 합성 방법에서 amino기를 가진 모체를 이용해 합성하였으며, 각각 31%의 수율을 갖는 노란색 액체의 **1c** 유도체와 수율 23%를 갖는 연두색 액체의 **1d** 유도체를 얻었다 (Scheme 6).



Scheme 6. **1c** 유도체의 합성

1a는 노란색 액체, **1b**는 투명한 액체, **1c**는 노란색 액체, **1d**는 연두색 액체로 모두 색깔만 다를 뿐 액체 상태의 화합물이다. 합성한 **1A** 유도체의 경우 전부 흐를 수 있는 정도의 점도를 가진다는 특징을 가져, 고체에 비해 물을 소량 첨가하여 AORFB 활물질로 활용할 수 있을 것으로 예상하였다 (Figure 13).

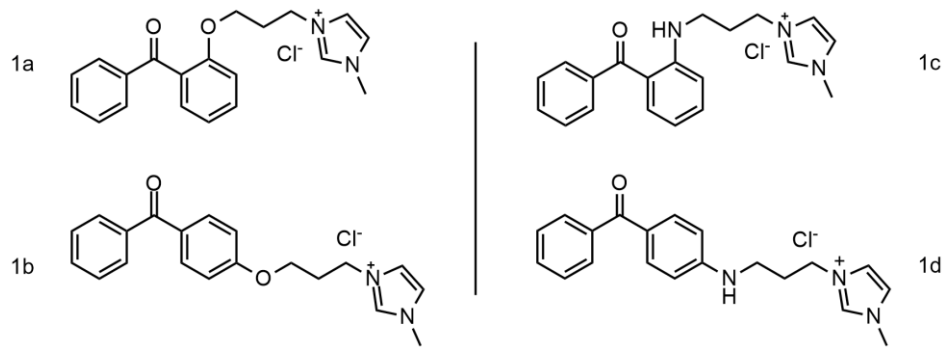


Figure 13. 작용기에 따른 1a와 1b, 1c와 1d 유도체의 비교

하지만 1c와 1d 유도체도 마찬가지로 CV에서 완전한 가역성을 나타내지 않았다. 따라서 AORFB의 활물질로 활용하기는 어렵다고 판단하였고, CV는 앞에서와 같은 방법으로 측정하였다 (Figure 14).⁴⁵

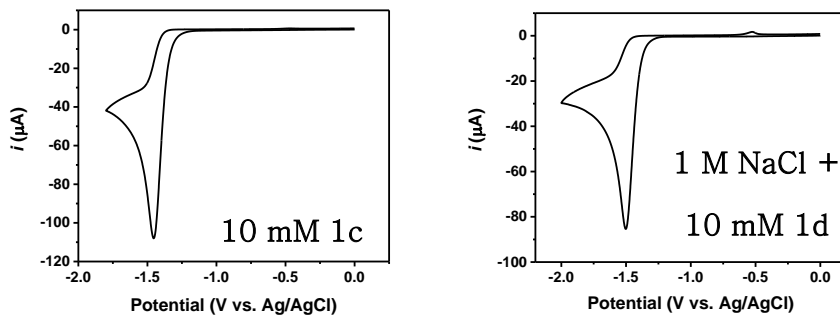
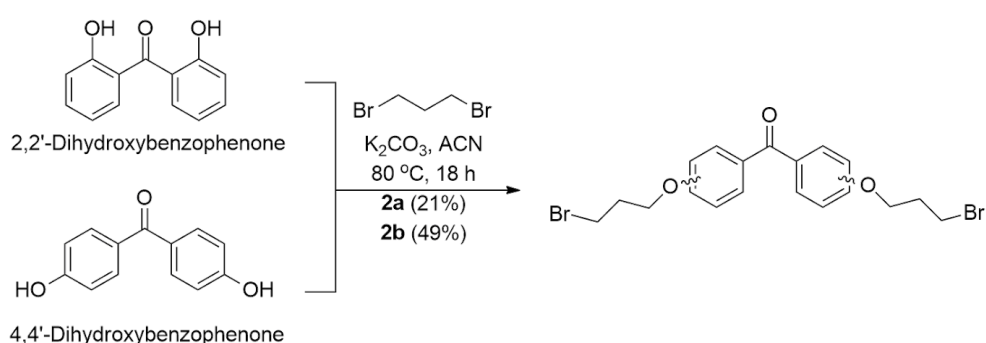


Figure 14. 1c와 1d 유도체의 CV 곡선

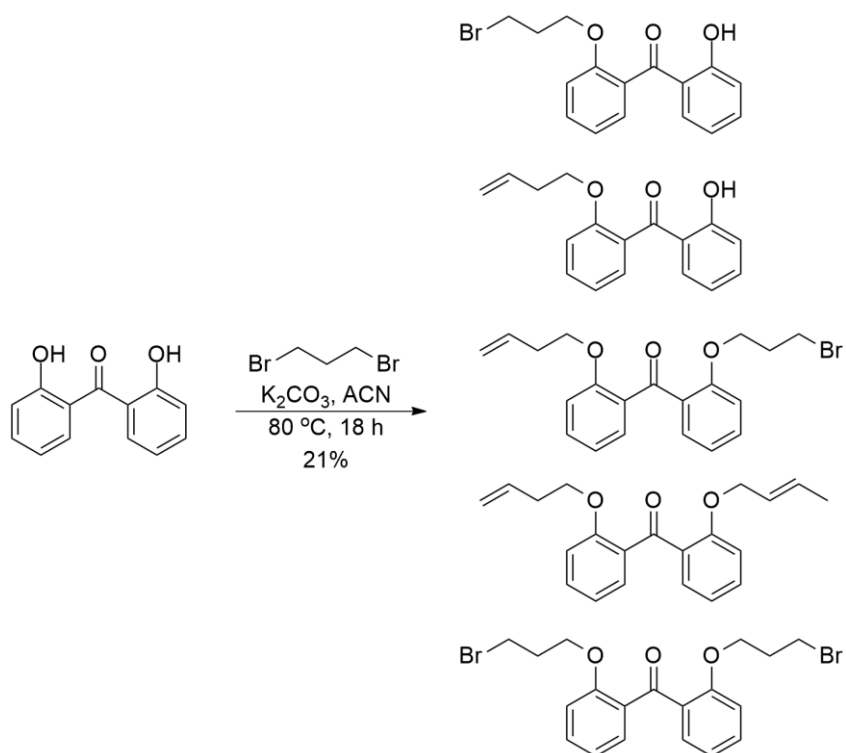
2) 두 개의 linker를 갖는 Benzophenone 유도체의 설계 및 합성

앞선 1)의 연구에서 모체에 linker와 SM가 한 개씩 붙은 **1A** 유도체의 경우, 전기화학적 테스트 결과 가역성을 나타내지 않아 활물질로 활용할 수 없었다. **2A**에서는 hydroxyl 기나 amino기의 작용기를 두 개씩 가진 모체를 활용하여 linker와 SM을 2개씩 붙였다. 2개의 linker와 SM이 산화-환원 반응이 일어나는 카보닐기에 더 많은 전자를 전달하여, 가역성을 나타내기를 기대하였다.

2a와 **2b** 유도체는 각각 2,2'-dihydroxybenzophenone, 4,4'-dihydroxybenzophenone을 출발물질로 사용하였고, K_2CO_3 는 4.0 eq 사용해 앞선 합성 방법처럼 첫 번째 단계의 화합물을 합성하였다. 그런데 **2a** 유도체의 경우 TLC에서 다양한 부반응이 많이 진행되어 **2b** 유도체에 비해 수율이 낮았다. 이는 출발물질의 입체 장애가 커서 S_N2 반응과 경쟁적으로 일어나는 E2 반응이 다양하게 진행된 것으로 확인되었다. **2b** 유도체는 이중 결합 부생성물 1개와 일부 출발물질이 남아 있어 column chromatography로 분리하여 49%의 수율을 얻었다 (Scheme 7, 8).

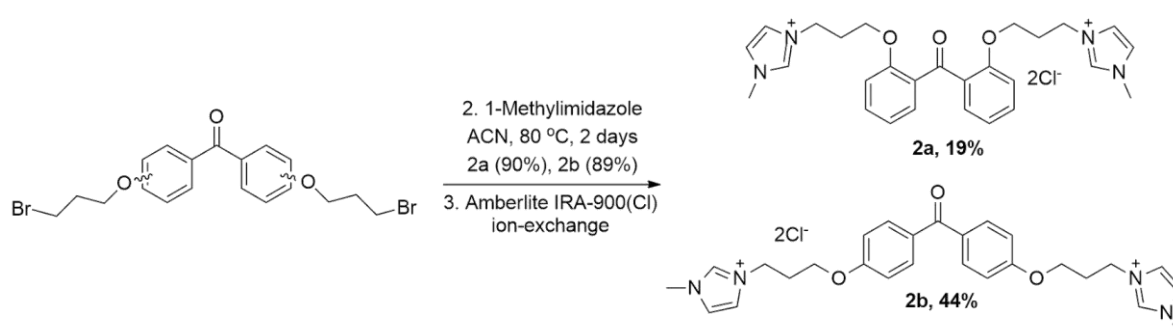


Scheme 7. **2a**, **2b** 유도체의 첫 번째 단계 합성



Scheme 8. 2a 유도체의 첫 번째 단계 합성 시 생기는 반응

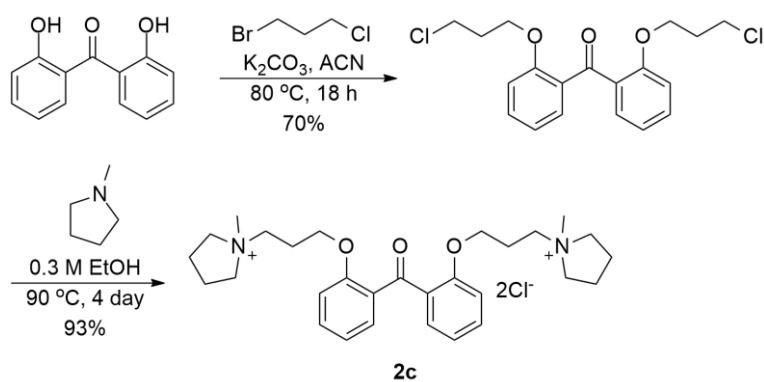
첫 번째 단계의 화합물에 0.5 M ACN과 1-methylimidazole을 2.3 eq 넣고 반응시킨 뒤, EtOAc로 씻고 음이온 치환 과정을 거쳐 최종적으로 **2a** 유도체의 경우 갈색 액체 화합물을 19%의 수율로, **2b** 유도체의 경우 황색 액체 화합물을 44%의 수율로 얻었다 (Scheme 9).



Scheme 9. 2a, 2b 유도체의 합성

2c 유도체의 경우 2a 유도체에서 SM만 1-methylpyrrolidine으로 바꾼 화합물이다. 2c 유도체를 합성할 때는 첫 번째 단계의 부반응을 줄이고자 1,3-dibromopropane보다 반응성이 낮은 1-bromo-3-chloropropane을 사용하였다. 2b 유도체의 첫 번째 단계처럼 이중 결합 생성물이 한 개 생긴 정도의 부반응이 생긴 것을 TLC를 통해 확인하였다. 이를 column chromatography로 분리하여 흰색 고체를 70% 수율로 얻었다. 1-bromo-3-chloropropane을 reagent로 사용했기 때문에 양쪽 끝에 Cl이 붙어 있다. Cl은 Br보다 반응성이 떨어지므로 두 번째 단계에서의 용매와 온도를 변경하였다.

첫 번째 단계에서 합성한 화합물 1.0 eq에 ethanol 용매와 1-methylpyrrolidine 2.2 eq을 넣어 90 °C에서 4일간 교반해 노란색 액체를 93%의 수율로 얻었다. 반응 양상은 LC-MS로 확인하며, 반응성이 낮아 생기는 한 개의 SM만이 붙은 중간체가 전부 최종 화합물이 되는 것을 확인 후 최종 화합물을 얻었다. 반응 후 pyrrolidinium 이온이 이미 Cl 이온과 짝을 이루고 있기 때문에 Br을 Cl로 바꾸는 ion exchange 과정은 생략하였다 (Scheme 10).



Scheme 10. 2c 유도체의 합성

그러나 SM가 2개씩 붙은 이 유도체들도 CV 측정에서 가역성이 나타나지 않아 활물질로 활용하기 어렵다고 판단하였다. CV는 앞에서와 같이 측정하였다 (Figure 15).⁴⁵

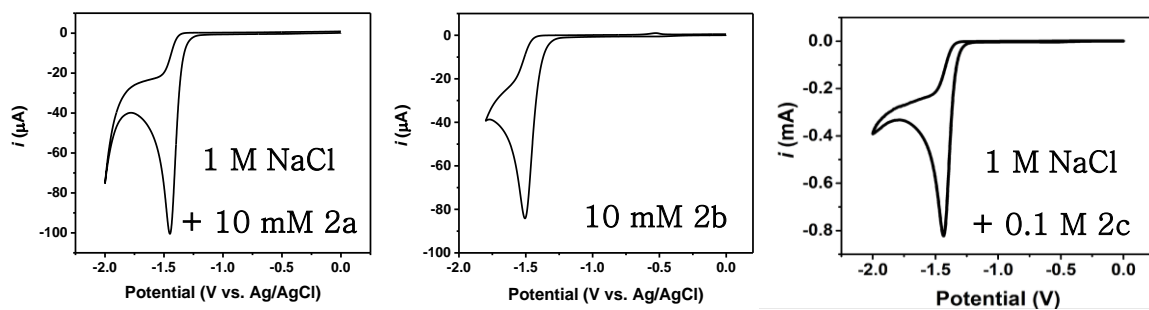


Figure 15. 2A 유도체의 CV 곡선

3) 합성한 Benzophenone 유도체의 농도에 따른 CV 분석

Benzophenone 유도체 **1a**, **1c**, **2b**를 각각 10 mM와 20 mM로 녹여 CV를 측정해 비교하였다 (Figure 16).⁴⁵ 10 mM의 농도에서는 전혀 보이지 않던 산화 전위가 농도를 200 배 증가시킨 2 M의 CV에서는 일부 보이는 것을 확인할 수 있었다. 표시한 부분을 보면 **1a** 유도체는 -0.5 V 부근에 산화 전위가 살짝 보이며, **1c** 유도체는 0.5 V 부근에 산화 전위가 살짝 올라오는 것을 확인할 수 있다. 이를 통해 수용성 음극 활물질을 고농도로 사용하는 경우 CV에서 가역성을 나타내어 활물질로 활용 가능할 것으로 기대되었다.

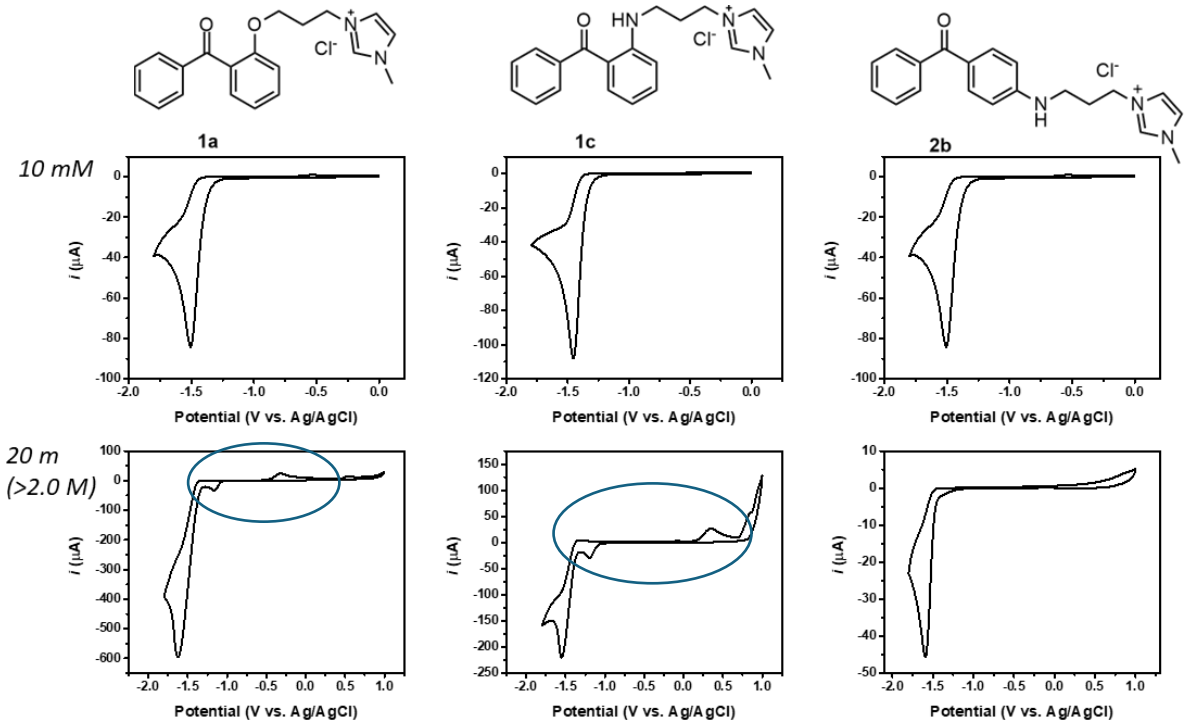


Figure 16. 1a, 1c, 2b 유도체의 농도에 따른 CV 곡선

본 연구에서 합성한 Benzophenone 유도체 7종은 모두 액체 상태로, WiRAMS 개념을 적용할 수 있다. 따라서 **1d**를 물을 전혀 넣지 않고, 이온성 액체로 활용하여 CV를 측정하였다. 도형으로 표시한 부분에 일부 산화 전위가 나타났음에도 불구하고 AORFB용 활물질로 활용하기에는 어려움이 있다고 판단하였다 (Figure 17).⁴⁵

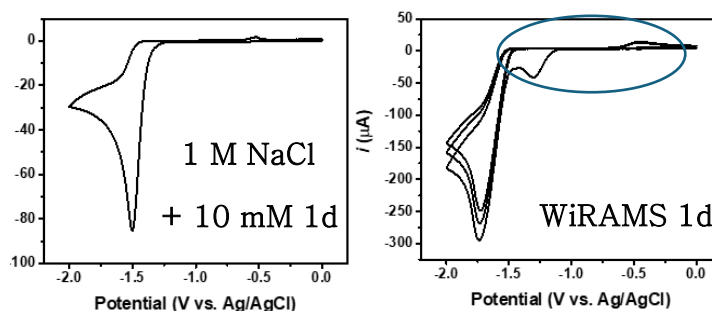


Figure 17. 1d 유도체의 WiRAMS 개념 적용

2c 유도체 또한 WiRAMS 개념을 적용하여 CV를 측정하였는데, 이는 산화 전위를 전혀 확인할 수 없었다 (Figure 18).⁴⁵ SM를 두 개 붙인 고농도의 유도체 또한 수계에서 산화-환원 가역성을 띠지 않는 것을 확인하였다.

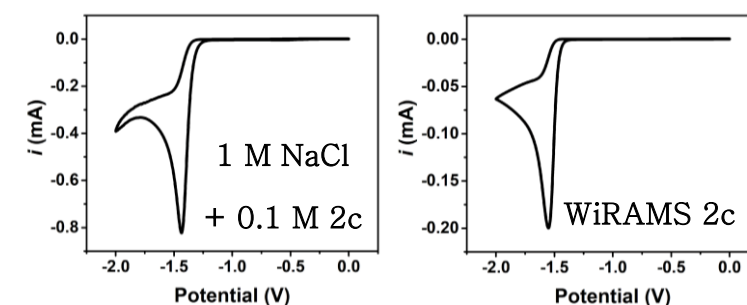


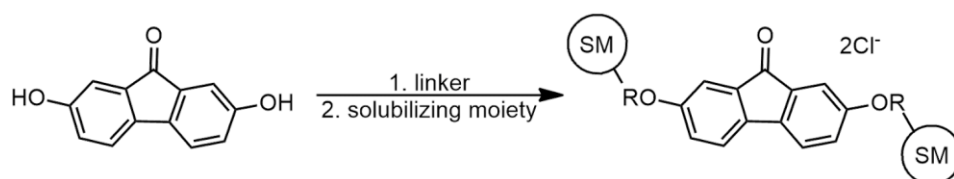
Figure 18. 2c 유도체의 WiRAMS 개념 적용

2. AORFB용 음극 활물질로써 9-Fluorenone의 합성 및 평가

본 챕터에서는 9-Fluorenone을 AORFB용 음극 활물질로 활용하기 위해 고수용성과 가역성을 나타내는 유도체를 합성하는 연구를 진행하였다. 앞선 Benzophenone 연구에서 WiRAMS 개념을 이용하여 물을 넣지 않은 아주 높은 농도의 유도체로 CV를 측정한 결과, 일부 가역성을 나타내었다. 따라서 9-Fluorenone 유도체의 합성에서는 WiRAMS 개념을 적용할 수 있도록 특히 고수용성을 목표로 하여 화합물을 설계하였다.

먼저 기존에 연구실에서 합성한 9-Fluorenone 유도체인 **3A**를 확인하였다 (Table 2).^{42,43} 고수용성을 확보하기 위해서는 두 개의 작용기가 있는 모체를 사용하는 것이 유리하다고 판단하였다. 따라서 본 연구에서는 두 개의 solubilizing moiety를 가진 다양한 유도체를 합성하였다.

Table 2. 3A 유도체



Derivative	Solubility
3a	
3b	
3c	4.35 m
3d	3.1 m
3e	1.25 m
3f	8 m
3g	3.8 m
3h	5 m

3a와 3b 유도체는 한 개의 염을 가진 화합물로 물에 잘 녹지 않아 용해도를 측정하지 않았다. 3c와 3d 유도체는 linker의 탄소 사슬이 각각 3개와 5개인데, 사슬의 길이가 길수록 용해도가 감소하는 것을 확인할 수 있다. 따라서 3c 유도체에서 solubilizing moiety를 변화시킨 3e, 3f, 3g, 3h 유도체를 합성하였다. 그 중에서도 1-methylpyrrolidine을 붙인 3f 유도체는 일반적으로 용매에 대한 용해도가 좋지 않은 9-Fluorenone임에도 불구하고 최대 8 m (1.4 M)의 용해도를 가진다.

또한 3c, 3f 유도체를 0.1 m의 낮은 농도로 녹여 CV를 측정하면 왼쪽 그림처럼 비가역적인데 반해, 4 m 이상의 고농도에서는 가역성을 나타낸다 (Figure 19).⁴⁵ CV의 측정은 삼전극 구성으로 워킹 전극은 glassy carbon, 카운터 전극은 Pt wire, 레퍼런스 전극은 Ag/AgCl (1 M KCl)을 사용하였다. 합성한 유도체 3f를 저농도 용액은 1 M NaCl에 3f를 0.1 M로 용해하고, 고농도 용액은 DW에 6 m로 용해하여 주사 속도는 20 mV/s로 설정하여 측정하였다.

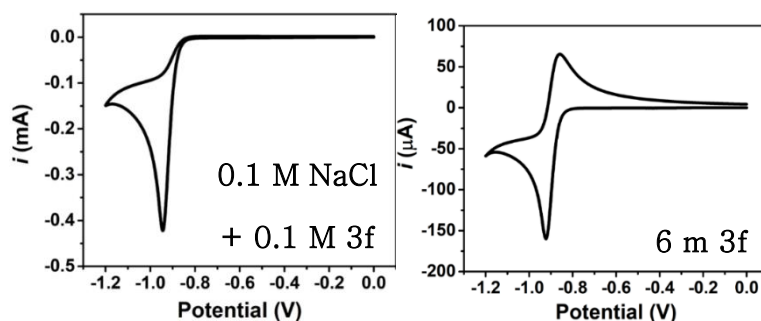


Figure 19. 3f 유도체의 CV 곡선

3d, 3e 유도체를 각각의 최대 용해도인 3 m, 1,25 m로 용해시켜 CV를 측정하면 비가역적이지만, 4 m 이상의 용해도를 갖는 3c 유도체를 4 m로 녹이면 가역성을 나타낸다. 따라서 9-Fluorenone의 경우 4 m 이상의 용해도를 가지면 산화-환원 반응의 가역성을 가질 것으로 예측하였다.

게다가 물이 많은 환경인 저농도에서는 가역성을 띠지 않다가, 고농도로 물의 영향을 줄였을 때는 가역성을 띠는 점에서 연구 가설인 WiRAMS 개념과 부합한다. WiRAMS는 전해액 내 물의 양을 줄이고 고농도 활물질을 사용하여 전기화학적 성능을 향상시키는 것을 목표로 한다. 고농도에서는 전해액의 안정성과 이온 전도도가 높아져 가역적인 전기화학 반응이 가능해진 것으로 보인다. 이 원리를 바탕으로 고수용성 유도체를 합성하여 가역성을 띠는 AORFB용 음극 활물질을 개발하고자 하였다.

선행 연구를 통해 solubilizing moiety를 두 개 붙여 두 개의 염을 가지는 9-Fluorenone을 합성해야 용해도가 높을 것으로 판단하였고, 본 챕터에서는 Figure 20의 두 분자를 모체로 활용해 총 12종의 새로운 9-Fluorenone 유도체를 합성하였다 (Table 3). 본 챕터에서 합성한 9-Fluorenone 유도체는 모체에 따라 2,7-dihydroxy-9-fluorenone를 활용한 4A, 4B, 4C 유도체와 2,7-diamino-9-fluorenone를 활용한 5A, 5B 유도체로 구분하였다.

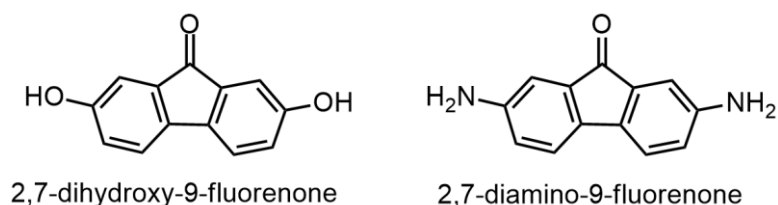
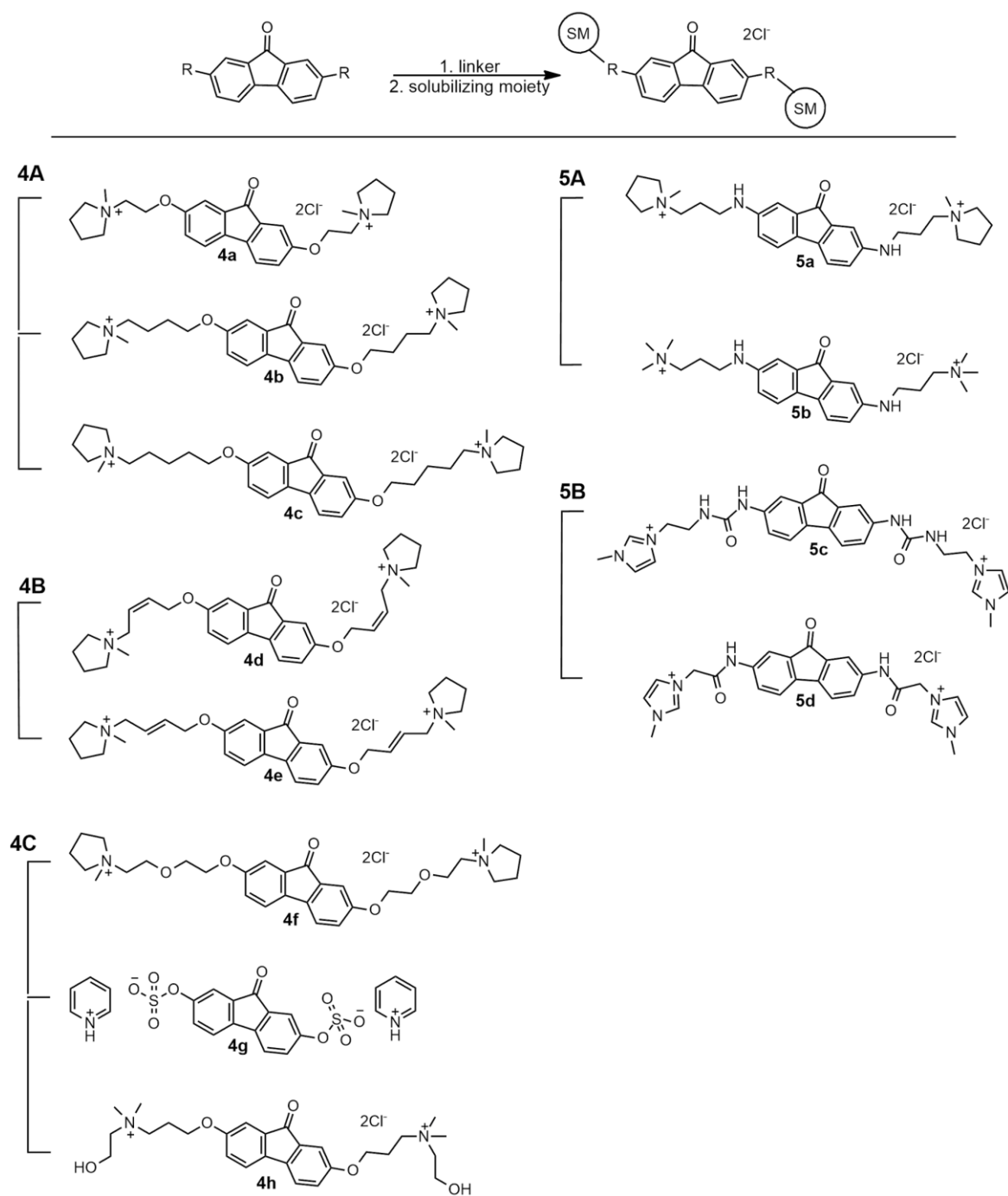


Figure 20. 활물질 합성에 활용한 9-Fluorenone 모체

Table 3. 9-Fluorenone 유도체의 합성 및 구분

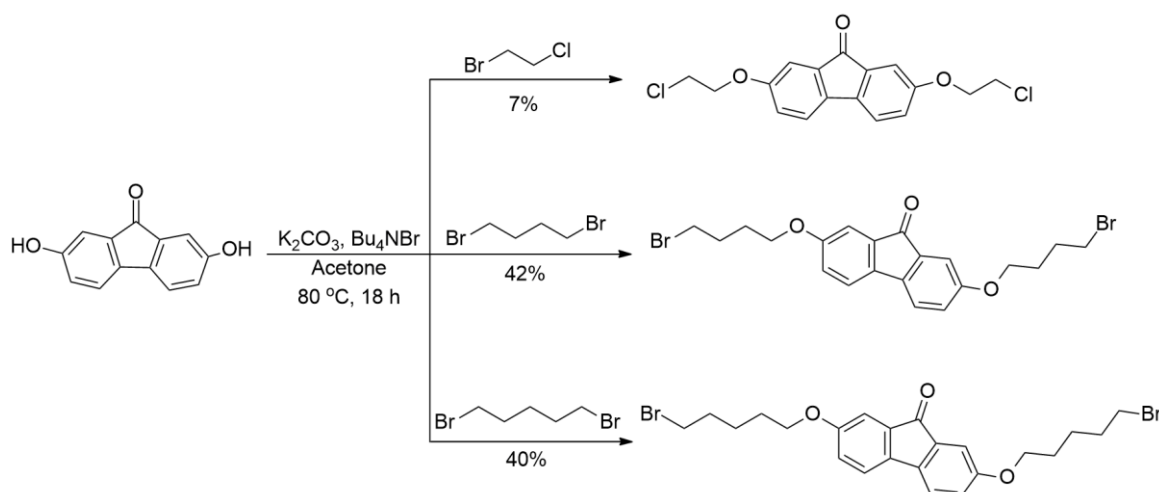


1) 2,7-Dihydroxy-9-fluorenone를 활용한 유도체의 합성

① 알킬 사슬의 길이를 변화시킨 4A 유도체의 설계 및 합성

4A 유도체는 고수용성을 갖는 3f 유도체에서 linker의 탄소 사슬 길이를 변화시켜 합성하였다. 3A 유도체의 합성을 통해 다양한 SM 중 1-methylpyrrolidine을 사용했을 때 가장 높은 용해도를 보였다. 따라서 SM는 1-methyl pyrrolidine을 고정하고 탄소 사슬의 길이를 변경하여 용해도를 비교하였다.

Scheme 11에 순서대로 4a, 4b, 4c 유도체의 첫 번째 단계 합성 과정을 나타내었는데, 4a 유도체의 경우 수율이 7% 밖에 되지 않는다. 이는 1,2-dibromoethane이 상업적으로 판매하지 않았으며, 반응성 높은 1,2-diiodoethane은 입체 장애가 커 반응이 잘 가지 않았다. 따라서 반응성이 낮은 1-bromo-2-chloroethane을 사용하게 되었는데, 반응을 하루 이상 보내도 출발물질이 거의 소비되지 않아 낮은 수율로 화합물을 얻었다.

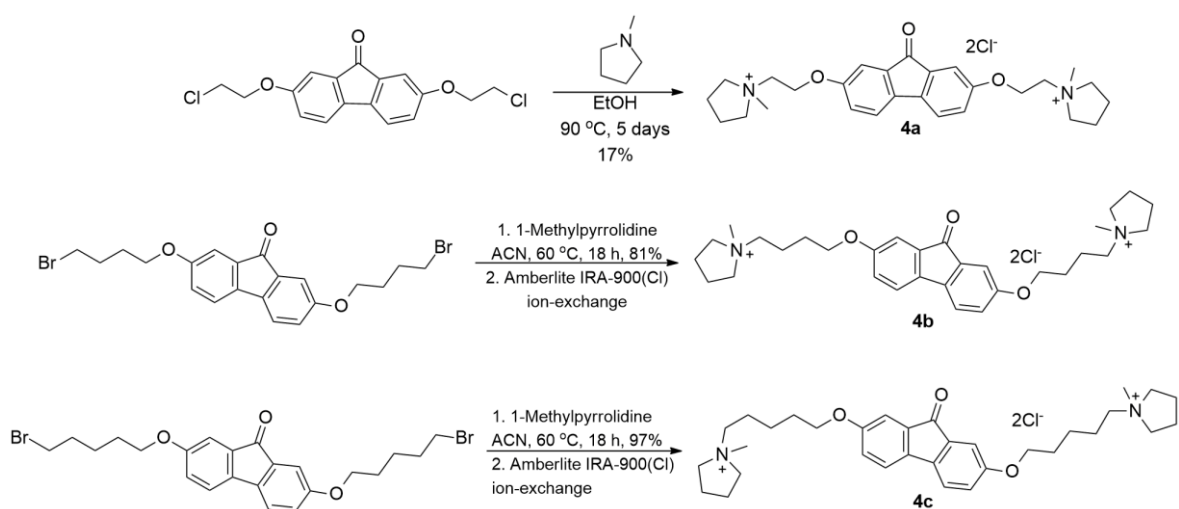


Scheme 11. 4A 유도체의 첫 번째 단계 합성

합성 과정은 Benzophenone 유도체의 합성과 유사하다. 반응 용기에 2,7-dihydroxy-9-fluorenone 1.0 eq, K₂CO₃ 4.0 eq, Bu₄NBr 0.4 eq을 취한다. 용매로 0.3 M acetone, 1-bromo-2-chloroethane 5.0 eq을 가해, 80 °C에서 18시간 동안 reflux 하며 교반한다. 반응이 끝나면 감압 하에서 DCM을 이용하여 고체를 거른 뒤 DW로 씻고, EtOAc, Hex, DCM을 이용해 column chromatography를 진행하여 형광 분홍색의 첫 번째 단계 화합물을 합성한다. **4a** 유도체의 경우 솜사탕처럼 가벼운 고체로 7%의 수율로 얻어지며, **4b**와 **4c**도 각각 해당하는 시약을 사용하여 42%, 40%의 수율로 얻었다.

이후 합성한 화합물 1.0 eq에 0.3 M ACN과 1-methylimidazole 2.2 eq을 넣고, 70 °C에서 reflux하며 이틀간 교반하여 SM를 붙인다. 반응이 끝나면 감압 하에 합성된 고체를 DCM으로 씻어 얻는다. 고체를 DW에 녹여 Amberlite[®] IRA-900 (Cl), ion exchange resin을 담은 컬럼관에 통과시켜 Br 이온을 Cl 이온으로 음이온 치환한 뒤 용매 (물)를 말려 최종 화합물을 얻는다 (Scheme 12).

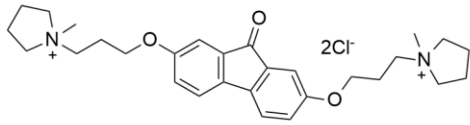
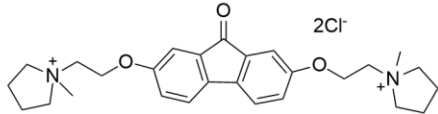
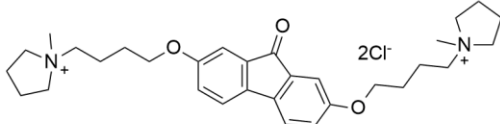
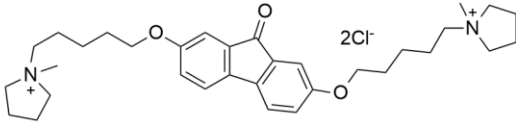
2a 유도체의 경우 첫 번째 단계를 통해 반응성이 낮은 Cl이 양쪽에 붙어 90 °C의 EtOH 용매에서 5일간 교반하였다. 반응 양상은 LC-MS로 확인하며, 반응성이 낮아 생기는 한 개의 SM만이 붙은 중간체가 전부 최종 화합물이 되는 것을 확인 후 최종 화합물을 얻었다. 반응 후 pyrrolidinium 이온이 이미 Cl 이온과 짝을 이루고 있기 때문에 Br을 Cl로 바꾸는 ion exchange 과정은 생략하였다. 최종적으로 붉은색 고체의 **4A** 화합물을 **4a** 12%, **4b** 34%, **4c** 39%의 수율로 얻었다.



Scheme 12. 4A 유도체의 두 번째 단계 합성

합성한 4A 유도체의 용해도를 통해 Figure 9에서 예측한 것과 일치하는 것을 확인하였다 (Table 4). Figure 9에서 linker의 탄소 사슬이 길수록 비극성도가 증가해 물에 대한 용해도가 낮아진다고 하였는데, 3f 유도체보다 긴 탄소 사슬을 가진 4b와 4c 유도체의 경우 용해도가 각각 5.7 m, 4.54 m로 사슬의 길이가 늘어날수록 낮아지는 것을 확인하였다. 또한, linker의 탄소 사슬이 너무 짧으면 분자 간 aggregation이 일어나 용해도가 감소한다고 하였는데, 이는 4a 유도체에서 용해도가 2.96 m로 아주 낮게 나온 것을 통해 확인할 수 있었다. 탄소 사슬의 길이 조절 연구를 통해, 탄소 사슬이 3개인 3f 유도체가 가장 높은 용해도를 갖는 것을 확인하였다.

Table 4. 4A 유도체의 용해도

9-Fluorenone	Derivative	Solubility
	3f	8 m
	4a	2.96 m
	4b	5.7 m
	4c	4.54 m

가장 높은 용해도를 갖는 **4b** 유도체를 앞에서와 같은 방법으로 CV를 측정하고, **3f** 유도체와 함께 나타내었다 (Figure 21).⁴⁶

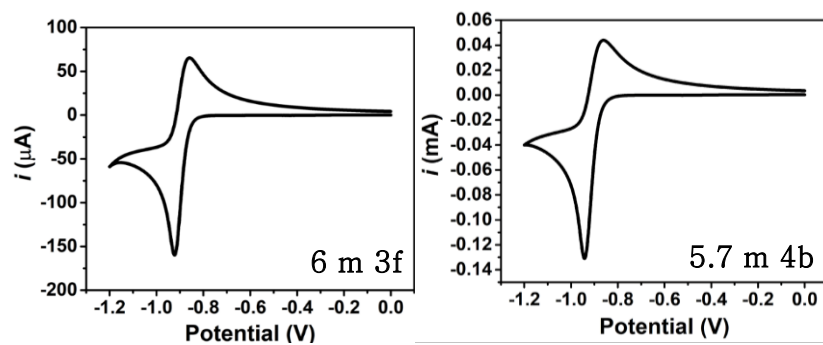
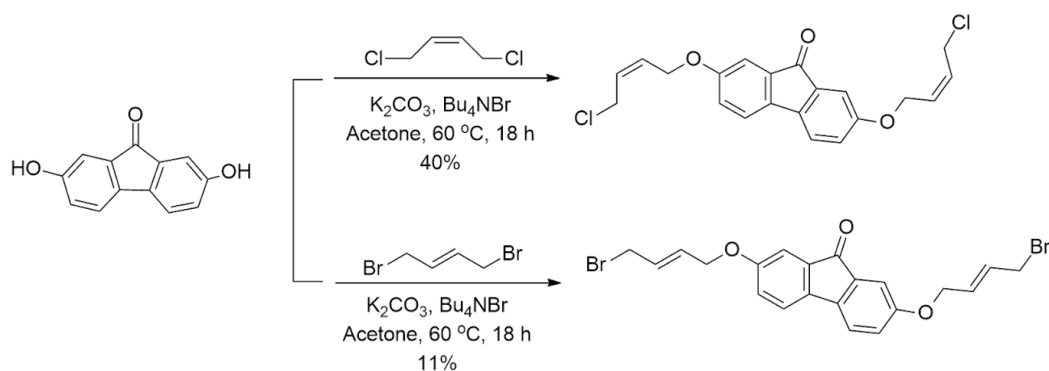


Figure 21. 4b 유도체의 CV 곡선

② 알켄 사슬을 도입한 4B 유도체의 설계 및 합성

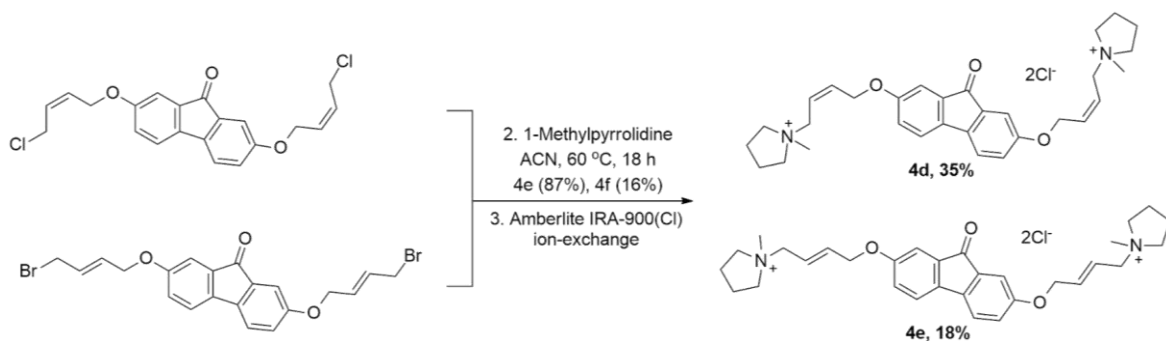
4B 유도체는 알킬 사슬 linker를 활용하는 연구에 이어 C=C 이중결합이 포함된 알켄 사슬을 활용하여 유도체를 설계하고 용해도를 비교하였다. linker로 알켄 사슬을 활용한 이 유는 식물성 오일과 마가린에서 알 수 있듯이 불포화 결합이 많이 포함된 분자일수록 극성이 높아져 더 잘 용해되기 때문이다. 이에 cis-trans 이성질체인 cis-1,4-dichloro-2-butene와 trans-1,4-dibromo-2-butene을 reagent로 사용하였다.

첫 번째 단계 합성 과정에서, 4d 유도체의 경우 Br의 cis형 시약이 상업적으로 이용할 수 없어 Cl 치환된 시약을 활용하였다. 이전의 4a 유도체와 달리, Cl을 사용했음에도 반응이 잘 진행되어 40%의 수율로 분리하였다. 반면에 dibromo 시약을 사용한 4e 유도체는 반응이 더더 수율이 매우 낮았다 (Scheme 13).



Scheme 13. 4B 유도체의 첫 번째 단계 합성

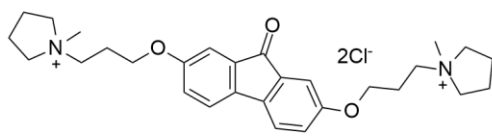
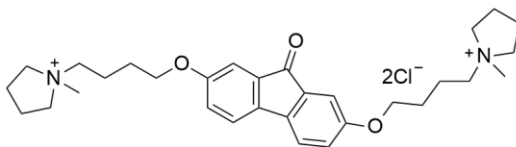
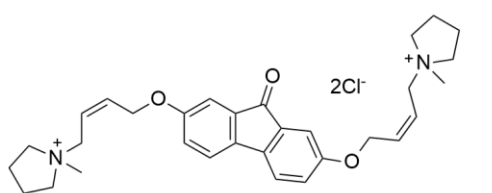
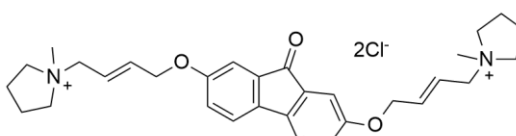
또한 SM을 붙이는 두 번째 단계에서도 **4e** 유도체는 낮은 반응성과 수율을 보였다. 분홍색 고체의 **4d**와 **4e** 유도체는 각각 35%, 18%의 수율로 합성되었다 (Scheme 14).



Scheme 14. 4B 유도체의 두 번째 단계 합성

Table 5에는 기존의 **3f** 유도체와 탄소 사슬을 4개씩 가진 **4b**, **4d**, **4e** 유도체의 용해도를 나타내었다. 알켄 사슬이 알킬 사슬에 비해 높은 용해도를 가질 것으로 예상하였지만, 같은 4개의 탄소 사슬을 갖는 **4b** 유도체보다 용해도가 낮았다. 게다가 trans형의 **4e** 유도체는 2.55 m로 ethane을 linker로 하는 **4a** 유도체보다도 낮은 용해도를 나타내었다. CV는 이전과 같은 방법으로 측정하였다 (Figure 22).⁴⁶

Table 5. 4B 유도체의 용해도

9-Fluorenone	Derivative	Solubility
	3f	8 m
	4b	5.7 m
	4d	5 m
	4e	2.55 m

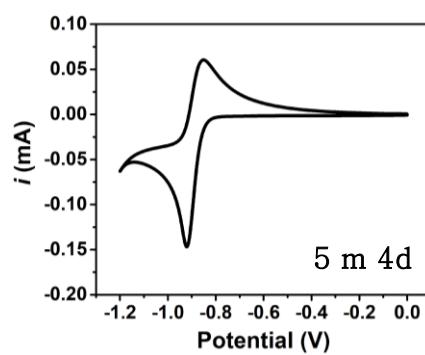
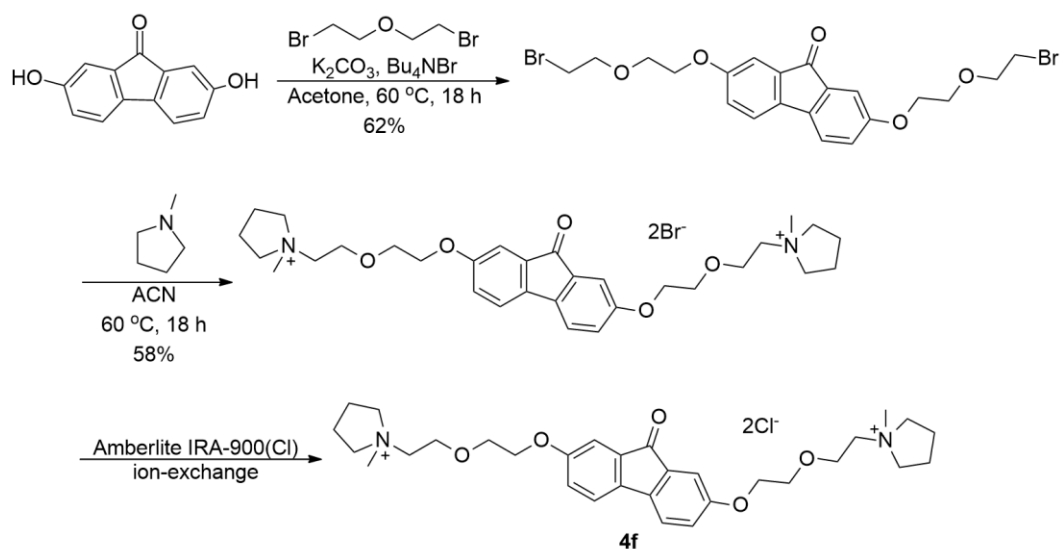


Figure 22. 4d 유도체의 순환전류 곡선

③ 그 외 4C 유도체의 설계 및 합성

- Ether 사슬을 linker로 활용한 4f 유도체의 설계 및 합성

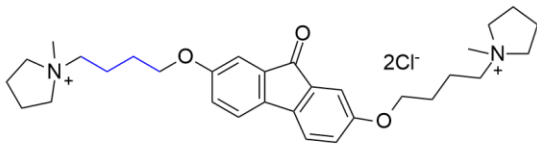
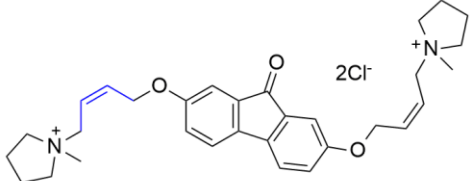
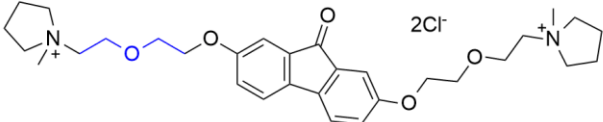
4A와 4B 유도체의 합성 및 용해도 비교를 통해, 같은 탄소 개수를 가지는 알킬 사슬 4b 유도체 (5.7 m)와 알켄 사슬 4d 유도체 (5 m)의 용해도를 비교하였다. 이에 극성 원자인 산소가 포함된 R-O-R (ether) 구조를 linker로 붙여 용해도를 높이고자 4f 유도체를 합성하였다 (Scheme 15). 이는 36%의 수율을 갖는 형광 분홍색 고체로 최대 5.6 m의 용해도를 나타낸다.



Scheme 15. 4f 유도체의 합성

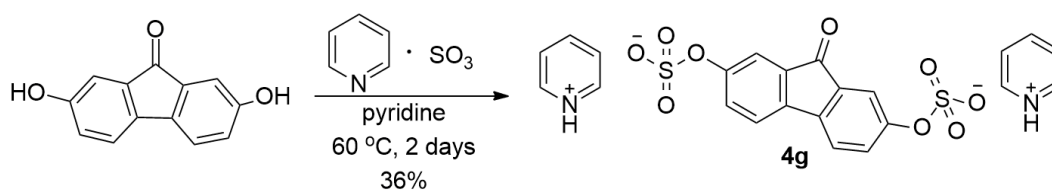
Ether linker를 갖는 **4f** 유도체 (5.6 m)는 알켄 사슬 **4d** 유도체 (5 m)에 비해 높은 용해도를 나타내며, 알킬 사슬 **4b** 유도체 (5.7 m)와 비슷한 정도의 용해도를 가지는 것을 확인하였다 (Table 6).

Table 6. 9-Fluorenone 알킬 사슬에 따른 용해도 비교

Linker	Derivative	Solubility
	4b	5.7 m
	4d	5 m
	4f	5.6 m

-황산염을 붙인 **4g** 유도체의 설계 및 합성

지금까지 9-Fluorenone 유도체의 용해도를 높이기 위해 탄소 사슬을 다양하게 변화시켜봤지만, 기존의 8 m보다 높은 용해도를 갖는 유도체를 합성하기 어려웠다. 이에 탄소 사슬이 아닌 다른 linker를 도입하여 **3f** 유도체보다 고수용성을 나타내는 유도체를 합성하고자 하였다. 따라서 모체에 극성인 황산염을 붙여 용해도를 높여, 분자 내 수소 결합을 통해 안정성을 제공하는 등의 효과를 기대하며 **4g** 유도체를 합성하였다 (Scheme 16).³³ 2,7-dihydroxyl-9-fluorenone 1.0 eq에 sulfur trioxide pyridine complex 8.0 eq을 pyridine에 녹여 60 °C에서 이틀간 교반한다. 출발물질이 전부 반응한 걸 확인 후 꺼내서 회전농축기를 이용해 pyridine을 말리고 감압 하에 DCM으로 씻어 축축한 주황색 고체의 **4g** 유도체를 36%의 수율로 얻었다.



Scheme 16. **4g** 유도체의 합성

합성한 **4g** 유도체는 7 m의 고수용성을 나타내며, 물에 녹아 pH 3의 강한 산성을 띠는 것을 확인하였다. 하지만 CV에서 가역성을 나타내지 않아 고수용성을 갖지만 전기화학적으로 가역성을 띠지 않아 활물질로 활용하기 어렵다고 판단하였다. CV는 앞에서와 같이 측정하였다 (Figure 23).⁴⁵

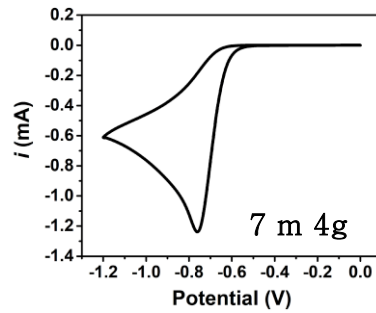
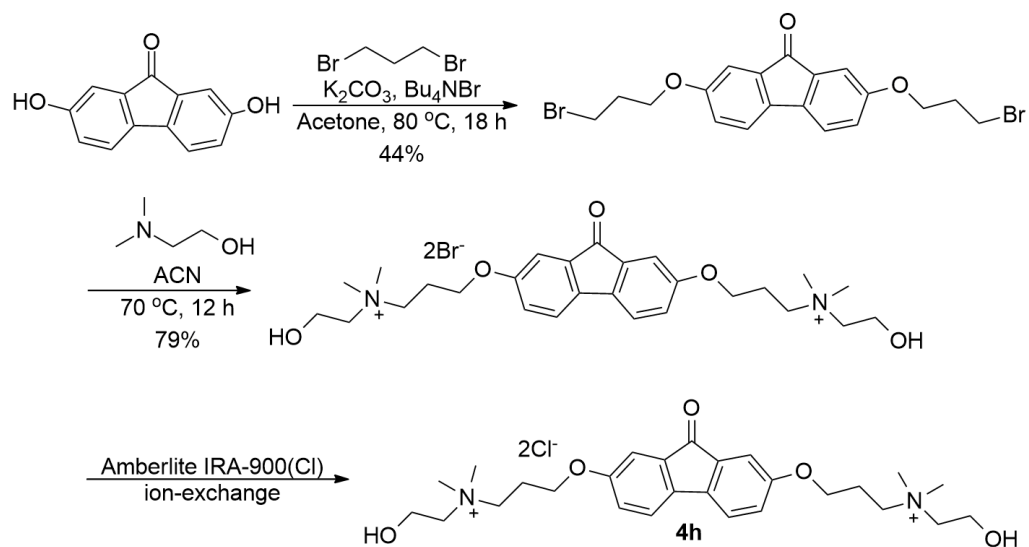


Figure 23. 4g 유도체의 CV 곡선

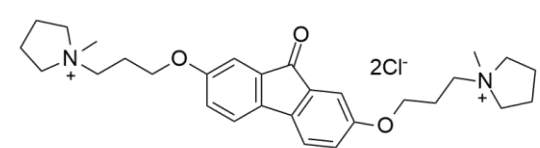
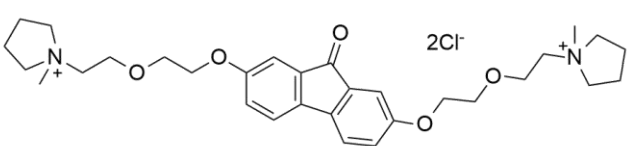
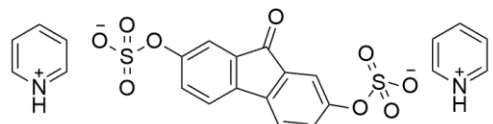
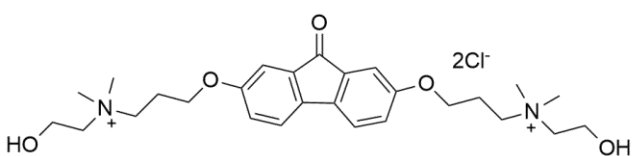
-SM로 2-dimethylaminoethanol을 붙인 **4h** 유도체의 설계 및 합성

4h 유도체는 **3f** 유도체의 첫 번째 단계에서 propyl기 linker를 붙인 중간체에 1-methylpyrrolidine 대신 2-dimethylaminoethanol를 SM로 붙였다 (Scheme 17). 이 SM는 amino기와 hydroxyl기를 동시에 가지는 reagent로 극성 용매에 더 잘 용해될 것을 기대하고 합성하였다. 하지만 용해도는 2.56 m로 매우 낮게 측정되었는데 이는 탄소 사슬이 너무 길기 때문이라고 해석할 수 있다 (Table 7).



Scheme 17. **4h** 유도체의 합성

Table 7. 4C 유도체의 용해도

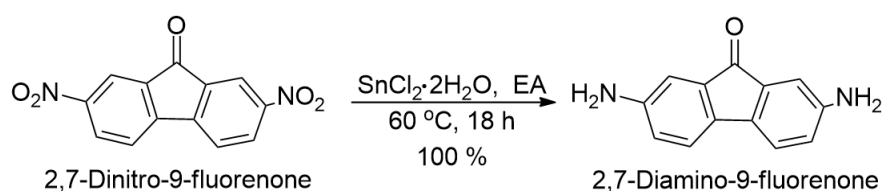
9-Fluorenone	Derivative	Solubility
	3f	8 m
	4f	5.6 m
	4g	7 m
	4h	2.56 m

4C 유도체의 경우 ether linker를 갖는 4f 유도체만이 가역성을 나타내며, 4g와 4h 유도체는 가역성을 나타내지 않았다.

2) 2,7-Diamino-9-fluorenone를 활용한 유도체의 합성

지금까지 2,7-dihydroxyl-9-fluorenone를 모체로 하여 9-Fluorenone 유도체의 고수용성을 달성하려 한 것처럼, 5A에서는 2,7-diamino-9-fluorenone을 모체로 활용하였다. Amino기는 hydroxyl기보다 더 EDG (electron donating groups)으로 높은 용해도를 갖는 유도체를 합성하고자 모체를 선택하였다.

출발물질로 사용한 2,7-diamino-9-fluorenone는 상업적으로 이용하기 어려워 2,7-dinitro-9-fluorenone을 환원하여 사용하였다. 이는 처리하기 어려운 철 촉매 대신 $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 를 활용하여 환원 반응을 진행하였다 (Scheme 18).



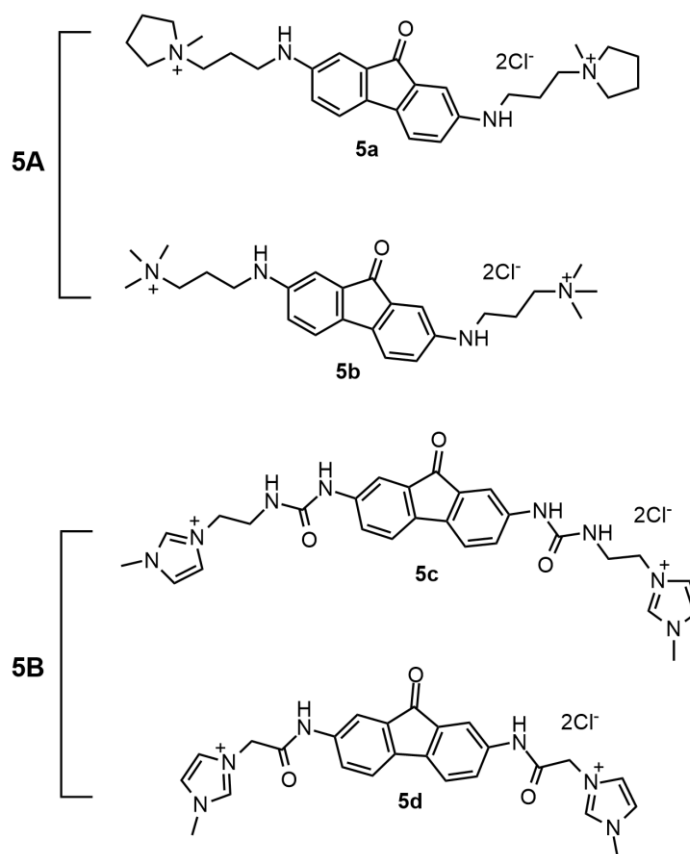
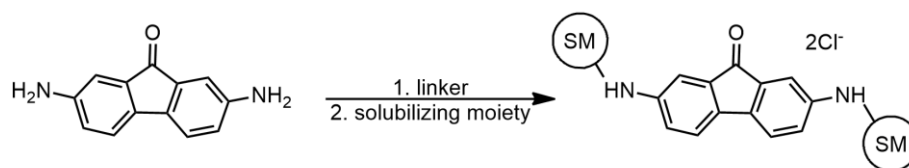
Scheme 18. 2,7-Diamino-9-fluorenone의 합성

이 반응은 2,7-dinitro-9-fluorenone 1.0 eq과 tin(II) chloride dihydrate 8 eq을 취해 EtOAc를 용매로 하여, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 reflux하며 18시간 동안 교반한다. 반응이 끝난 후 NaOH 수용액을 이용해 염기성으로 만드는데 이 과정에서 Sn 산화물이 고체 형태로 침전된다. 이를 감압 하에 걸러 여과된 용액을 DCM으로 추출하는데 생성물이 DCM에도 잘 녹지 않는다. 따라서 먼저 감압 하에 수층을 분리한 뒤에, 고체를 acetone으로 여러 번 추출한다. 이후 아세톤 용액을 회전증발농축기로 말려, 2,7-diamino-9-fluorenone 보라색 고체를 100%의 수율로 얻었다.

하지만 이렇게 합성한 2,7-diamino-9-fluorenone는 2,7-dihydroxy-9-fluorenone 모체에 비해 유기용매에 대한 용해도부터 좋지 않았다. 연구실에서 주로 사용하는 ethyl acetate, hexane, ethanol, methanol, dichloromethane, diethyl ether, distilled water, acetone, acetonitrile, isopropanol 등의 용매 중에서 acetone에 가장 잘 녹지만 다른 용매에는 거의 녹지 않았다.

합성한 2,7-diamino-9-fluorenone를 출발물질로 활용하여 합성한 유도체들을 Table 8에 나타내었다. **5A** 유도체는 **3f** 유도체로부터 SM만 변화시킨 화합물으로써, **3f**와 **3g** 유도체와 유사한 화합물이다. 그리고 **5B** 유도체는 linker와 solubilizing moiety 모두를 바꾼 화합물이다. 이 유도체들의 용해도 및 가역성을 측정하여 2,7-diamino-9-fluorenone으로부터 합성한 유도체와 비교하고자 하였다.

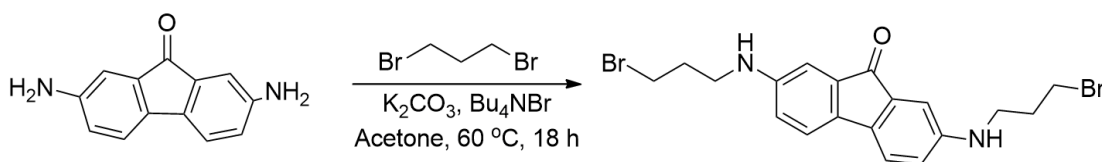
Table 8. 2,7-Diamino-9-fluorenone을 모체로 하여 합성한 유도체



① 염 형태의 reagent를 활용한 5A 유도체의 설계 및 합성

3f 유도체는 WiRAMS 개념으로 고농도에서 AORFB용 음극 활물질로 활용될 수 있는 화합물이다. 게다가 4A의 설계 및 합성을 통해 linker로는 알킬 사슬의 길이가 3개인 것이 고수용성 달성에 가장 적합하다고 판단하였고 이를 2,7-diamino-9-fluorenone에 적용하였다. 따라서 5A 합성에서는 linker는 propyl기로 고정하고, solubilizing moiety를 변화시켰다.

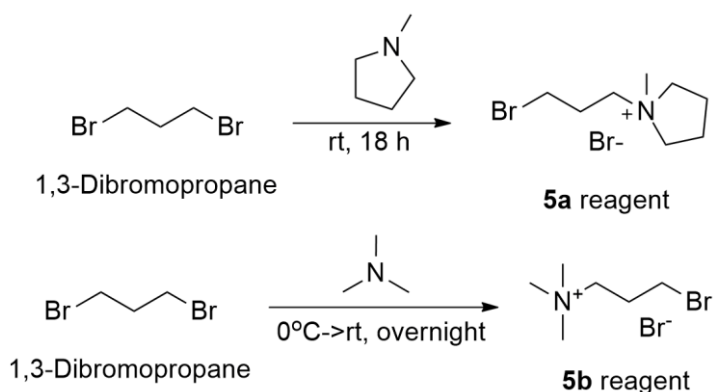
2,7-diamino-9-fluorenone을 모체로 하는 5A 유도체의 합성은 이전까지의 방법과 조금 다르다. 본 연구에서 linker로 alkyl기를 붙일 때 dibromopropane과 같은 dihaloalkane을 사용하였다. 그러나 이 반응에서는 경쟁적인 반응인 E2 반응이 꼭 일어나 정제과정을 거쳐야 한다. 유기 용매에 대한 용해도가 좋지 않은 2,7-diamino-9-fluorenone은 dihaloalkane을 붙였을 때 생기는 부반응을 재결정이나 column chromatography 방법으로 분리하기 어려웠다 (Scheme 19).



Scheme 19. 2,7-Diamino-9-fluorenone에 dibromopropane

따라서 linker와 solubilizing moiety를 붙인 염 형태의 화합물을 먼저 합성한 뒤 이를 모체에 붙이는 방법을 활용하였다. 5a reagent는 1,3-dibromopropane 3.0 eq에 1-methylpyrrolidine 1.0 eq을 넣어 상온에서 18 h 교반시킨 뒤, 감압 하에 MTBE로 씻어 황색 고체를 94%의 수율로 얻어 사용하였다. 같은 방법으로 5b reagent는 1,3-

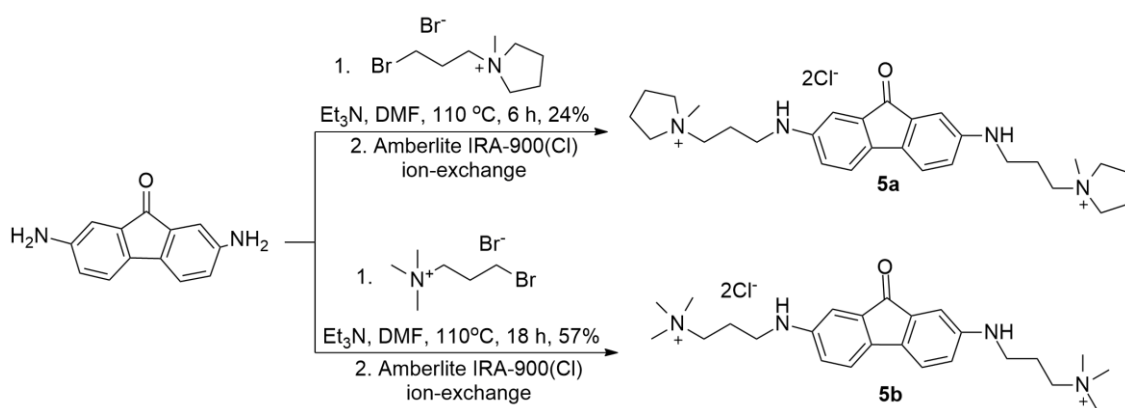
dibromopropane 3.0 eq에 4.2 M trimethylamine in EtOH 1.0 eq을 넣어 상온에서 18 h 교반시킨 뒤, 감압 하에 MTBE로 씻어 흰색 고체를 83%의 수율로 얻어 사용하였다 (Scheme 20).



Scheme 20. 5A 유도체의 reagent 합성

이렇게 합성한 염 형태의 reagent를 모체에 붙일 때는 염기를 넣어 amine의 수소를 떼야 한다. 하지만 dihaloalkane를 붙일 때처럼 무기 염기인 K_2CO_3 를 사용하면 생성물과 염기 모두가 물에 녹아 분리할 수가 없다. 따라서 물에 녹는 생성물과 염기를 분리하기 위해 유기 염기인 Et_3N 을 사용하였다.

5A 유도체의 합성은 다음과 같다. 반응 용기에 2,7-diamino-9-fluorenone 1.0 eq 과 합성한 reagent 3.5 eq을 취하고, 0.3 M의 DMF 용매와 Et_3N 2.4 eq을 넣어 110°C 에서 reflux하며 교반한다. 반응이 끝나면 감압 하에 isopropanol로 고체를 씻고, 아세톤을 살짝 뿌려 회전증발농축기로 용매를 제거하여 청록색 고체를 얻었다. 이후 Br^- 이온을 Cl^- 이온으로 음이온 치환하여 최종 화합물을 각각 24%, 57%의 수율로 얻었다 (Scheme 21).

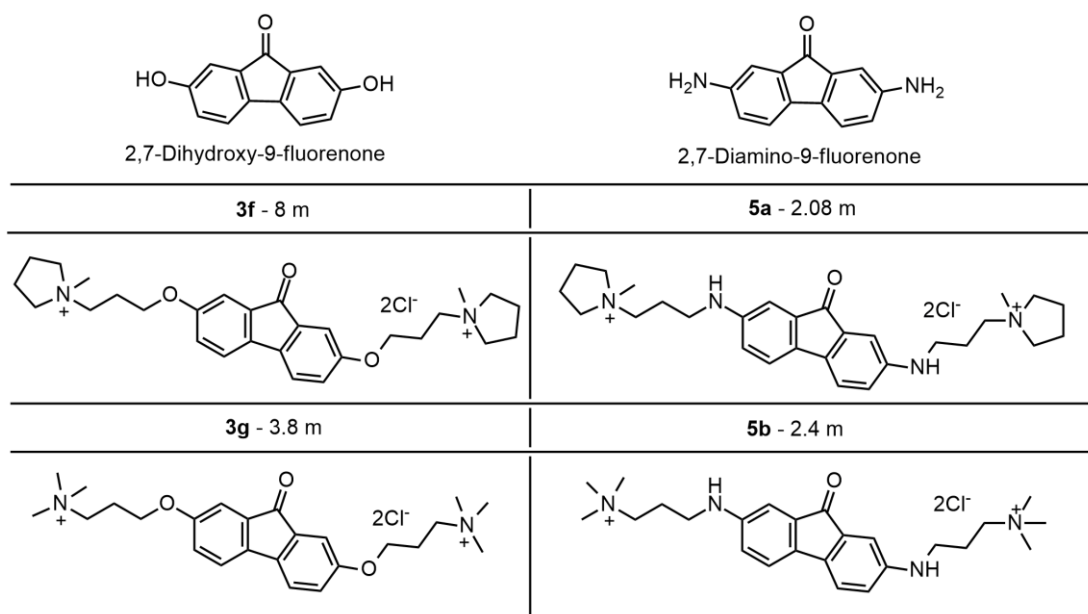


Scheme 21. 5A 유도체의 합성

5a와 5b 유도체는 각각 2.08 m와 2.4 m의 낮은 용해도를 나타내었다. 이는 출발물질의 용해도가 너무 낮기 때문이라고 판단된다. Diamino기를 모체로 하는 5a와 5b 유도체는 dihydroxyl기를 모체로 하는 3f와 3g 유도체와 유사하다. 이들은 모체의 작용기인 hydroxyl기와 amino기만 다른 화합물로써 작용기의 차이로 인한 용해도를 비교하였다.

용해도 측정 결과에서 지금까지 합성한 유도체와는 다른 양상을 확인하였다. 3A 유도체에서 SM로는 1-methylpyrrolidine을 붙였을 때 용해도가 가장 높았는데, 모체를 바꾸니 고수용성을 달성하는 solubilizing moiety가 달라진 것이다. Linker와 모체를 연결하는 작용기로써 hydroxyl기에 비해 amino기가 낮은 용해도를 나타낸 이유는 앞서 언급한 것처럼 R-NH₂는 R-OH보다 분자 극성이 낮다. 따라서 실험 결과처럼 amino기를 가진 유도체의 용해도가 hydroxyl기를 가진 유도체보다 낮게 측정된 것으로 보인다 (Table 9).

Table 9. 9-Fluorenone 모체에 따른 용해도 비교



5b 유도체의 CV는 이전과 같은 방법으로 측정하였으며, 낮은 용해도로 인해 가역성을 나타내지 않는 것으로 판단된다 (Figure 24).⁴⁵

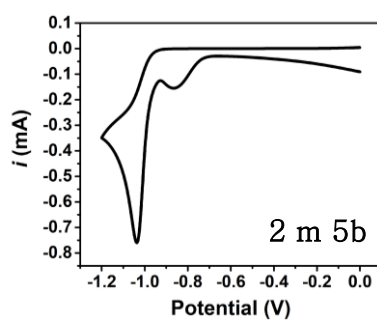
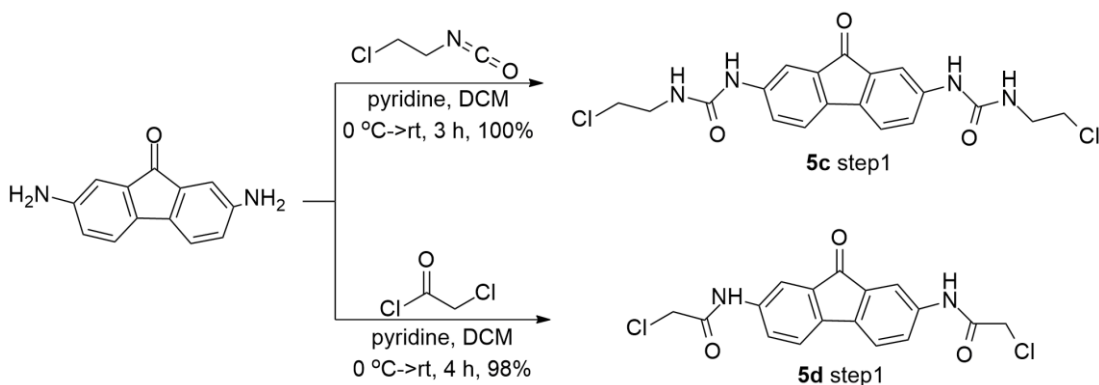


Figure 24. 5b 유도체의 CV 곡선

② Linker와 SM을 모두 변화시킨 5B 유도체의 설계 및 합성

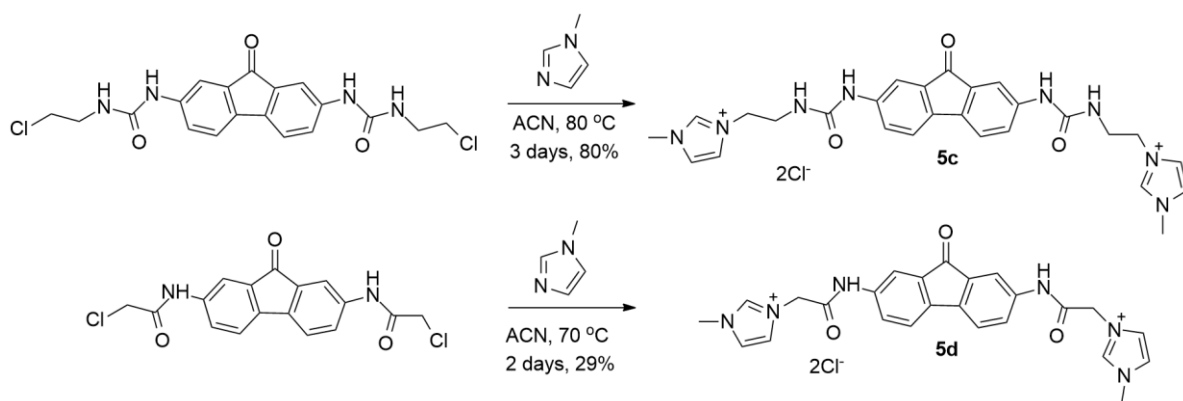
5A 유도체의 합성과 용해도 결과를 통해, 용해도를 높인다고 생각한 linker와 SM의 조합은 모체가 다른 경우 적용되지 않을 수 있다는 것을 알았다. 따라서 2,7-diamino-9-fluorenone의 linker와 SM를 각각 변화시켜보고자 5B 유도체를 설계하였다.

알킬 사슬을 붙인 5A의 낮은 용해도를 극복하기 위해 다른 linker로 urea와 amide를 선택하였다. 5B 유도체의 첫 번째 단계는 다음과 같이 합성된다. 2,7-Diamino-9-fluorenone 1.0 eq을 DCM 용매에 녹인 후 0 °C에서 reagent와 pyridine을 순서대로 dropwise한다. 더 이상 연기가 나지 않으면 상온에서 교반하고 반응이 끝나면 감압 하에 DCM으로 씻어 각각 노란색과 주황색의 고체를 100%, 98%의 수율로 얻었다 (Scheme 22).



Scheme 22. 5B 유도체의 첫 번째 단계 합성

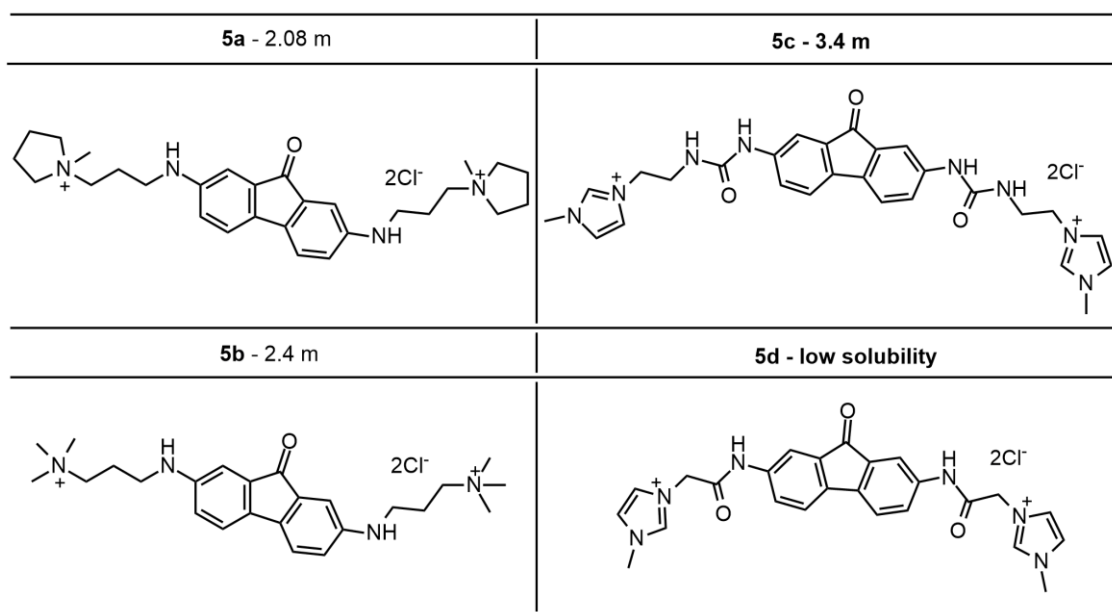
합성한 화합물을 ACN에 용해하여 1-methylimidazole 4 eq을 넣고 70~80 °C에서 교반하고, 반응이 끝난 후 감압 하에 DCM으로 씻어 최종 화합물을 각각 80%, 28%의 수율로 얻었다 (Scheme 23).



Scheme 23. 5B 유도체의 두 번째 단계 합성

5c와 5d 유도체는 5d의 경우 물에 거의 녹지 않으며 가역성을 나타내지 않았다. 5c의 경우 알킬 사슬에 비해 높은 3.4 m의 용해도를 나타내었다 (Table 10).

Table 10. 5A, 5B 유도체의 용해도



CV는 이전과 같은 방법으로 측정하여 비가역적인 것을 확인하였는데 이는 용해도가 4 m 이하의 값을 가지기 때문이라고 예상할 수 있다. 5A, 5B 유도체의 낮은 용해도, CV 측정 결과를 바탕으로 앞으로 2,7-diamino-9-flourenone을 모체로 AORFB용 음극 활물질을 합성하는 것은 어려울 것으로 판단하였다. (Figure 25).⁴⁵

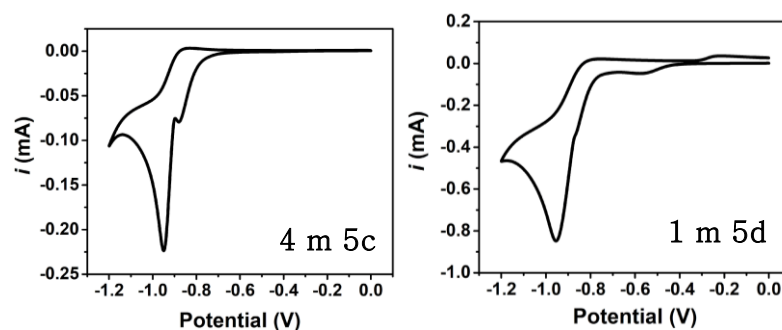


Figure 25. 5B 유도체의 CV 곡선

3) 9-Fluorenone 유도체의 안정성 연구

9-Fluorenone 유도체 중 용해도가 가장 높은 **3f** 유도체로 한 배터리 셀 테스트에서 급격한 용량 저하를 확인하였다 (Figure 26).^{42,44} 배터리는 양극액은 1.09 M TEMPO + 1.21 M Pyr, 음극액은 0.92 M **3f** (\equiv FL) + 1.03 M Pyr 조건으로 가동하였다. 작동시킨 100 cycle 동안 82.32%의 용량 이용률을 나타내었다. Pyr는 FL을 물에 더 잘 용해되도록 넣어준 첨가제이다.

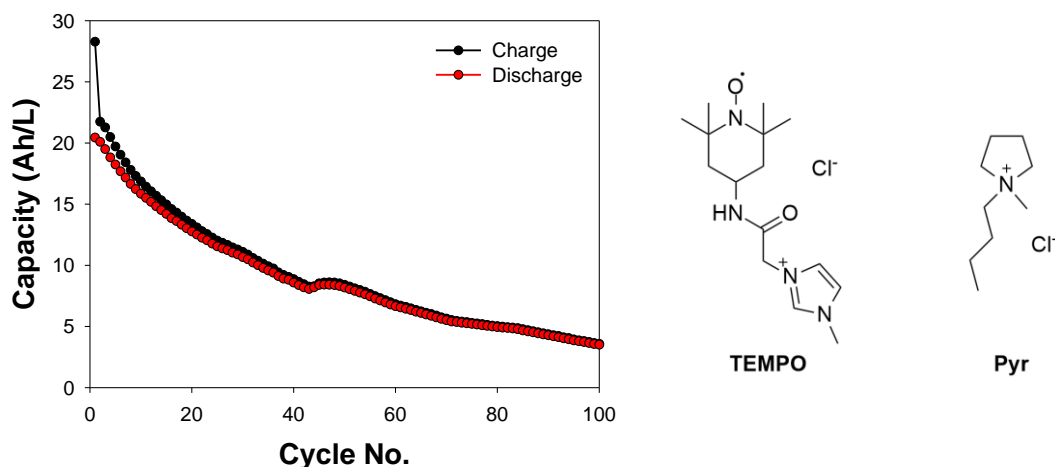


Figure 26. **3f** 유도체의 배터리 셀 테스트 결과

이 용량 저하가 제안된 Scheme 3, 4의 disproportionation으로 인한 것인지 확인하고자 하였다. 따라서 **3f** 유도체에서 케톤기를 알코올로 환원시킨 FL-OH를 합성하고, CV를 측정하였다 (Figure 27).⁴⁶ FL-OH를 DW에만 녹여서는 CV 곡선이 나타나지 않아 NaOH 용액을 넣어 측정하였으며, 검정색 곡선은 **3f** 유도체, 빨간색 곡선이 FL-OH이다. FL-OH이 두 번의 산화 과정을 통해 FL^{•+}를 거쳐 FL으로 산화될 것으로 예상하였지만, FL^{•+}로의 산화 반응 이후 산화 반응이 아닌 환원 반응이 일어났다.

또한 CV를 확인한 용액을 상온에 두었더니 며칠 뒤 FL으로 산화된 것으로 보였다. 이에 FL-OH에 OH⁻를 넣고 ¹H NMR과 LC-MS로 반응 양상을 확인하였다. 이 반응은 각각 DW와 NaOH 용액에 용해된 상태의 FL-OH로 진행하였다.

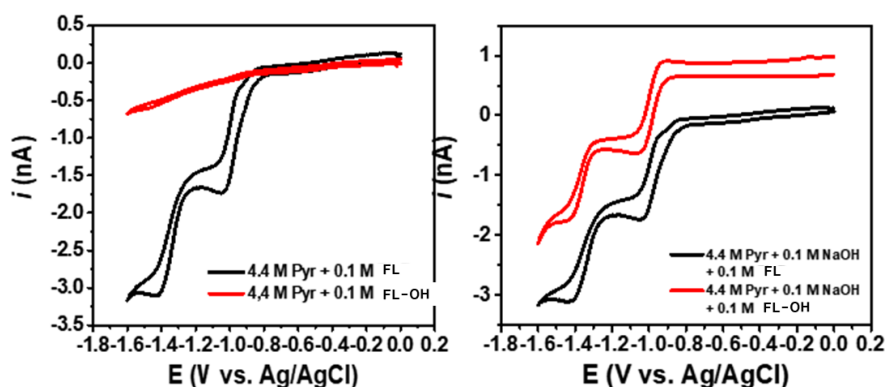
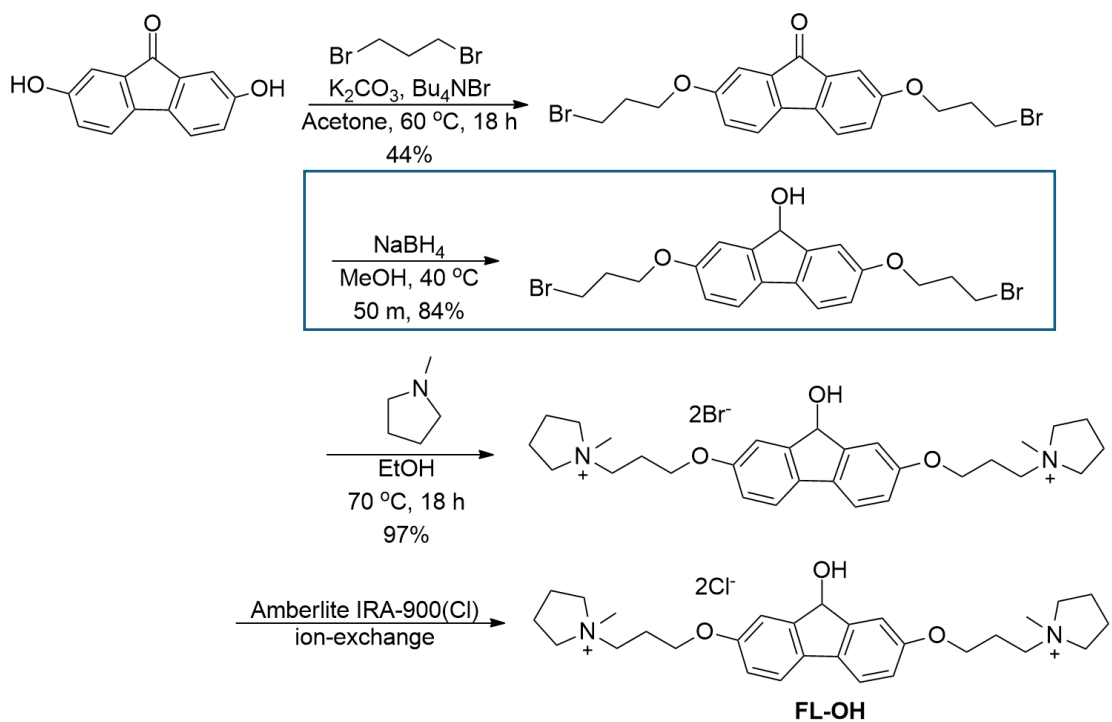


Figure 27. FL-OH의 CV 곡선

먼저 FL-OH의 합성 방법은 다음과 같다. Scheme 20의 첫 번째 단계 이후 케톤을 알코올로 환원하는 과정을 진행하였다. 합성한 화합물을 anhydrous methanol에 녹여 0 °C에서 NaBH₄ 시약 2.5 eq을 소량씩 넣고, 가스가 더 이상 나오지 않으면 40 °C에서 교반한다. 반응이 잘 진행되지 않아 NaBH₄을 더 첨가하여 (총 3.4 eq), 50분 만에 출발물질이 다 반응하였다. 반응 끝나면 충분히 식힌 뒤 0 °C에서 1 M HCl 용액을 가해 pH를 6-7이 되도록 한다. 이후 DCM으로 추출하여 연분홍색 고체를 84%의 수율로 얻었다. 이후 1-methylpyrrolidine을 붙이는 과정에서는 ACN이 아닌 EtOH을 용매로 사용해야 화합물을 깨끗하게 얻을 수 있으며 최종적으로 연한 분홍색 고체를 36%의 수율로 얻었다 (Scheme 24).



Scheme 24. FL-OH의 합성

FL-OH이 중성 수용액에서도 FL으로 산화되는지, 염기성 수용액 조건에서만 산화되는지 확인하기 위해 다음과 같은 네 가지 조건을 설계하여, ¹H NMR과 LC-MS로 반응 양상을 확인하였다. FL-OH를 각각 중성 수용액 (DW)과 염기성 수용액 (NaOH 용액)에 용해시키고, 공기 또는 Ar 기압 하에 시간에 따른 변화를 관찰하였다 (Table 11).

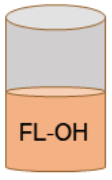
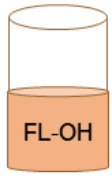


-**vial 1:** Ar 가스로 DW를 버블링하여 0.1 M의 FL-OH 1 mmol을 제조하여 Ar 풍선을 꽂아 상온에 두었다.

-**vial 2:** Air로 DW를 버블링하여 0.1 M의 FL-OH 1 mmol을 제조하여 뚜껑을 닫고 상온에 두었다.

-**vial 3:** Ar 가스로 DW를 버블링하여 만든 0.1 M의 FL-OH 1 mmol에 DW를 버블링하여 만든 1 M NaOH 2 mmol를 넣고, Ar 풍선을 꽂아 상온에 두었다.

-**vial 4:** Ar 가스로 DW를 버블링하여 만든 0.1 M의 FL-OH 1 mmol에 DW를 버블링하여 만든 1 M NaOH 2 mmol를 넣고, 뚜껑을 닫아 상온에 두었다.

Table 11. FL-OH의 FL로의 산화 반응 조건

	Ar	Air	용액 조건
H ₂ O	 1	 2	0.1 M FL-OH 1 mmol + H ₂ O pH 6
NaOH	 3	 4	0.1 M FL-OH 1 mmol + H ₂ O + 1 M NaOH 2 mmol pH 8

실험 결과 시간이 지날수록 FL-OH이 FL으로 변하는 것을 육안으로도 확인할 수 있었으며, ¹H NMR과 LC-MS로도 확인하였다 (Figure 28, 29). 합성한 FL은 붉은 색 고체, FL-OH는 연한 분홍색 고체로 물에 녹인 **vial 1, 2**는 색이 유지되었지만, FL은 붉은색 고체로 **vial 3, 4**는 하루가 지나니 확연히 붉은색을 띠었다.

FL-OH, FL, vial 3, 4의 1 day, 2 day를 비교한 ^1H NMR을 나타내었다. FL-OH과 FL의 ^1H NMR에는 수소 개수를 표시하였다. 특히 FL-OH의 benzylic 자리의 1개의 수소가 이틀이 지나면 거의 보이지 않게 된다. 다른 shift 값을 가지는 FL-OH과 FL의 ^1H NMR peak들을 vial 3, 4와 비교할 수 있다. 결과적으로 ^1H NMR을 적분한 데이터를 토대로 이들이 지나면 FL-OH는 90% 이상 FL으로 돌아간다는 것을 확인하였다. vial 1, 2의 경우 4일까지도 깨끗한 FL-OH로 존재하여, FL-OH의 FL으로의 산화 반응에 NaOH 수용액이 필요하다는 것을 알게 되었다.

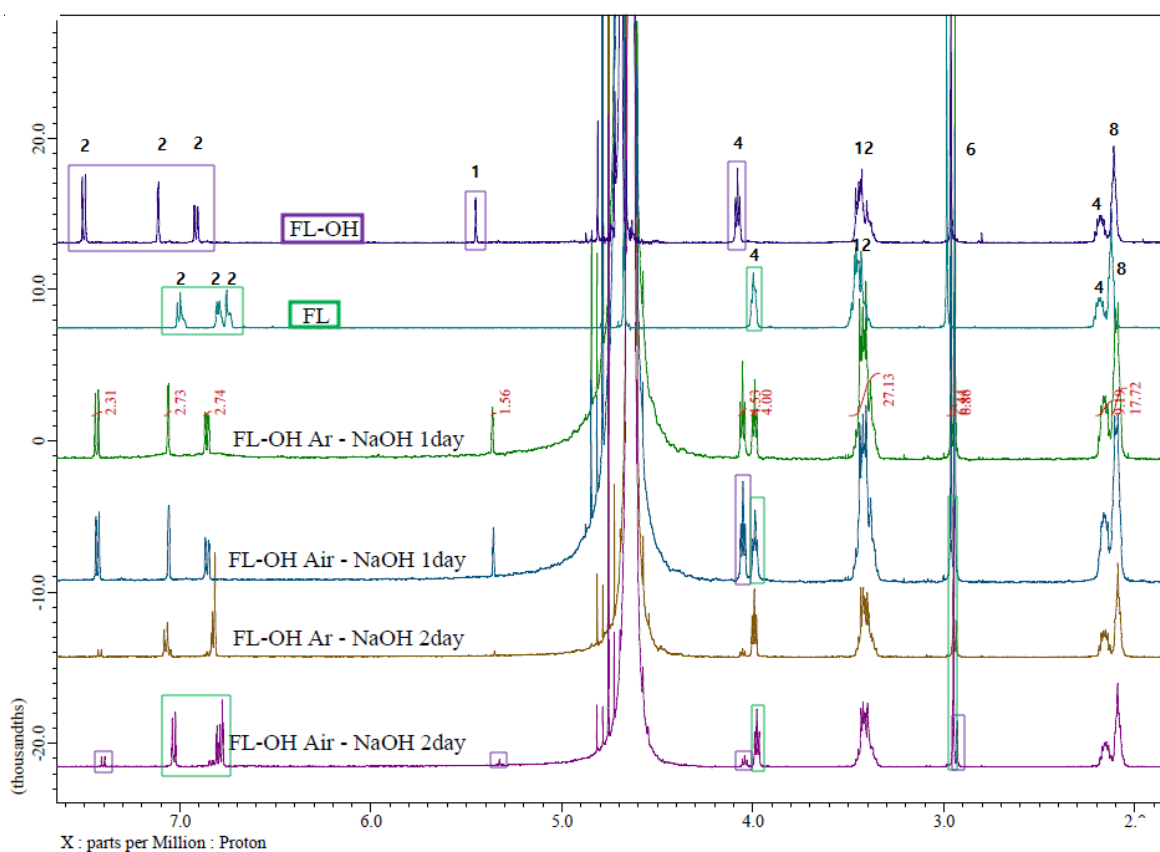


Figure 28. FL-OH의 FL로의 산화 반응: ^1H NMR

Ar 가스로 버블링한 vial 3의 LC-MS를 적분한 데이터를 통해 FL-OH은 Ar 하에서도 95% 이상이 산화된 FL로 변한 것을 확인하였다. FL-OH은 양이온 LC-MS에서 233.2의 m/z 값을 나타내고, FL은 232.2의 m/z 값을 나타낸다. 3일이 지난 뒤 FL-OH은 겨우 4% 정도 남아 있으며 95% 이상 FL으로 존재하는 것을 확인하였다.

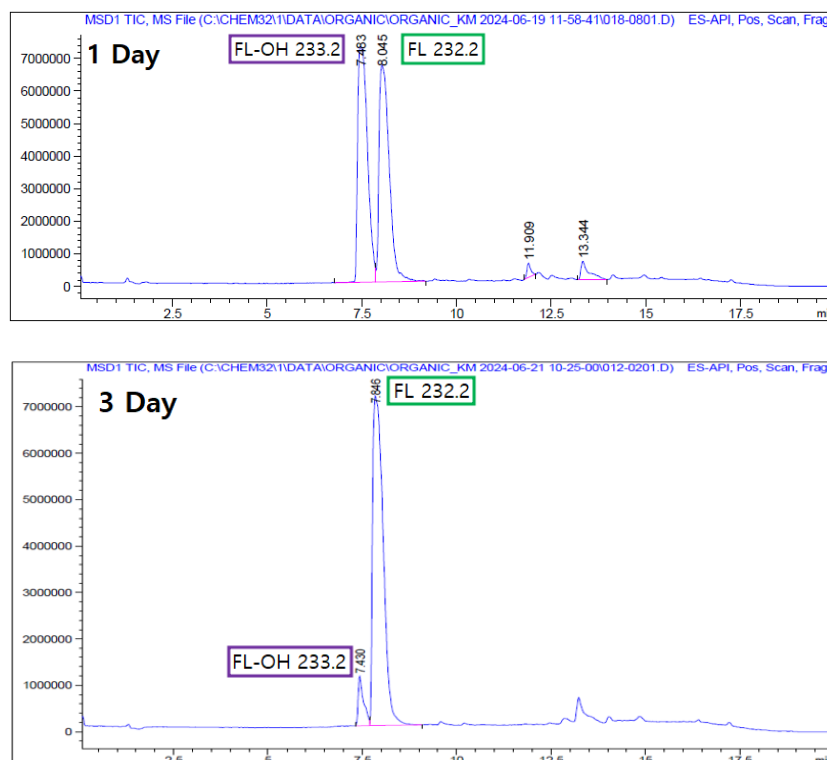


Figure 29. FL-OH의 FL로의 산화 반응: LC-MS

Ar 가스로 버블링한 vial 3과 Air으로 버블링한 vial 4 모두 FL으로 돌아간다. 따라서 수계 염기 조건에서는 배터리를 Ar이나 Air에서 작동시켜도 9-Fluorenone 음극 활물질이 알코올까지 환원된 후 다시 산화되어 FL으로 돌아갈 것으로 예상된다. 따라서 배터리 작동 시 나타난 비가역성은 다른 반응으로부터 기인하는 것으로 추측된다.

III. 결론

본 연구에서는 Benzophenone과 9-Fluorenone의 여러 모체에 다양한 linker와 solubilizing moiety를 조합하여 물에 잘 녹는 AORFB용 음극 활물질을 합성하고자 하였다.

Benzophenone 연구에서 여러 위치의 hydroxy기와 amino기를 갖는 Benzophenone 모체에 propyl기 linker와 imidazolium SM을 붙여 물에 녹는 Benzophenone 유도체를 합성하였다. 액체 상태로 흐름성이 좋고, 용해도도 좋았지만 전기화학적 테스트에서 산화 전류와 가역성을 확인할 수 없었다. WiRAMS 개념을 만족하는 고농도의 경우 일부 가역성을 보이지만, 일부일 뿐 가역성을 띠지 않아 수계에서는 RFB로 활용이 어렵다고 판단하였다.

9-Fluorenone 유도체는 linker의 경우 알킬 사슬, 알켄 사슬, amide, urea 등을 활용하였고, SM로는 pyrrolidine, imidazole, trimethylamine 등의 amine류와 황산 이온을 활용하였다. 2,7-Dihydroxy-9-fluorenone 모체 외에도 2,7-diamino-9-fluorenone에도 다양한 linker와 SM를 붙여 유도체를 합성하였다. 대부분의 경우 4 m 이상의 용해도를 가지면 산화-환원 가역성을 나타내었다.

진행중인 9-Fluorenone의 안정성 연구에서 염기 조건에서는 FL-OH가 FL으로 산화되는 것을 ¹H NMR과 LC-MS로 확인하였다. 9-Fluorenone 음극 활물질이 염기 조건에서는 환원된 FL-OH에서 FL으로의 재산화가 일어나는 것을 확인하였으며, 배터리 작동 시 나타나는 비가역성은 다른 반응으로부터 기인하는 것으로 추측된다.

IV. 실험

1. 실험기기 및 시약

1) 실험기기

^1H NMR과 ^{13}C NMR 데이터 스펙트럼은 ZEOL-500 (500 MHz for ^1H , 126 MHz for ^{13}C)로부터 얻었으며, NMR solvent로는 D_2O (4.79 ppm)와 $\text{DMSO}-d_6$ (TMS 0 ppm)를 사용하였다. 데이터는 Multiplicity in proton NMR (*s-singlet, d-doublet, t-triplet, dd-doublet of doublet, dt-doublet of triplet, tt-triplet of triplet, m-multiplet*), coupling constant (Hz), integration의 순서로 기록하였다. Gas chromatography (GC)는 Hewlett Packard사의 Series 6890 HP-1 capillary column을 사용하였다. Liquid chromatography-mass spectrometer (LC-MS)는 Agilent Technologies사의 1100 Series HPLC Value System과 Agilent 6130 Mass selective detector를 사용하였다. Thin layer chromatography (TLC)는 Merck사의 TLC plates, silica gel 60 F₂₅₄를 잘라 사용하였고, UV lamp (254 nm)를 사용하여 TLC 상에서 분리되는 물질을 확인하였다.

2) 시약

시약은 TCI, Alfa Aesar, Sigma-Aldrich, Samchun, Daejung에서 구입하여 별도의 정제 과정 없이 사용하였다. Column chromatography 시 ZEOCHEM사의 ZEOprep 60 / 40-63 μm Silicagel을 사용하였다.

2. 실험방법

1) Benzophenone 유도체의 합성

General procedure A

둥근 바닥 플라스크에 Benzophenone 출발물질 1.0 eq과 K_2CO_3 2.0 eq을 취한 뒤 magnetic stir bar를 넣는다. 진공펌프와 Ar 가스를 이용하여 플라스크의 공기를 빼내고 Ar 가스로 치환한다. 0.3 M에 해당하는 ACN을 용매로 첨가하고 1,3-dibromopropane 6.0 eq을 취한다. 디지털 자력 교반기에 오일 베스를 설치하고, 반응 용기를 설치해 80 °C에서 18시간 동안 reflux하며 교반한다. GC로 원하는 분자량의 화합물이 생긴 것을 확인하고, TLC로 출발물질이 더 이상 줄어들지 않거나, 부반응이 많이 생기지 않는 등의 반응 양상을 확인한다.

반응이 끝난 혼합용액을 식힌 뒤, 분별깔때기를 이용하여 DW로 씻어낸다. 이때 유기 혼합물은 EA를 이용하여 추출한다. Brine 용액을 이용하여 한 번 더 씻어 유기층과 수층을 확실히 분리한다. 얻은 유기층에 Na_2SO_4 를 넣어 남은 수분을 제거하고, 필터 페이퍼

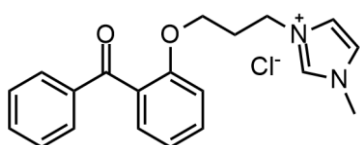
로 거른 뒤 회전증발농축기로 용매를 제거한다. 유기혼합물에서 원하는 화합물을 분리하기 위해 hexane과 ethyl acetate 용매를 이용하여 column chromatography를 진행하여 첫 번째 단계 화합물을 얻는다. 합성한 화합물은 $DMSO-d_6$ 에 녹여 1H NMR을 확인한다.

General procedure B

General procedure A에서 합성한 화합물 1.0 eq과 magnetic stir bar를 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 진공펌프와 Ar 가스를 이용하여 플라스크의 공기를 Ar 가스로 치환한다. 0.5 M ACN 용매와 1-methylimidazole 1.2 eq을 넣고, 80 °C에서 reflux하며 이틀간 교반한다.

유기층이 TLC에서 확인되지 않으면 반응 용기를 꺼내 충분히 식힌 뒤, 분별깔때기를 이용하여 EtOAc로 5회 씻어낸다. 이때 DW를 이용하여 수층의 화합물을 추출한다. 수층을 모아 Amberlite[®] IRA-900 (Cl), ion exchange resin을 담은 컬럼관에 통과시켜 Br 이온을 Cl 이온으로 음이온 치환하고 회전증발농축기를 이용하여 용매 (물)를 제거하여 최종 화합물을 얻는다. 최종 화합물은 D₂O에 녹여 ¹H NMR과 ¹³C NMR을 확인한다.

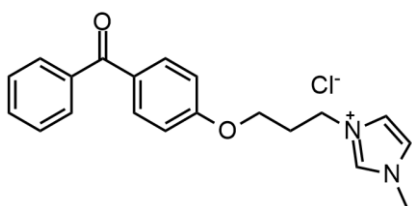
Benzophenone 유도체 (1a)의 합성



2-Hydroxybenzophenone을 출발물질로 사용해 General procedure A로 합성하여 흰색 고체를 36% 수율로 얻었다. 이후 General procedure B로 합성하여 노란색 액체를 100%의 수율로 얻었다. ¹H-NMR (500 MHz, D₂O) δ 8.43 (s, 0H), 7.76–7.74 (m, 2H), 7.71–7.67 (m, 1H), 7.63–7.59 (m, 1H), 7.55–7.52 (m, 2H), 7.42–7.40 (m, 1H), 7.24 (d, *J* = 1.9 Hz, 1H), 7.17–7.13 (m, 3H), 4.07–4.05 (m, 2H), 3.89 (t, *J* = 6.7 Hz, 2H), 3.74 (s, 3H), 2.00 (q, *J* = 5.9 Hz, 2H). ¹³C-NMR (126 MHz, D₂O)

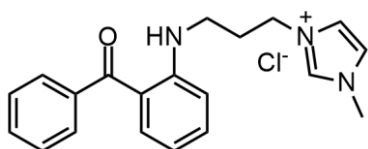
δ 159.0, 140.2, 136.9, 136.3, 132.6, 132.5, 131.5, 130.1, 126.2, 124.9, 123.9, 115.7, 68.1, 49.5, 38.3, 31.4, 0.0.

Benzophenone 유도체 (1b)의 합성



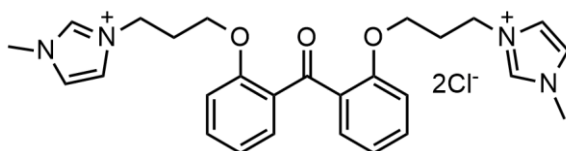
4-Hydroxybenzophenone을 출발물질로 사용해 General procedure A로 합성하여 흰색 고체를 59% 수율로 얻었다. 이후 General procedure B로 합성하여 투명색 액체를 94%의 수율로 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O) δ 8.74 (s, 1H), 7.77 (dt, $J = 9.4, 2.4$ Hz, 2H), 7.71–7.68 (m, 3H), 7.57–7.54 (m, 2H), 7.49 (t, $J = 1.9$ Hz, 1H), 7.41 (t, $J = 1.7$ Hz, 1H), 6.99–6.97 (m, 2H), 4.42 (t, $J = 6.7$ Hz, 2H), 4.17 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H), 3.83 (s, 3H), 2.40–2.35 (m, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, D_2O) δ 199.6, 162.4, 137.3, 136.1, 133.2, 133.1, 129.9, 129.6, 128.5, 123.7, 122.5, 114.2, 65.1, 46.9, 35.7, 28.7.

Benzophenone 유도체 (1c)의 합성



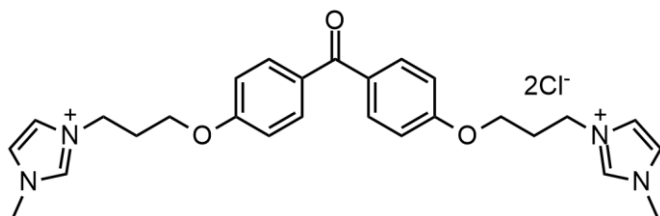
3.20 (t, $J = 6.3$ Hz, 2H), 2.16–2.11 (m, 2H). ^{13}C -NMR (126 MHz, D_2O) δ 201.0, 156.1, 140.9, 136.5, 134.9, 132.2, 131.1, 126.9, 126.4, 125.0, 114.2, 50.1, 42.0, 38.4, 31.0, 0.0.

Benzophenone 유도체 (2a)의 합성



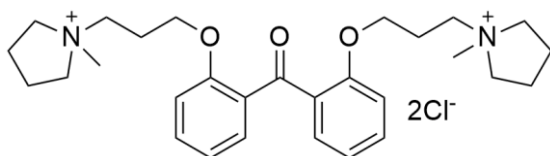
2,2'-Dihydroxybenzophenone을 출발물질로 사용한 General procedure A에서 K_2CO_3 를 4.0 eq 취해, 흰색 고체를 21%의 수율로 얻었다. 이는 TLC에서 다른 유도체에 비해 부반응이 많이 일어나 수율이 낮다. 이후 General procedure B에서 1-methylimidazole을 2.3 eq 취해 갈색 액체를 90%의 수율로 얻었다. ^1H -NMR (500 MHz, D_2O) δ 8.50 (s, 2H), 7.59 (t, $J = 7.9$ Hz, 4H), 7.36 (s, 2H), 7.22 (s, 2H), 7.16–7.08 (m, 4H), 3.99 (t, $J = 5.4$ Hz, 4H), 3.81–3.77 (m, 10H), 1.94–1.90 (m, 4H). ^{13}C -NMR (126 MHz, D_2O) δ 201.4, 160.1, 138.5, 137.3, 133.0, 132.1, 126.4, 125.1, 124.1, 115.6, 67.8, 49.4, 38.5, 31.6, 0.0.

Benzophenone 유도체 (2b)의 합성



4,4'-Dihydroxybenzophenone을 출발물질로 사용한 General procedure A에서 K_2CO_3 를 4.0 eq 취해, 흰색 고체를 49% 수율로 얻었다. 이후 General procedure B에서 1-methylimidazole을 2.3 eq 취해 황색 액체를 89%의 수율로 얻었다. 1H -NMR (500 MHz, D_2O) δ 8.75 (s, 2H), 7.77 (d, $J = 22.7$ Hz, 4H), 7.52 (d, $J = 2.7$ Hz, 2H), 7.44 (s, 2H), 7.05–7.01 (m, 4H), 4.45 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H), 4.22 (d, $J = 10.9$ Hz, 4H), 3.86 (s, 6H), 2.43–2.39 (m, 4H). ^{13}C -NMR (126 MHz, D_2O) δ 200.3, 164.7, 138.9, 135.5, 132.6, 126.5, 126.4, 125.3, 125.2, 117.0, 67.9, 49.6, 38.5, 38.5, 31.6, 0.0.

Benzophenone 유도체 (2c)의 합성



2,2'-Dihydroxybenzophenone을 출발물질로 사용한 General procedure A에서 K_2CO_3 는 4.0 eq, reagent는 1-bromo-3-chloropropane를 사용하였다. Reagent를 바꿔 **2a**와 비교하여 부반응을 줄여 흰색 고체를 70% 수율로 얻었다. 이후 General

procedure B에서 1-methylimidazole이 아닌 1-methylpyrrolidine을 취하고, EtOH 용매를 사용해 90 °C에서 4일간 교반하여 노란색 액체를 93%의 수율로 얻었다.

합성한 화합물의 propyl기에는 기존과 달리 Br이 아닌 Cl이 붙어 있다. Cl은 Br보다 반응성이 떨어져 General procedure B의 용매와 온도 조건으로는 한 개의 solubilizing moiety가 붙은 중간체가 생긴다. 이 중간체와 최종 화합물은 둘다 물에 녹는 이온성 고체로 TLC에서 바닥에 붙어 있어 구분할 수 없다. 따라서 LC-MS로 반응 양상을 확인하고 양쪽에 SM이 붙은 것이 확인되었을 때 반응을 종결하여 화합물을 얻었다. 이 반응의 반응 속도와 수율을 높이기 위해 ethanol 용매에서 더 높은 온도로 오래 교반하였다. 반응 후 pyrrolidinium 이온이 이미 Cl 이온과 짝을 이루고 있기 때문에 Br을 Cl로 바꾸는 ion exchange 과정은 진행하지 않았다. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O) δ 7.69–7.66 (m, 4H), 7.22 (t, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.16 (d, $J = 8.8$ Hz, 2H), 4.05 (t, $J = 5.3$ Hz, 4H), 3.43–3.39 (m, 4H), 3.17 (dd, $J = 11.3, 7.8$ Hz, 4H), 2.85–2.82 (m, 10H), 2.15 (s, 8H), 1.92–1.86 (m, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, D_2O) δ 198.2, 157.5, 134.7, 130.4, 129.7, 121.5, 112.8, 65.3, 64.6, 61.7, 48.1, 23.4, 21.3.

2) 2,7-Dihydroxy-9-fluorenone 유도체의 합성

General procedure C

둥근 바닥 플라스크에 2,7-dihydroxy-9-fluorenone 1.0 eq과 K_2CO_3 4.0 eq, Bu_4NBr 0.4 eq을 취한 뒤 magnetic stir bar를 넣는다. 진공펌프와 Ar 가스를 이용하여 플라스크의 공기를 빼내고 Ar 가스로 치환한다. 0.3 M에 해당하는 acetone을 용매로 첨가하고 linker에 해당하는 reagent 5.0 eq을 취한다. 디지털 자력 교반기에 오일 베스를 설치하고, 80 °C에서 reflux하며 18시간 동안 교반한다. TLC로 출발물질이 더 이상 줄어들지 않거나, 부반응이 많이 생기지 않는 등의 반응 양상을 확인한다.

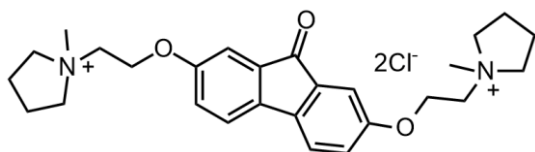
반응이 끝난 혼합용액을 식힌 뒤 감압 하에서 필터 페이퍼, 뷰흐너 funnel, 가지 달린 삼각 플라스크를 이용해 고체를 두 번 거른다. 걸러 고체에 DCM을 이용하여 유기층을 충분히 추출한다. 여액을 분별깔때기를 이용하여 DW로 씻어내고, brine 용액을 이용하여 한번 더 씻어 유기층과 수층을 확실히 분리한다. 얻은 유기층에 Na_2SO_4 를 넣어 남은 수분을 제거하고, 필터 페이퍼로 거른 뒤 회전증발농축기로 용매를 제거한다. 유기혼합물에서 원하는 화합물을 분리하기 위해 hexane, ethyl acetate, dichloromethane 용매를 이용하여 column chromatography를 진행하여 첫 번째 단계 화합물을 얻는다. 합성한 화합물은 $DMSO-d_6$ 에 녹여 1H NMR을 확인한다.

General procedure D

General procedure C에서 합성한 화합물 1.0 eq과 magnetic stir bar를 둥근 바닥 플라스크에 넣고, 진공펌프와 Ar 가스를 이용하여 플라스크의 공기를 Ar 가스로 치환한다. 0.3 M ACN 용매와 1-methylpyrrolidine 2.2 eq을 넣고, 70 °C에서 reflux하며 18시간 교반한다.

TLC에서 유기층이 보이지 않으면 반응 용기를 꺼내 충분히 식힌 뒤, 감압 하에 고체를 거른다. 필터 পে이퍼에 걸러진 고체에 DCM을 뿌려가며 유기물을 충분히 씻어낸다. 얻은 고체를 DW에 녹여 Amberlite[®] IRA-900 (Cl), ion exchange resin을 담은 컬럼관에 통과시켜 Br 이온을 Cl 이온으로 음이온 치환하고, 회전증발농축기를 이용하여 용매 (물)를 제거하여 최종 화합물을 얻는다. 최종 화합물은 D₂O에 녹여 ¹H NMR과 ¹³C NMR을 확인한다.

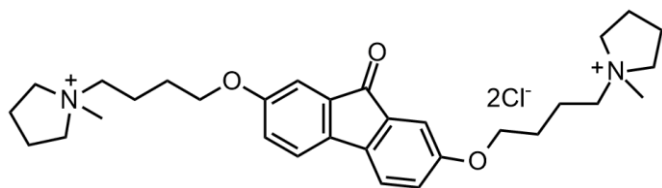
9-Fluorenone 유도체 (4a)의 합성



General procedure C에서 1-bromo-2-chloroethane을 reagent로 사용해 분홍색 가벼운 고체를 7% 수율로 얻었다. 이는 2c 유도체의 합성처럼 propyl기에 Br이 아닌 Cl이 붙어 있다. 2c 유도체처럼 이후 General procedure D에서 ethanol을 용매로 하여 90 °C에서 5일간 교반하여 붉은색 고체를 17%의 수율로 얻었다. 반응의 모니터링은 LC-MS를 통해 진행하였으며, pyrrolidinium이 한 개 붙은 중간체가 전부 product가 된 것을

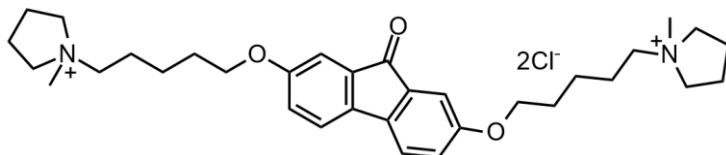
확인한 후 반응을 종결시켰음에도 수율이 낮았다. 반응 후 pyrrolidinium 이온이 이미 Cl 이온과 짝을 이루고 있기 때문에 Br을 Cl로 바꾸는 ion exchange 과정은 진행하지 않았다. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O) δ 7.12 (d, $J = 8.4$ Hz, 2H), 6.95 (dd, $J = 8.2, 2.5$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 4.46 (t, $J = 4.4$ Hz, 4H), 3.85 (t, $J = 4.6$ Hz, 4H), 3.66 (t, $J = 6.9$ Hz, 9H), 3.18 (s, 6H), 2.26 (q, $J = 3.6$ Hz, 8H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, D_2O) δ 195.0, 157.5, 137.8, 134.8, 121.4, 120.7, 110.5, 65.5, 62.7, 62.5, 48.5, 21.2.

9-Fluorenone 유도체 (**4b**)의 합성



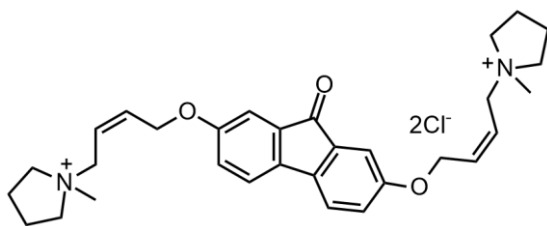
General procedure C에서 1,4-dibromobutane을 reagent로 사용해 분홍색 고체를 42% 수율로 얻었다. 이후 General procedure D에서 붉은색 고체를 81%의 수율로 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O) δ 7.33 (s, 2H), 7.06 (d, $J = 2.7$ Hz, 2H), 7.02 (dd, $J = 8.2, 2.5$ Hz, 2H), 4.12 (t, $J = 6.1$ Hz, 4H), 3.51 (dd, $J = 18.7, 11.8$ Hz, 8H), 3.41 (t, $J = 8.6$ Hz, 4H), 3.05 (s, 6H), 2.20 (s, 8H), 2.03–1.96 (m, 4H), 1.89–1.83 (m, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, D_2O) δ 195.6, 158.3, 137.5, 134.8, 121.2, 120.9, 110.4, 67.8, 64.4, 63.8, 48.1, 25.5, 21.4, 20.2.

9-Fluorenone 유도체 (4c)의 합성



General procedure C에서 1,5-dibromobutane을 reagent로 사용해 분홍색 고체를 40% 수율로 얻었다. 이후 General procedure D에서 붉은색 고체를 97%의 수율로 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O) δ 6.92 (t, $J = 8.2$ Hz, 2H), 6.74 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H), 6.59 (d, $J = 7.6$ Hz, 2H), 3.91 (d, $J = 4.6$ Hz, 4H), 3.56–3.46 (m, 8H), 3.38–3.34 (m, 4H), 3.05 (s, 6H), 2.25–2.17 (m, 8H), 1.91–1.84 (m, 4H), 1.82–1.77 (m, 4H), 1.54–1.48 (m, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, D_2O) δ 195.7, 158.4, 137.5, 134.8, 121.2, 121.0, 110.4, 68.4, 64.4, 64.1, 48.1, 27.9, 23.0, 22.5, 21.4.

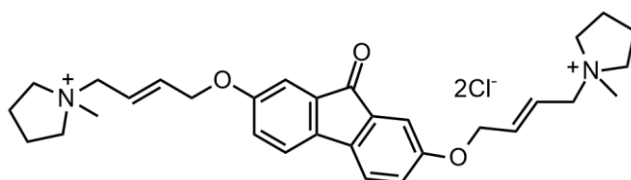
9-Fluorenone 유도체 (4d)의 합성



General procedure C에서 cis-1,4-dichloro-2-butene을 reagent로 사용해 분홍색 고체를 40% 수율로 얻었다. 이후 General procedure D에서 붉은색 고체를 87%의 수율로 얻었다. 반응 후 pyrrolidinium 이온이 이미 Cl 이온과 짝을 이루고 있기 때문에 Br을 Cl로 바꾸는 ion exchange 과정을 생략하였다. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O) δ 7.36

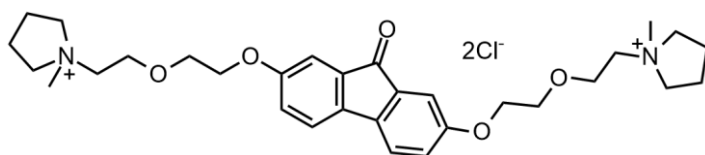
(d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.04 (td, $J = 8.3, 2.4$ Hz, 4H), 6.36–6.33 (m, 2H), 6.00–5.95 (m, 2H), 4.76 (dd, $J = 5.5, 1.7$ Hz, 4H), 4.12 (d, $J = 7.6$ Hz, 4H), 3.56–3.49 (m, 8H), 3.04 (s, 6H), 2.22–2.17 (m, 8H). ^{13}C -NMR (126 MHz, D_2O) δ 195.5, 157.9, 137.9, 135.3, 135.0, 121.5, 121.4, 120.8, 110.8, 64.3, 63.9, 60.1, 48.5, 21.5.

9-Fluorenone 유도체 (**4e**)의 합성



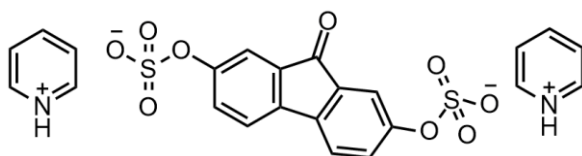
General procedure C에서 *trans*-1,4-dibromo-2-butene을 reagent로 사용해 분홍색 고체를 11% 수율로 얻었다. 이후 General procedure D에서 붉은색 고체를 16%의 수율로 얻었다. ^1H -NMR (500 MHz, D_2O) δ 6.97 (dt, $J = 8.0, 3.1$ Hz, 2H), 6.82–6.79 (m, 2H), 6.68 (d, $J = 3.4$ Hz, 2H), 4.73–4.76 (2H), 4.13 (s, 4H), 4.03 (t, $J = 4.4$ Hz, 4H), 3.90–3.89 (m, 4H), 3.63 (t, $J = 4.8$ Hz, 4H), 3.56 (t, $J = 7.2$ Hz, 8H), 3.10 (s, 6H), 2.20–2.17 (m, 8H). ^{13}C -NMR (126 MHz, D_2O) δ 195.2, 157.7, 138.3, 137.5, 134.6, 121.2, 121.1, 120.7, 120.1, 110.5, 67.3, 64.5, 63.6, 48.5, 21.4.

9-Fluorenone 유도체 (4f)의 합성



General procedure C에서 bis(2-bromoethyl) ether을 reagent로 사용해 분홍색 고체를 62% 수율로 얻었다. 이후 General procedure D에서 붉은색 고체를 58%의 수율로 얻었다. ¹H-NMR (500 MHz, D₂O) δ 7.15 (dd, *J* = 11.8, 8.0 Hz, 2H), 6.94–6.86 (m, 4H), 4.20 (t, *J* = 2.1 Hz, 4H), 4.02 (t, *J* = 4.4 Hz, 4H), 3.91–3.89 (m, 4H), 3.61 (t, *J* = 4.8 Hz, 4H), 3.53 (t, *J* = 7.2 Hz, 8H), 3.08 (s, 6H), 2.19–2.14 (m, 8H). ¹³C-NMR (126 MHz, D₂O) δ 195.4, 158.3, 137.7, 134.9, 121.3, 121.2, 110.5, 69.2, 67.5, 65.3, 65.0, 62.9, 48.5, 21.1.

9-Fluorenone 유도체 (4g)의 합성

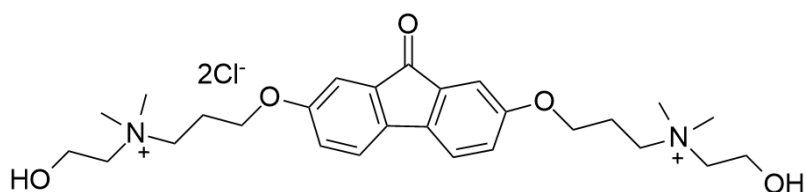


둥근 바닥 플라스크에 2,7-dihydroxy-9-fluorenone 1.0 eq과 sulfur trioxide pyridine complex 8 eq을 취한 뒤 magnetic stir bar를 넣는다. 진공펌프와 Ar 가스를 이용하여 플라스크의 공기를 빼내고 Ar 가스로 치환한다. 0.5 M에 해당하는 pyridine 첨가하여 60 °C에서 reflux하며 이틀간 교반한다.

반응이 끝난 후 회전증발농축기로 용매를 제거한 뒤 감압 하에 DCM으로 씻어 축축한

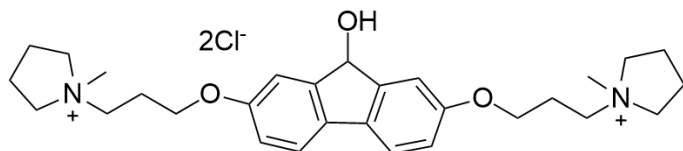
주황색 고체 화합물을 36%의 수율로 얻었다. LC-MS로 화합물의 합성을 확인하였다. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O) δ 8.79 (d, $J = 5.3$ Hz, 2H), 8.63 (tt, $J = 7.8, 1.5$ Hz, 1H), 8.09 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, D_2O) δ 194.2, 151.9, 141.4, 135.2, 128.6, 122.1, 117.9.

9-Fluorenone 유도체 (**4h**)의 합성



General procedure C에서 1,3-dibromopropane을 reagent로 사용해 분홍색 고체를 44% 수율로 얻었다. 이후 General procedure D에서 2-dimethylaminoethanol 2.5 eq를 사용해 주황색 고체를 79%의 수율로 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O) δ 7.14 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.92 (dd, $J = 8.2, 2.5$ Hz, 2H), 6.88 (d, $J = 2.7$ Hz, 2H), 4.12 (t, $J = 5.7$ Hz, 4H), 4.07–4.05 (m, 4H), 3.64–3.60 (m, 4H), 3.56–3.54 (m, 4H), 3.20 (s, 12H), 2.29 (td, $J = 11.2, 5.3$ Hz, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, D_2O) δ 195.8, 158.3, 157.8, 137.8, 135.1, 121.4, 121.1, 110.8, 65.1, 62.7, 55.4, 51.6, 22.4.

FL-OH의 합성



General procedure C에서 1,4-dibromopropane을 reagent로 사용하였다. 하지만 column chromatography가 아닌 재결정 방법을 통해 분홍색 고체를 44% 수율로 얻었다. DCM으로 추출한 액체를 회전증발농축기를 이용하여 말리면 끈적한 액체 상태가 되는데, 이에 Hex을 넣으면 고체로 떨어진다. 이를 갑압 하에 거르고, 고체의 무게에 맞게 EtOH:DCM = 1: 1 용액을 넣고 70 °C로 가열하여 녹인다. 예를 들어 고체 55 g을 기준으로 재결정 용액은 1 L를 사용하였다. 고체가 다 녹으면 이를 밤새 얼음 하에 냉각시켜 재결정으로 생긴 고체를 회수하여 얻었다.

이후 합성한 화합물 1.0 eq을 0.25 M의 anhydrous methanol에 녹인 뒤 0 °C에서 NaBH₄ 2.5 eq를 소량씩 넣고, 가스가 더 이상 나오지 않으면 40 °C에서 교반한다. 교반 중에 NaBH₄를 1.1 eq 소량씩 더 첨가하여 총 3.4 eq의 NaBH₄를 넣어 50 m 만에 출발물질이 전부 반응하였다.

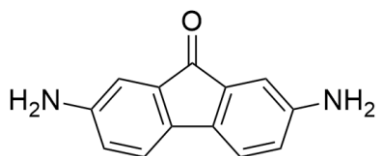
반응이 끝나면 충분히 식힌 뒤 0 °C에서 1 M HCl 용액을 가해 pH를 6-7이 되도록 한다. 이후 DCM으로 합성한 화합물을 추출하여 연분홍색 고체를 84%의 수율로 얻었다. 이후 General procedure D에서 ACN이 아닌 EtOH 용매를 사용해야 화합물을 깨끗하게 얻을 수 있다. 음이온 치환 과정을 거쳐 붉은색 고체를 97%의 수율로 얻었다. ¹H-NMR (500 MHz, D₂O) δ 7.45 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 7.06 (d, *J* = 2.3 Hz, 2H), 6.87 (dd, *J* = 8.4, 2.3 Hz, 2H), 4.02 (t, *J* = 5.7 Hz, 4H), 3.41-3.35 (m, 12H), 2.92 (s, 6H), 2.15-2.10 (m, 4H), 2.07 (s, 8H). ¹³C-NMR (126 MHz, D₂O) δ 194.3, 164.8,

140.0, 137.6, 137.3, 133.6, 126.3, 123.7, 123.6, 121.1, 115.6, 51.2, 36.1.

3) 2,7-Diamino-9-fluorenone 유도체의 합성

2,7-Diamino-9-fluorenone을 모체로 하여 합성한 화합물의 amine의 수소는 ^1H NMR에서 DMSO- D_6 용매에 녹였을 때는 보이지만, D_2O 용매에서는 수소결합을 하기 때문에 관찰되지 않는다.

2,7-Dinitro-9-fluorenone를 환원시킨 2,7-diamino-9-fluorenone



둥근 바닥 플라스크에 2,7-dinitro-9-fluorenone 1.0 eq, tin(II) chloride dihydrate 8 eq을 취한 뒤 magnetic stir bar를 넣는다. 진공펌프와 Ar 가스를 이용하여 플라스크의 공기를 빼내고 Ar 가스로 치환한다. 0.3 M에 해당하는 EtOAc를 용매로 첨가하고, 60 °C에서 reflux하며 18시간 동안 교반한다.

반응이 끝난 붉은색 혼합용액을 충분히 식히고 큰 비커에 옮겨 담는다. 혼합 용액이 염기성이 될 때까지 0 °C에서 NaOH 수용액을 조심해서 가하고 pH paper로 확인한다. 이때 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ 나 SnO의 Tin compounds 고체가 침전되며, 용액은 붉은색에서 보라색으로 변한다. 먼저 비커 속 용액을 감압 하에 걸러 여과된 용액을 DCM으로 추출한다. 2,7-diamino-9-fluorenone는 DCM에도 거의 녹지 않아 이렇게 수층을 분리한 뒤에 유기물을 아세톤으로 추출한다. 걸러진 보라색 고체를 아세톤을 이용하여 흰색이 될 때까지 여러 번 추출한다. 이후 아세톤 용액을 회전증발농축기로 말려, 3)에서 출발물질로 사용할 2,7-diamino-9-fluorenone 보라색 고체를 100%의 수율로 얻었다. ^1H -NMR (500 MHz,

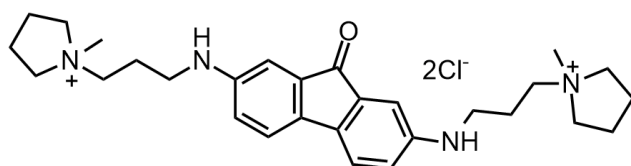
DMSO- D_6) δ 7.09 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.70 (d, $J = 1.9$ Hz, 2H), 6.58 (dd, $J = 7.8, 2.1$ Hz, 2H), 5.30 (d, $J = 10.3$ Hz, 2H). ^{13}C -NMR (126 MHz, DMSO- D_6) δ 195.4, 148.7, 135.1, 133.8, 120.4, 119.1, 110.2.

General procedure E (5a, 5b 유도체)

둥근 바닥 플라스크에 2,7-diamino-9-fluorenone 1.0 eq과 linker와 SM이 붙어 있는 염 형태의 reagent를 3.5 eq을 취한 뒤 magnetic stir bar를 넣는다. 진공펌프와 Ar 가스를 이용하여 플라스크의 공기를 빼내고 Ar 가스로 치환한다. 0.3 M에 해당하는 DMF를 용매로 첨가하고 Et_3N 2.4 eq을 취한다. 디지털 자력 교반기에 오일 베스를 설치하고, 110 °C에서 reflux하며 6시간 동안 교반한다.

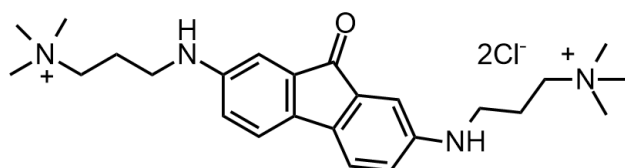
반응이 끝난 혼합용액을 식힌 뒤 감압 하에 isopropanol 용매로 고체를 씻고 곁에 아세톤을 살짝 뿌려 회전증발농축기로 용매를 제거한다. 얻은 고체를 DW에 녹여 Amberlite \square IRA-900 (Cl), ion exchange resin을 담은 컬럼관에 통과시켜 Br 이온을 Cl 이온으로 음이온 치환하고, 회전증발농축기를 이용하여 용매 (물)를 제거하여 최종 화합물을 얻는다. 최종 화합물은 D_2O 에 녹여 1H NMR과 ^{13}C NMR을 확인한다.

9-Fluorenone 유도체 (5a)의 합성



General procedure E로 청록색 고체를 24% 수율로 얻었다. Reagent인 1-(3-bromopropyl)-1-methylpyrrolidinium bromide는 1,3-dibromopropane 3.0 eq에 1-methylpyrrolidine 1.0 eq을 넣어 상온에서 18 h 교반시킨 뒤, 감압 하에 MTBE로 씻어 황색 고체를 94%의 수율로 얻어 사용하였다. ¹H-NMR (500 MHz, D₂O) δ 7.21 (d, *J* = 8.0 Hz, 2H), 6.89 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 6.79 (dd, *J* = 8.0, 2.3 Hz, 2H), 3.53–3.44 (m, 8H), 3.44–3.40 (m, 4H), 3.25 (t, *J* = 6.7 Hz, 4H), 3.02 (s, 6H), 2.18 (s, 8H), 2.12–2.06 (m, 4H). ¹³C-NMR (126 MHz, D₂O) δ 197.4, 147.5, 135.4, 134.5, 120.6, 119.4, 109.5, 64.5, 62.1, 48.0, 40.6, 23.0, 21.3.

9-Fluorenone 유도체 (5b)의 합성



General procedure E에서 reagent로 N,N,N-trimethyl-3-bromopropan-1-aminium을 사용하여 18시간 교반하여 청록색 고체를 57% 수율로 얻었다. Reagent인 3-bromo-N,N,N-trimethylpropan-1-aminium bromide는 1,3-dibromopropane 3.0 eq에 4.2 M trimethylamine in EtOH 1.0 eq을 넣어 상온에서 18 h 교반시킨 뒤, 감압 하

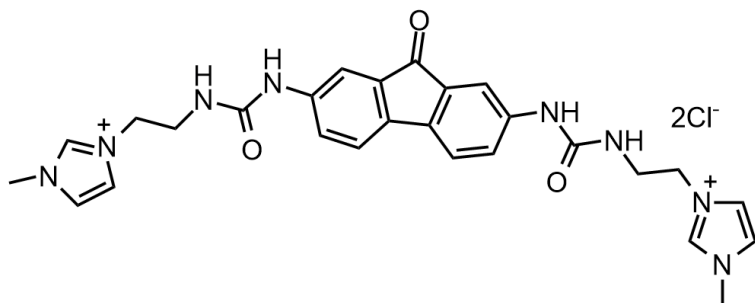
에 MTBE로 씻어 흰색 고체를 83%의 수율로 얻어 사용하였다. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O) δ 7.10 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 6.77 (d, $J = 2.3$ Hz, 2H), 6.73 (dd, $J = 8.4, 2.3$ Hz, 2H), 3.44–3.41 (m, 4H), 3.23 (t, $J = 6.7$ Hz, 4H), 3.11 (s, 18H), 2.11–2.05 (m, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, D_2O) δ 198.2, 157.5, 134.7, 130.4, 129.7, 121.5, 112.8, 65.3, 64.6, 61.7, 48.1, 23.4, 21.3.

General procedure F (5c, 5d 유도체)

등근 바닥 플라스크에 2,7-diamino-9-fluorenone 1.0 eq, magnetic stir bar를 넣고, 진공펌프와 Ar 가스를 이용하여 플라스크의 공기를 Ar 가스로 치환한다. 0.3 M DCM 용매를 첨가해 stirring한 뒤 0 °C에서 2-chloroethyl isocyanate 4 eq을 dropwise하여 넣고, pyridine 2.4 eq도 천천히 가한 뒤 상온에서 4시간 정도 교반한다. 반응이 끝나면 감압 하에 고체를 DCM으로 씻고 회전증발농축기를 이용하여 용매를 제거하여 첫 번째 단계 화합물을 얻는다.

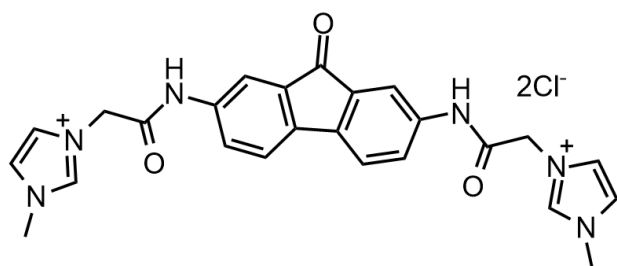
합성한 화합물 1.0 eq을 0.3 M ACN에 녹인 뒤 1-methylimidazole 4 eq를 취해 80 °C에서 3일간 교반한다. 반응이 끝난 혼합용액을 식힌 뒤 감압 하에 DCM으로 씻고 회전증발농축기를 이용하여 용매를 제거하여 최종 화합물을 얻는다. 최종 화합물은 D_2O 에 녹여 $^1\text{H NMR}$ 과 $^{13}\text{C NMR}$ 을 확인한다.

9-Fluorenone 유도체 (5c)의 합성



General procedure F로 첫 번째 단계에서 붉은색 고체를 100% 수율로 얻었다. 이후 두 번째 단계에서 붉은색 고체를 80%의 수율로 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O) δ 8.93 (s, 2H), 7.72 (s, 2H), 7.49 (d, $J = 8.0$ Hz, 2H), 7.42 (dd, $J = 8.0, 2.0$ Hz, 2H), 6.50 (t, $J = 5.7$ Hz, 2H), 3.67 (t, $J = 6.2$ Hz, 4H), 3.45–3.41 (m, 4H). $^{13}\text{C-NMR}$ (126 MHz, D_2O) δ 195.6, 156.8, 139.0, 138.6, 136.4, 134.0, 125.7, 123.7, 122.7, 120.8, 115.4, 49.6, 39.6, 35.8.

9-Fluorenone 유도체 (5d)의 합성



General procedure F의 첫 번째 단계에서 reagent로 chloroacetyl chloride 2.2 eq 을 가해 형광주황색 고체를 98% 수율로 얻었다. 이후 두 번째 단계에서 붉은색 고체를 29%의 수율로 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, D_2O) δ 10.98 (s, 2H), 9.12 (s, 2H), 7.91 (t,

$J = 1.1$ Hz, 2H), 7.76 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 7.74 (t, $J = 1.8$ Hz, 2H), 7.70 (s, 4H),
5.25 (s, 4H), 3.93 (s, 6H). ^{13}C -NMR (126 MHz, D_2O) δ 194.3, 164.8, 140.0,
137.6, 137.3, 133.6, 126.3, 123.7, 123.6, 121.1, 115.6, 51.2, 36.1.

Reference

1. Dunn, B.; Kamath, H.; Tarascon, J. *Science* **2012**, 334, 928.
2. Huo, Y.; Xing, X.; Zhang, C.; Wang, X.; Li, Y. *RSC Adv.* **2019**, 9, 13128.
3. Ma, J.; Rong, S.; Cai, Y.; Wang, T.; Han, Z.; Ji, Y. *Sustainability* **2023**, 15.
4. Zhu, Y.; Wu, S.; Li, J.; Jia, Q.; Zhang, T.; Zhang, X.; Han, D.; Tan, Y. *Journal of Energy Storage* **2024**, 83.
5. Christensen, P. A.; Anderson, P. A.; Harper, G. D. J.; Lambert, S. M.; Mrozik, W.; Rajaeifar, M. A.; Wise, M. S.; Heidrich, O. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2021**, 148.
6. Iwakiri, I.; Antunes, T.; Almeida, H.; Sousa, J. P.; Figueira, R. B.; Mendes, A. *Energies* **2021**, 14.
7. Gong, K.; Fang, Q.; Gu, S.; Fong, S.; Li, Y.; Yan, Y.
8. Ding, Y.; Zhang, C.; Zhang, L.; Zhou, Y.; Yu, G. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, 47, 69.
9. Xing, X.; Huo, Y.; Wang, X.; Zhao, Y.; Li, Y. *International Journal of Hydrogen Energy* **2017**, 42, 17488.
10. Winsberg, J.; Hagemann, T.; Janoschka, T.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *Angewandte Chemie* **2016**, 129, 702.

11. Zhang, C.; Zhang, L.; Ding, Y.; Peng, S.; Guo, X.; Zhao, Y.; He, G.; Yu, G. *Energy Storage Materials* **2018**, 15, 324.
12. Soloveichik, G. L. *Chem. Rev.* **2015**, 115, 11533.
13. Xing, X.; Liu, Q.; Wang, B.; Lemmon, J. P.; Xu, W. Q. *Journal of Power Sources* **2019**, 445.
14. S nchez-D ez, E.; Ventosa, E.; Guarnieri, M.; Trov , A.; Flox, C.; Marcilla, R.; Soavi, F.; Mazur, P.; Aranzabe, E.; Ferret, R. *Journal of Power Sources* **2020**, 481.
15. Liu, Z.; Li, R.; Chen, J.; Wu, X.; Zhang, K.; Mo, J.; Yuan, X.; Jiang, H.; Holze, R.; Wu, Y. *Chem Electro Chem* **2017**, 4, 2184.
16. Vinco, J. H.; Domingos, A. E. E. D. C.; Espinosa, D. C. R.; Ten rio, J. A. S.; Baltazar, M. D. P. G. *Journal of Energy Storage* **2021**, 43.
17. Minke, C.; Turek, T. *Journal of Power Sources* **2017**, 376, 66.
18. Nourani, M.; Zackin, B. I.; Sabarirajan, D. C.; Taspinar, R.; Artyushkova, K.; Liu, F.; Zenyuk, I. V.; Agar, E. **2019**.
19. Lee, S. K.; Hong, J.; Kang, K. *Advanced Energy Materials* **2020**, 10.
20. Chen, H.; Cong, G.; Lu, Y. *Journal of Energy Chemistry* **2018**, 27, 1304.
21. Matsuda, Y.; Tanaka, K.; Okada, M.; Takasu, Y.; Morita, M.; Matsumura-

Inoue, T.

22. Zhang, H.; Sun, C. *Journal of Power Sources* **2021**, 493.
23. Wei, X.; Xu, W.; Huang, J.; Zhang, L.; Walter, E.; Lawrence, C.; Vijayakumar, M.; Henderson, W. A.; Liu, T.; Cosimbescu, L.; Li, B.; Sprenkle, V.; Wang, W. *Angewandte Chemie* **2015**, 127, 8808.
24. Wang, X.; Gautam, R. K.; Jiang, J. *Batteries & Supercaps* **2022**, 5.
25. Arfvalo-Cid, P.; Dias, P.; Mendes, A.; Azevedo, J. *Sustainable Energy Fuels* **2021**, 5, 5366.
26. Peake, C. L.; Newton, G. N.; Walsh, D. A.
27. Minteer, S. D.; Li, M.; Rhodes, Z.; Cabrera-Pardo, J. R.
28. Leung, P.; Shah, A. A.; Sanz, L.; Flox, C.; Morante, J. R.; Xu, Q.; Mohamed, M. R.; Ponce de León, C.; Walsh, F. C. J. *Power Sources* **2017**, 360, 243.
29. Streitwieser, A. *ACS Symposium Series* **2013**, 275.
30. 위키피디아. "파일:벤조페논-from-xtal-stable-phase-1968-3D-balls.png." 위키미디어 공용. 온라인 이용 가능:
<https://ko.wikipedia.org/wiki/%ED%8C%8C%EC%9D%BC:Benzenone-from-xtal-stable-phase-1968-3D-balls.png> (2024-05-20).
31. 위키피디아. "파일:Fluorenone-3D-balls.png." 위키미디어 공용. 온라인 이용

가능: <https://en.wikipedia.org/wiki/File:Fluorenone-3D-balls.png>
(2024-05-20에 액세스).

32. Kwon, G.; Lee, S.; Hwang, J.; Shim, H.; Lee, B.; Lee, M. H.; Ko, Y.; Jung, S.; Ku, K.; Hong, J.; Kang, K. *Joule* **2018**, 2, 1771.
33. Feng, R.; Zhang, X.; Murugesan, V.; Hollas, A.; Chen, Y.; Shao, Y.; Walter, E.; Wellala, N. P. N.; Yan, L.; Rosso, K. M.; Wang, W.
34. Huo, Y.; Xing, X.; Zhang, C.; Wang, X.; Li, Y. *RSC Adv.* **2019**, 9, 13128.
35. 삼성과학기술재단. "연구자 정보,"
<http://samsungstf.or.kr/ssrfPr/mobile/researcher/viewResearcher.do?idx=689&searchCondition=all&searchResearchProgram=2%7C0002>.
(2024-05-23에 액세스).
36. Elgrishi, N.; Rountree, K. J.; Mccarthy, B. D.; Rountree, E. S.; Eisenhart, T. T.; Dempsey, J. L. J. *Ch.*
37. Rodriguez, J.; Niemet, C.; Pozzo, L. D. *ECS Trans.* **2019**, 89, 49.
38. Zhen, Y.; Zhang, C.; Yuan, J.; Li, Y. J. *Mater. Chem. A* **2021**, 9, 22056.
39. McMurry, J. 맥머리의 유기화학, 8판; 화학교재연구회 역, Cengage Learning: **2012**.
40. Yang, B.; Hooper-Burkhardt, L.; Wang, F.; Surya Prakash, G. K.; Narayanan, S. R. **2014**.

41. Olmstead, M. M.; Balch, A. L.; Poblet, J. M.; Echegoyen, L.

42. 성신여자대학교 김미송 연구

43. 성신여자대학교 김혜미 연구

44. 한국에너지기술연구원 서노욱 연구

45. 한양대학교 여정민 연구

46. 한양대학교 조재현 연구

ABSTRACT

Design and Synthesis of Anode Active Materials for Aqueous Organic Redox Flow Batteries

Jeongi Choi

Department of Chemistry

Graduate School of

Sungshin Women' s University

As global energy demand and consumption continue to rise, harnessing renewable energy has become important. Because of its intermittent nature, renewable energy requires energy storage. Among various energy storage devices, redox flow batteries (RFBs) store energy through the redox reactions of active materials. However, current commercial vanadium RFBs suffer from low energy density, prompting extensive research on organic compounds as alternative active materials.

In this study, several anode active materials for aqueous organic redox flow batteries (AORFBs) were designed and synthesized based on benzophenone and 9-fluorenone. In these molecules, the redox reactions related to energy storage occur at their carbonyl groups. The redox states of the carbonyl groups were modulated to enhance battery stability and performance by modifying the chemical structures. Various linkers and solubilizing moieties were added to the molecules to improve the electrochemical reversibility and water solubility. The synthesized compounds were evaluated for their water solubility, and their redox reversibility was tested through cyclic voltammetry (CV). These studies allowed us to compare their performances and identify lead compounds for future developments. Additionally, 9-fluorenone derivatives, reduced form of the active materials, were synthesized to explore the mechanism of utilizing 9-fluorenone in aqueous systems.

This research is expected to significantly contribute to the development of high-performance anode materials for organic compound-based AORFBs, addressing the limitations of current vanadium-based systems and enhancing the feasibility of large-scale energy storage solutions.

Appendix

Figure 30. ^1H NMR spectrum of 1a

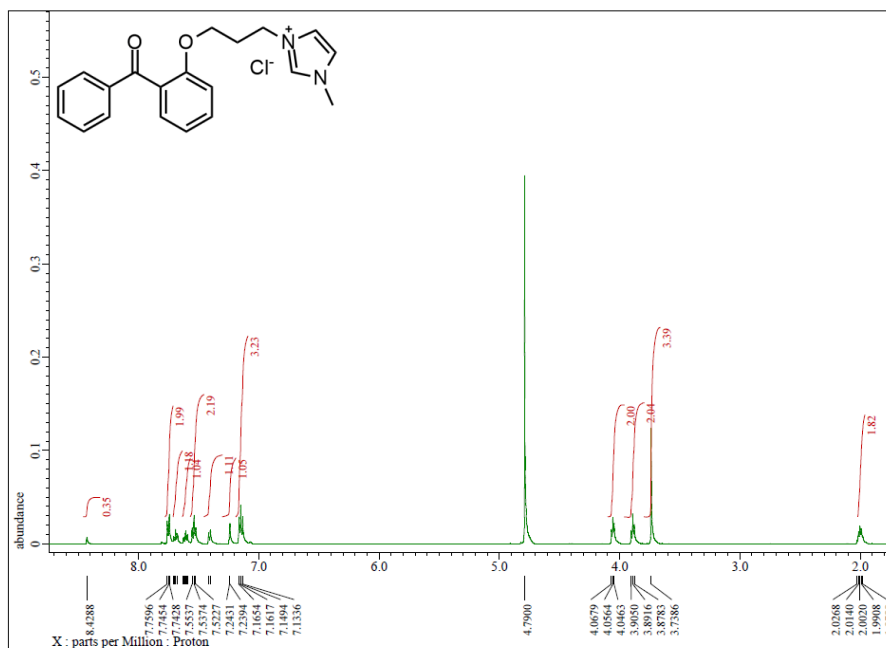


Figure 31. ^{13}C NMR spectrum of 1a

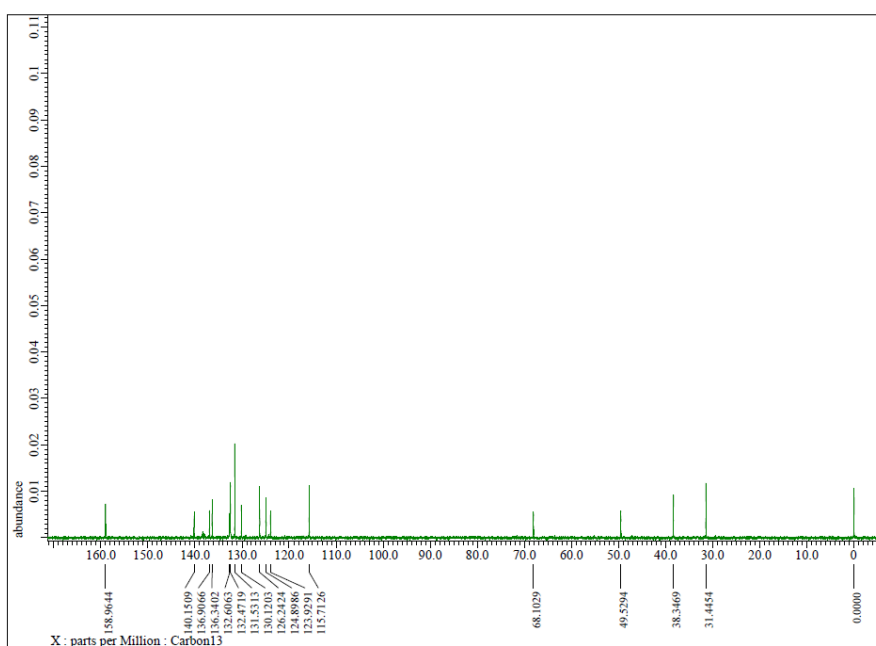


Figure 32. ^1H NMR spectrum of 1b

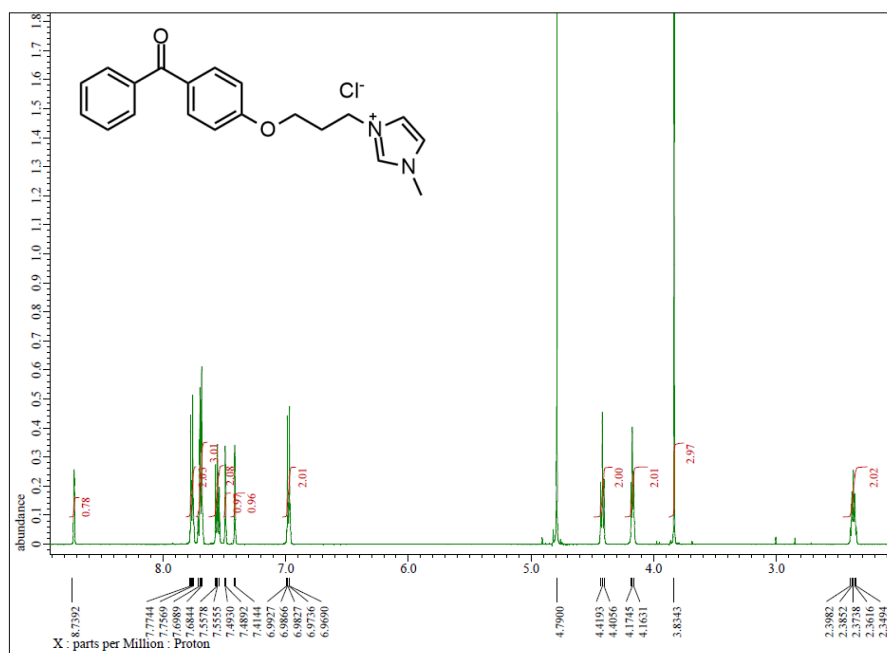


Figure 33. ^{13}C NMR spectrum of 1b

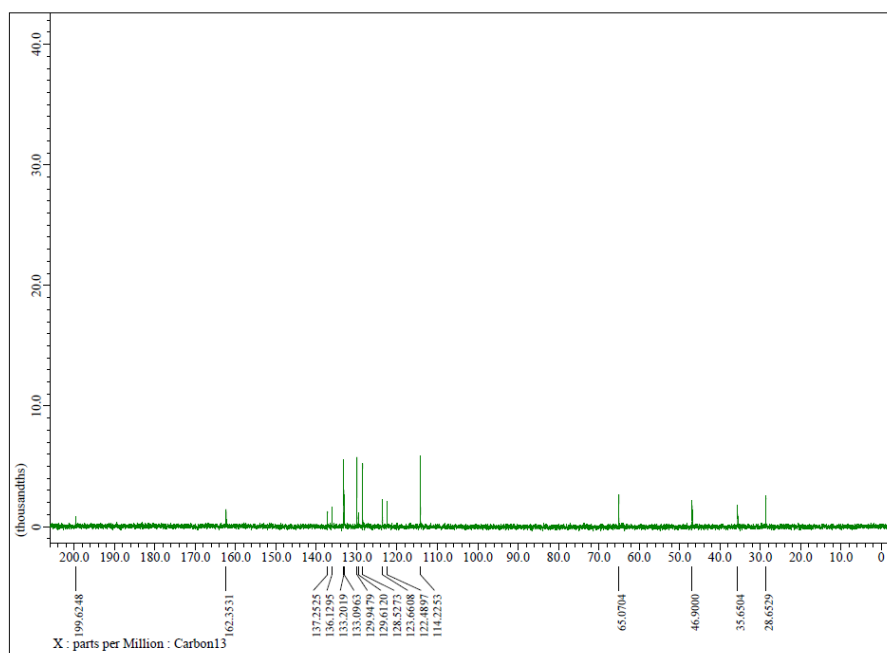


Figure 34. ^1H NMR spectrum of 1c

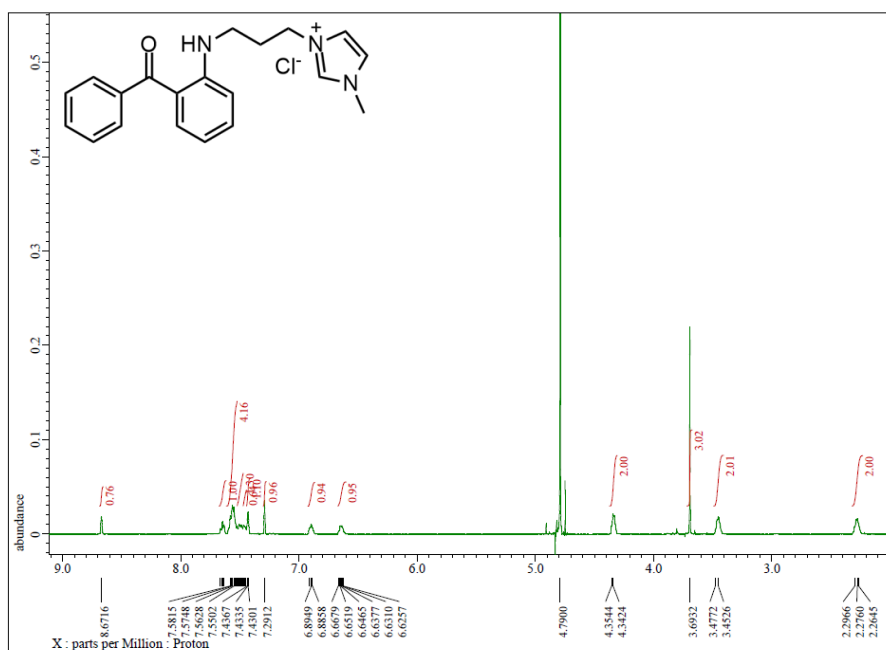


Figure 35. ^{13}C NMR spectrum of 1c

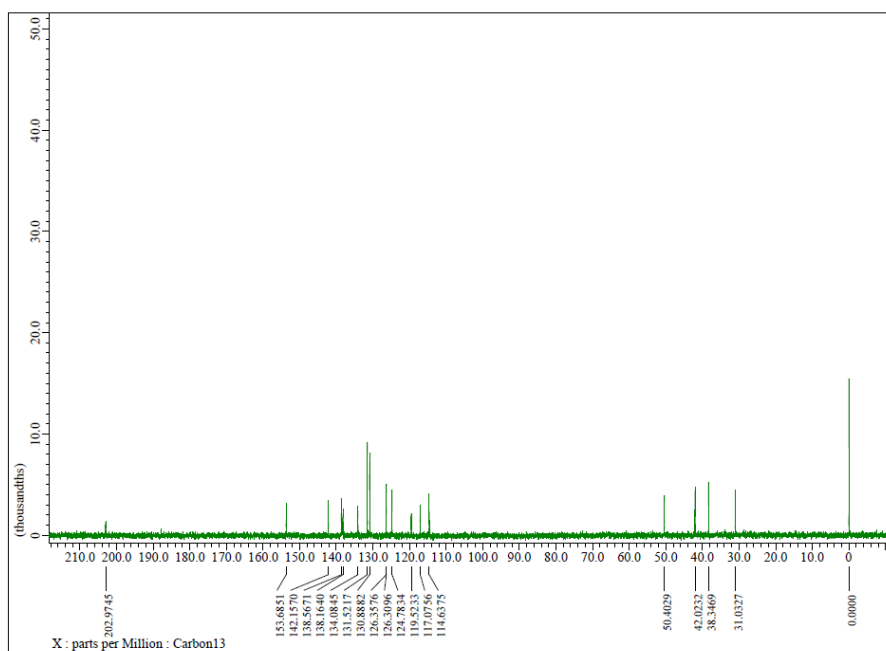


Figure 36. ^1H NMR spectrum of 1d

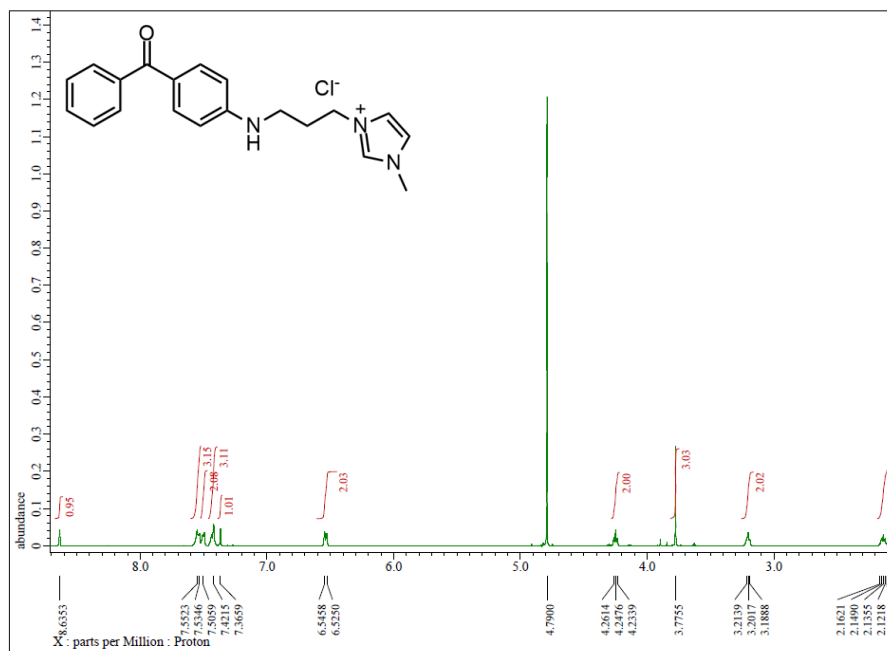


Figure 37. ^{13}C NMR spectrum of 1d

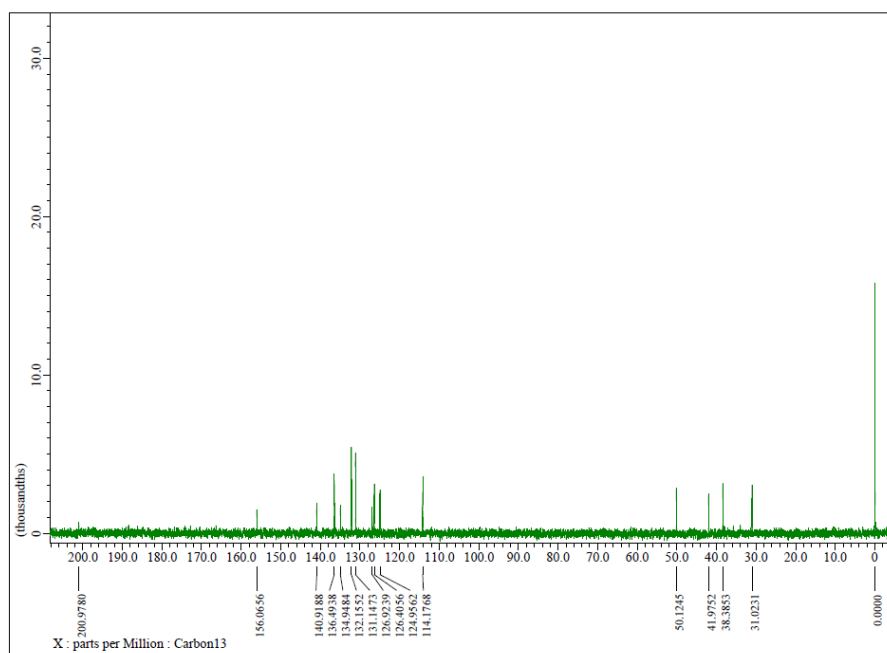


Figure 38. ^1H NMR spectrum of 2a

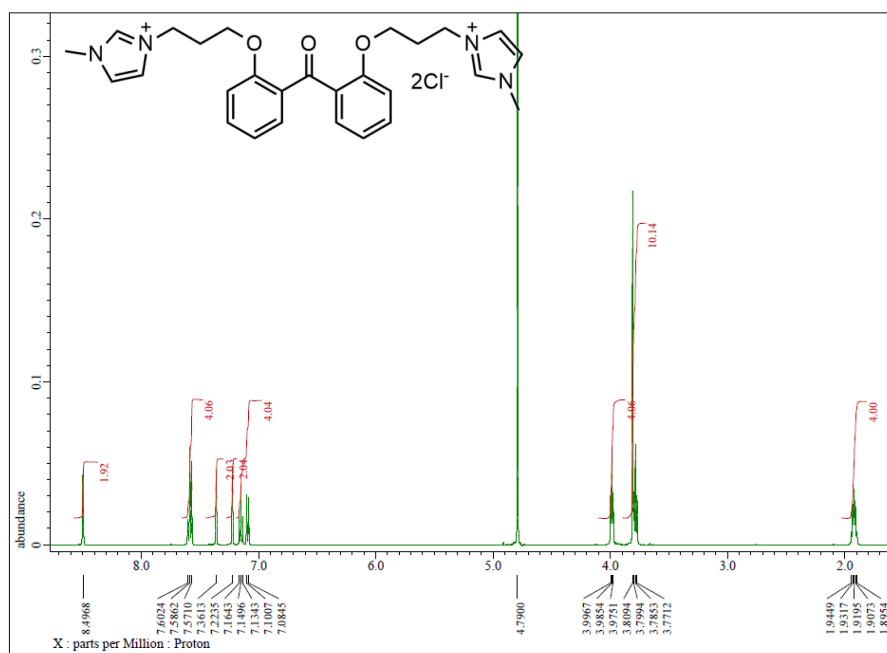


Figure 39. ^{13}C NMR spectrum of 2a

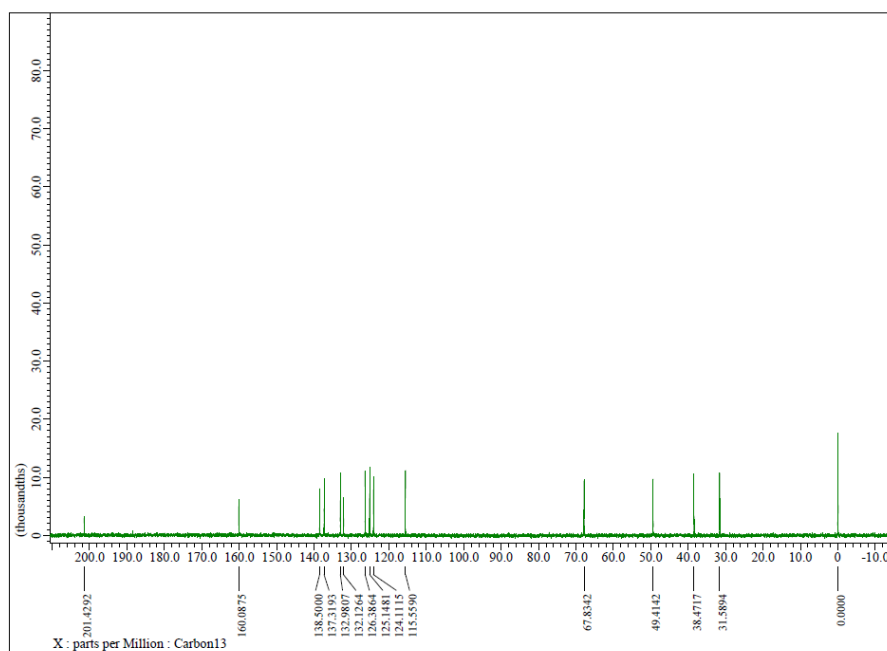


Figure 40. ^1H NMR spectrum of 2b

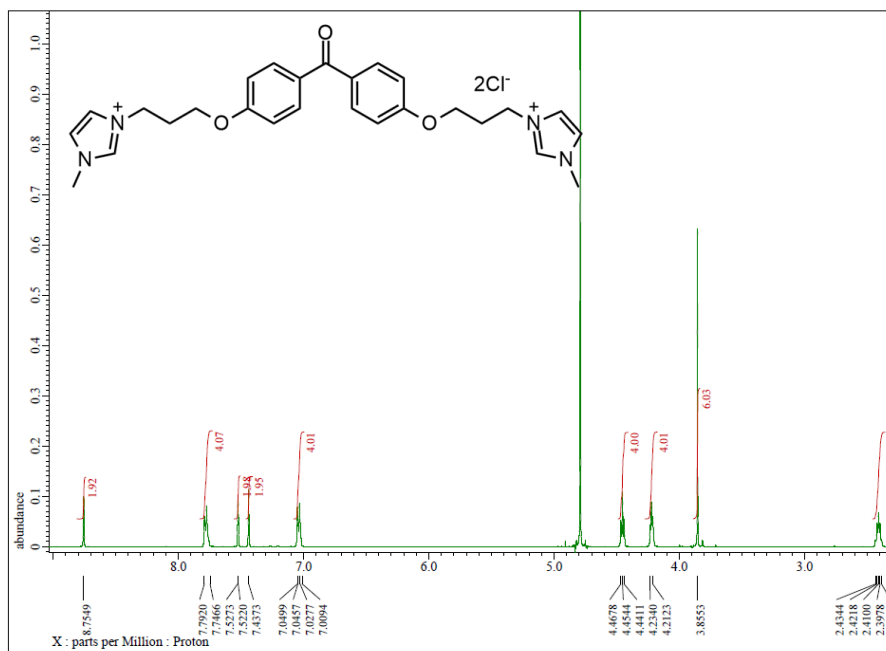


Figure 41. ^{13}C NMR spectrum of 2b

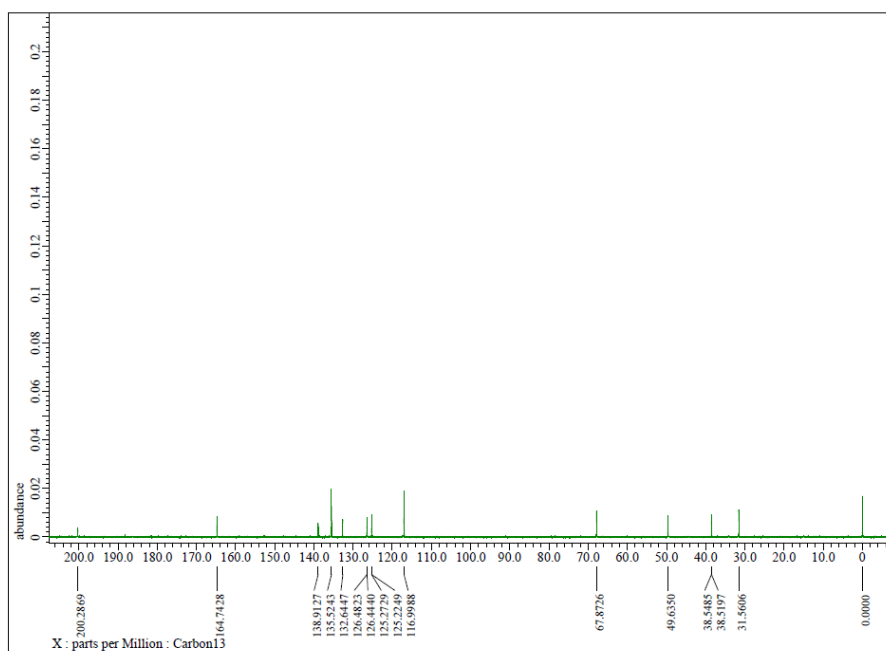


Figure 42. ^1H NMR spectrum of 2c

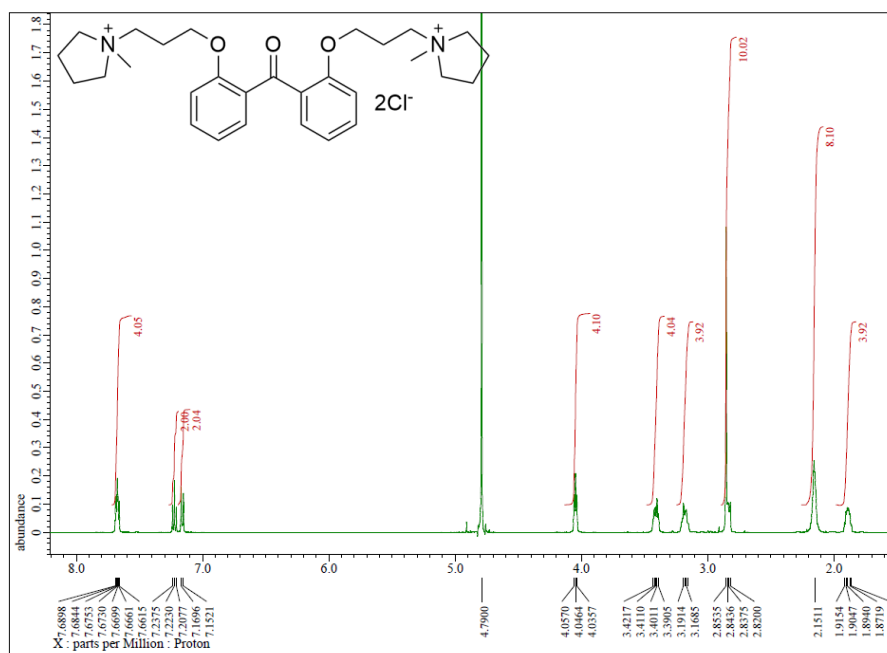


Figure 43. ^{13}C NMR spectrum of 2c

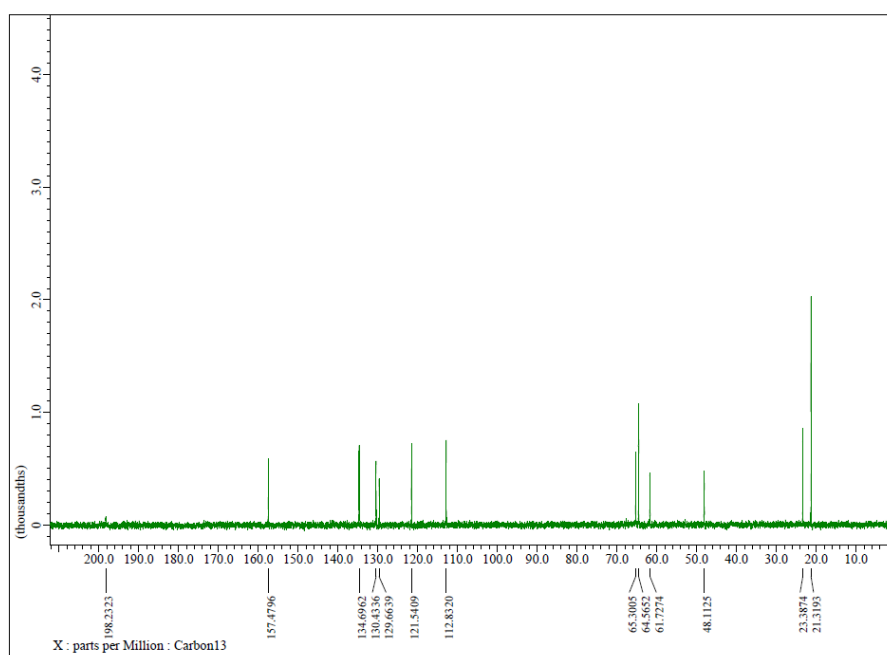


Figure 44. ^1H NMR spectrum of 4a

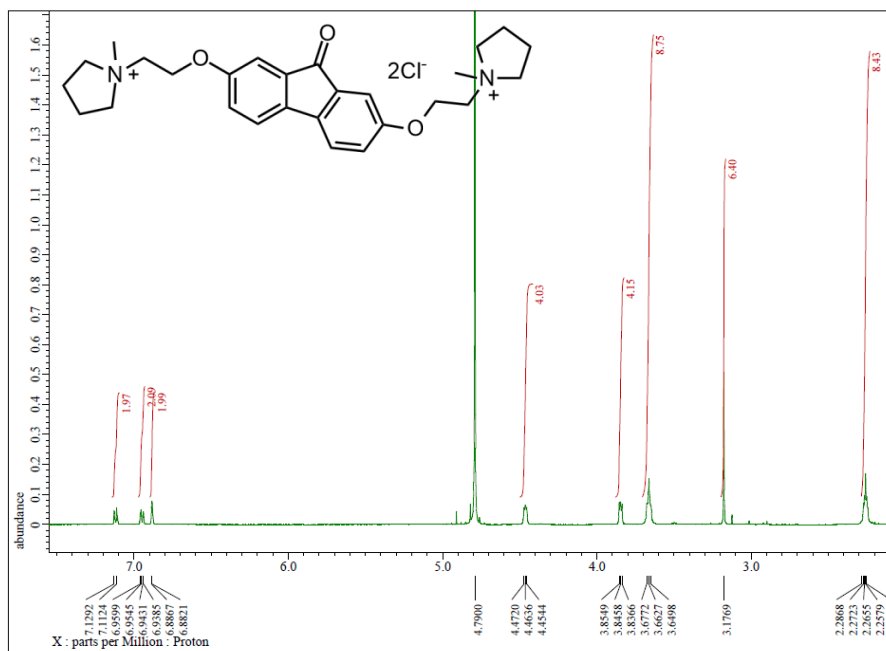


Figure 45. ^{13}C NMR spectrum of 4a

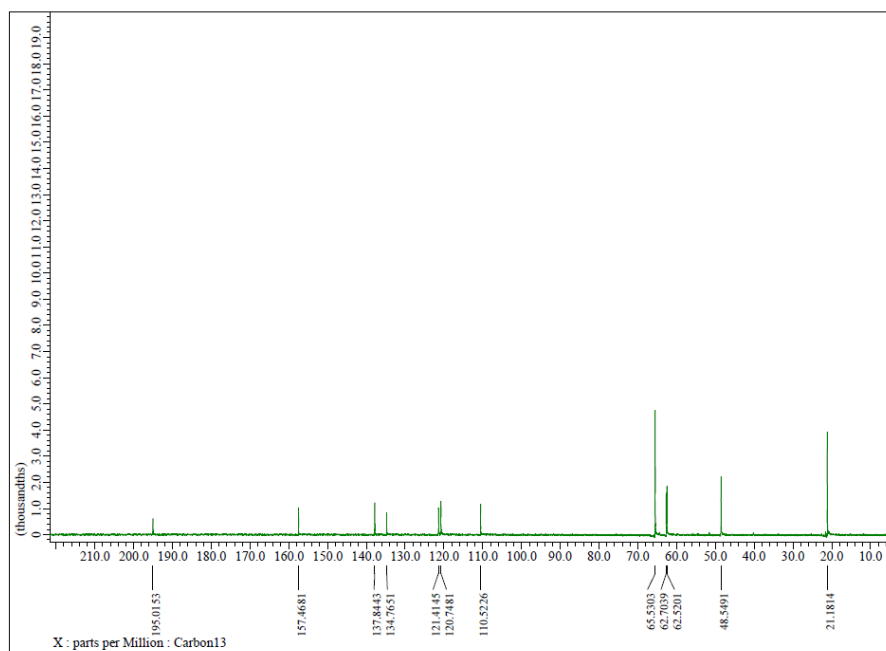


Figure 46. ^1H NMR spectrum of 4b

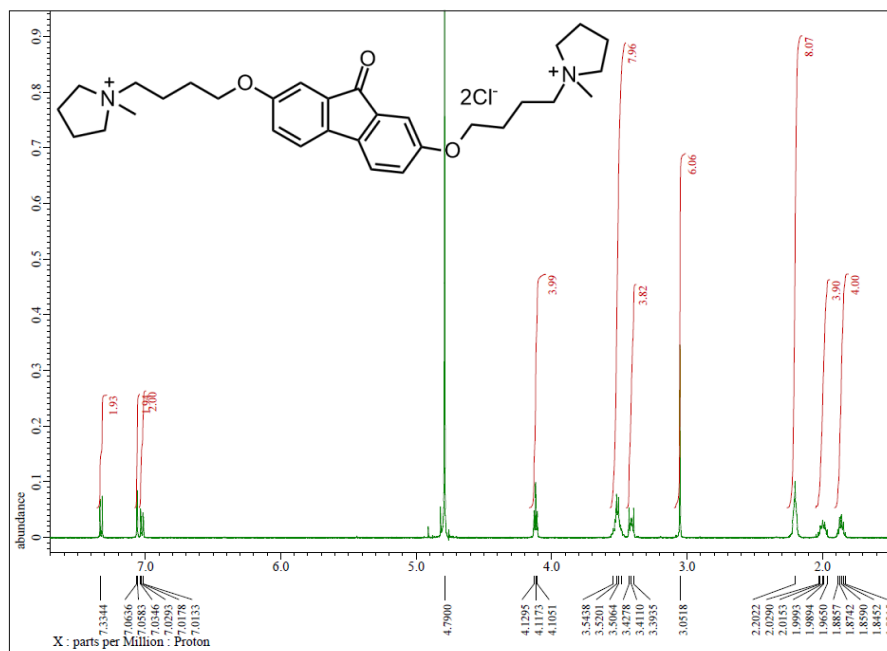


Figure 47. ^{13}C NMR spectrum of 4b

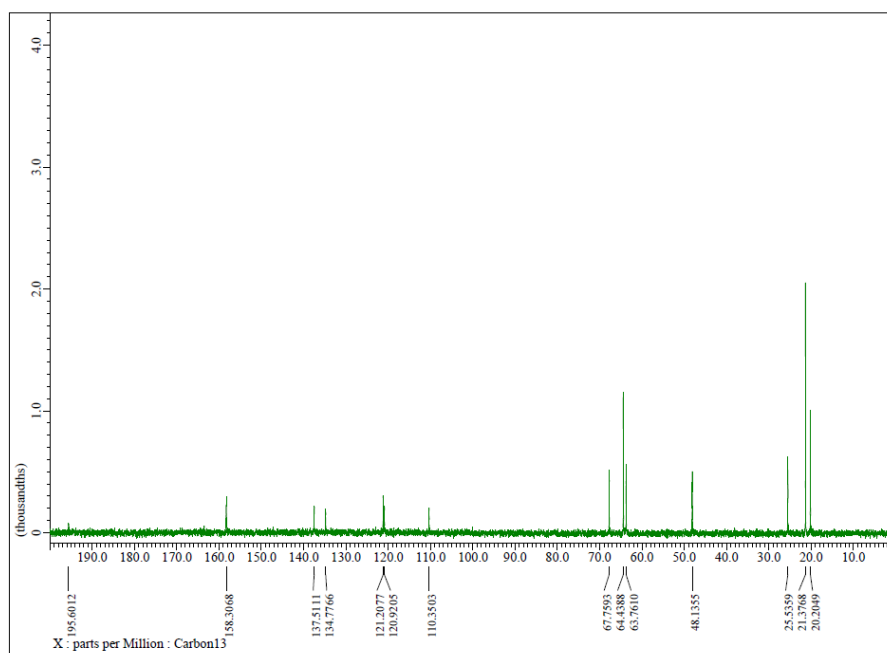


Figure 48. ^1H NMR spectrum of 4c

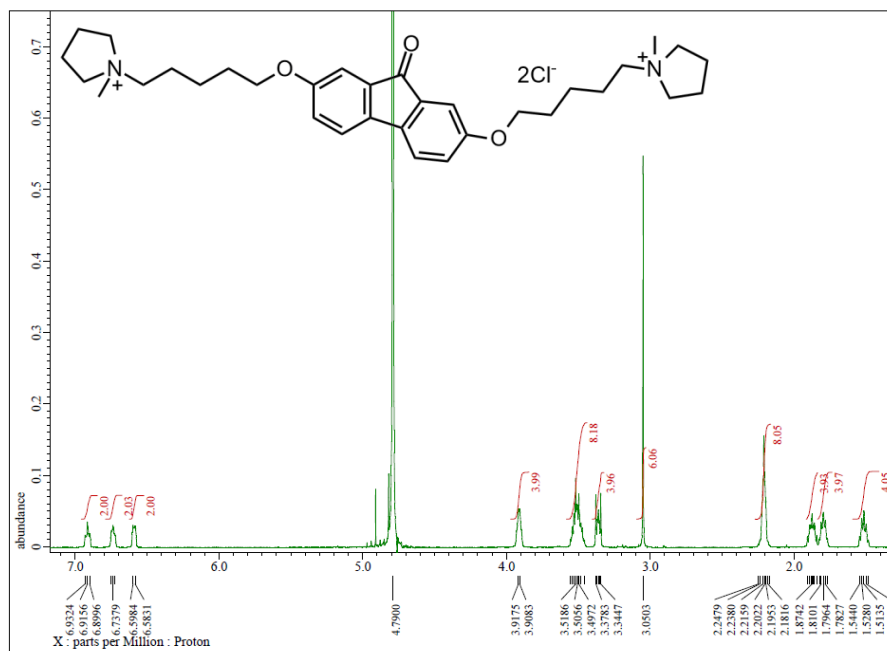


Figure 49. ^{13}C NMR spectrum of 4c

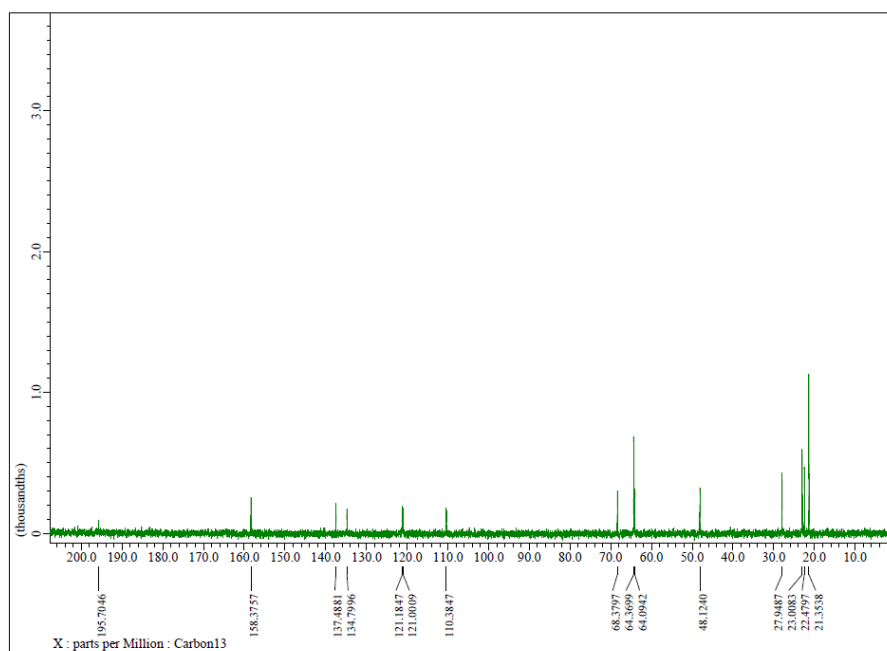


Figure 50. ^1H NMR spectrum of 4d

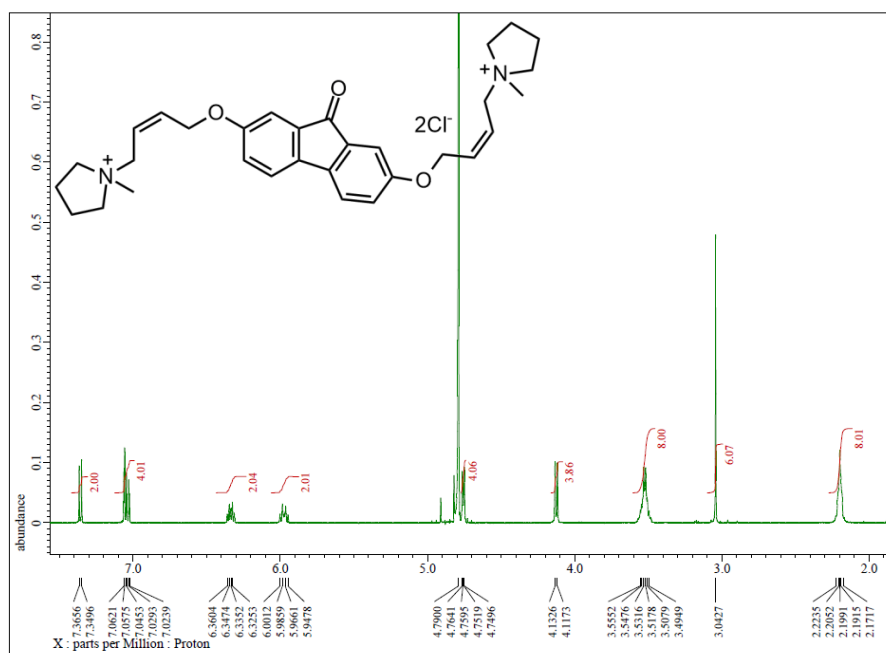


Figure 51. ^{13}C NMR spectrum of 4d

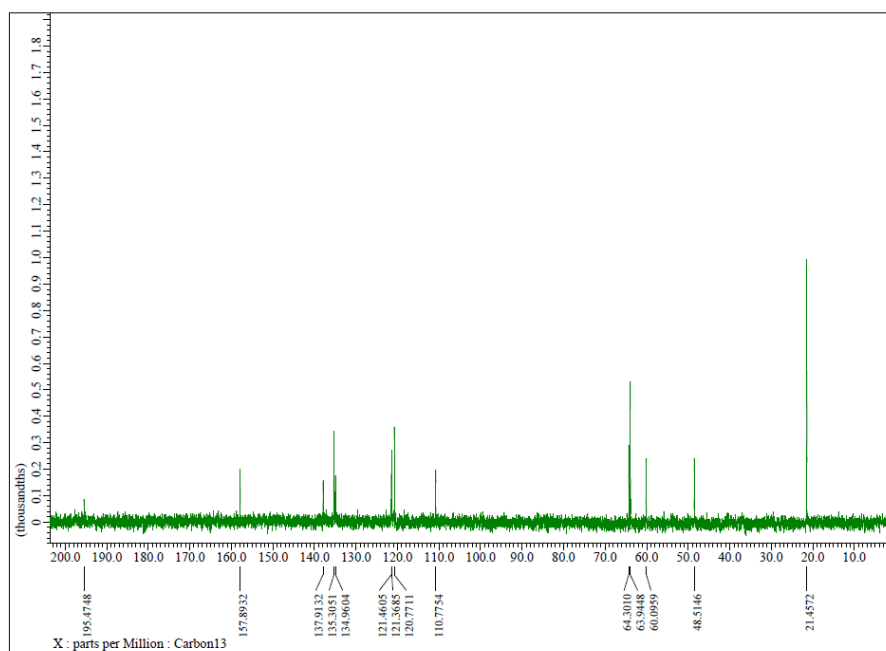


Figure 52. ^1H NMR spectrum of 4e

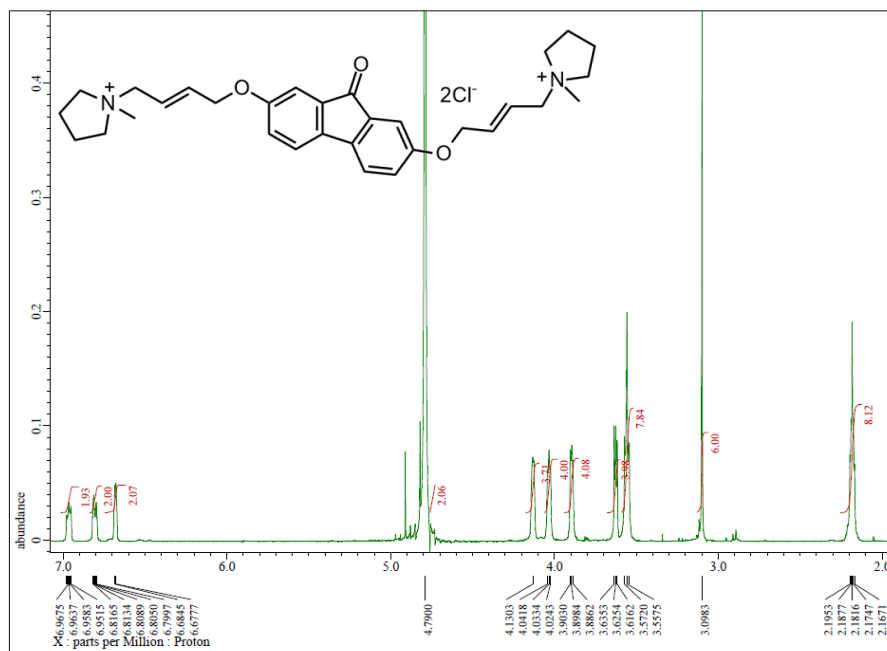


Figure 53. ^{13}C NMR spectrum of 4e

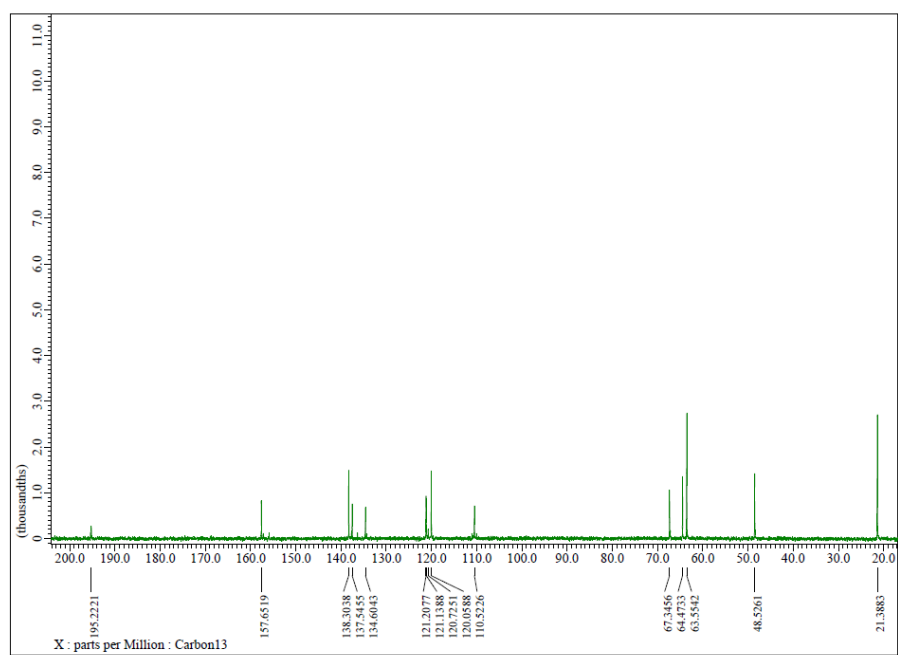


Figure 54. ^1H NMR spectrum of 4f

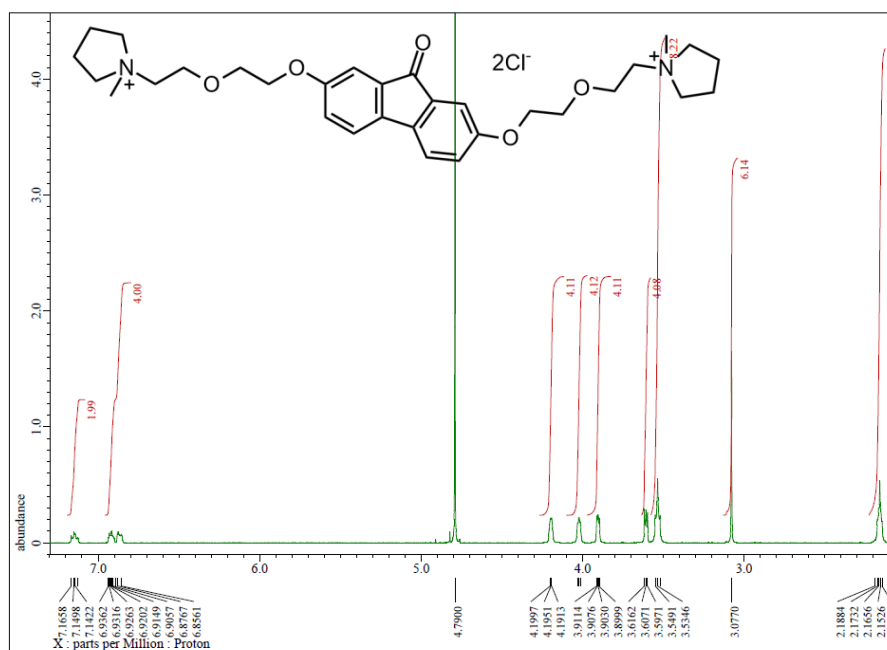


Figure 55. ^{13}C NMR spectrum of 4f

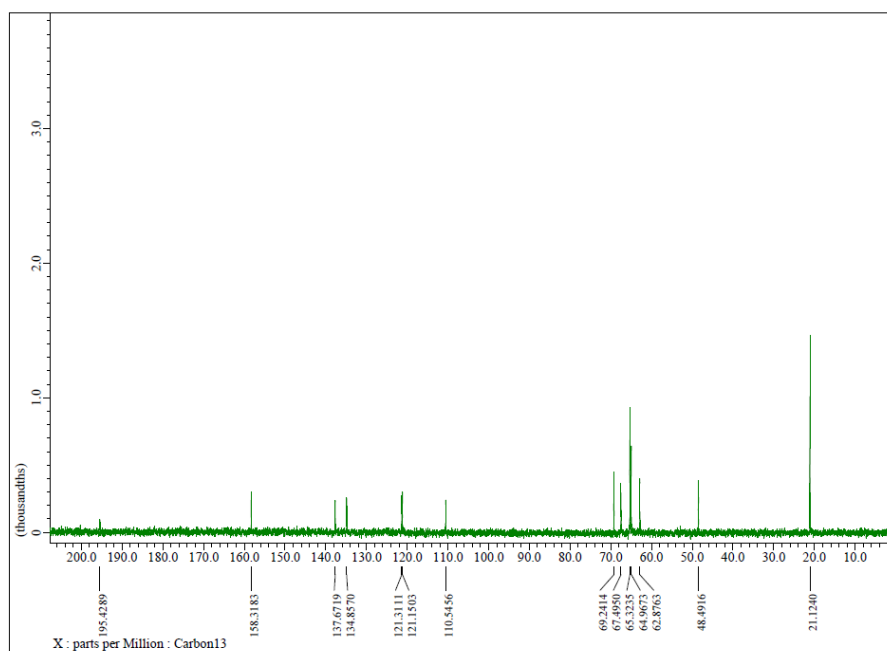


Figure 56. ^1H NMR spectrum of 4g

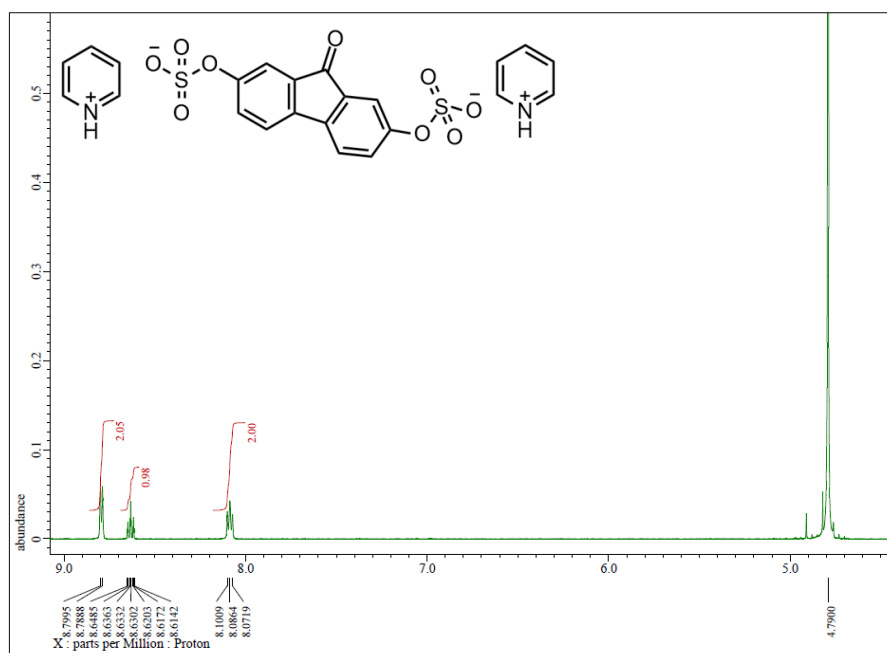


Figure 57. ^{13}C NMR spectrum of 4g

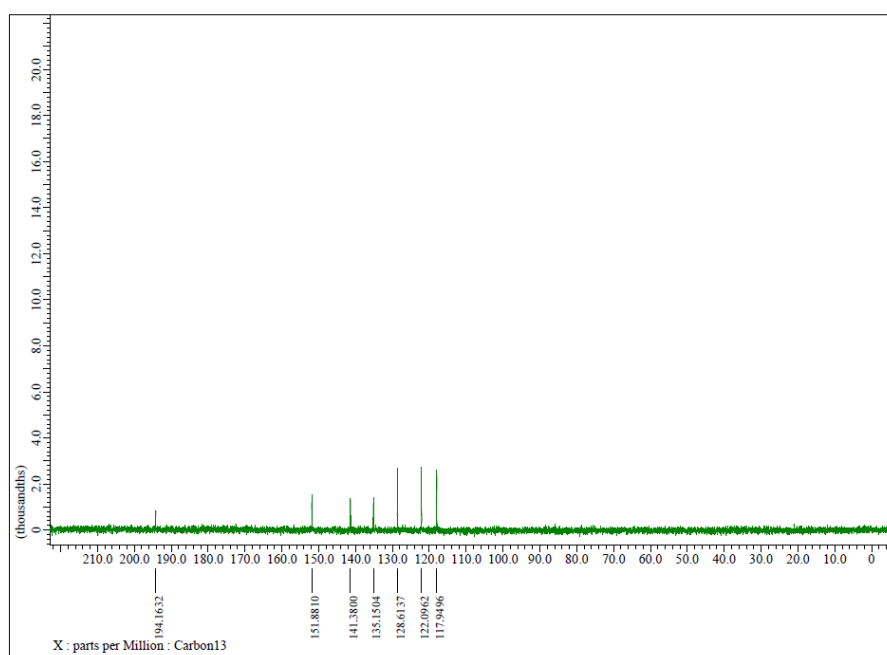


Figure 58. ^1H NMR spectrum of 4h

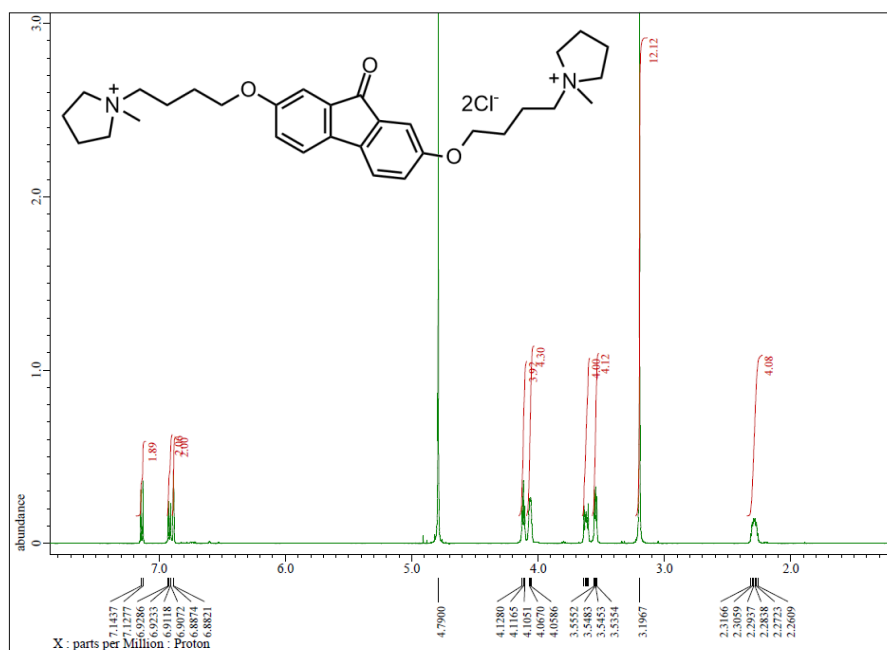


Figure 59. ^{13}C NMR spectrum of 4h

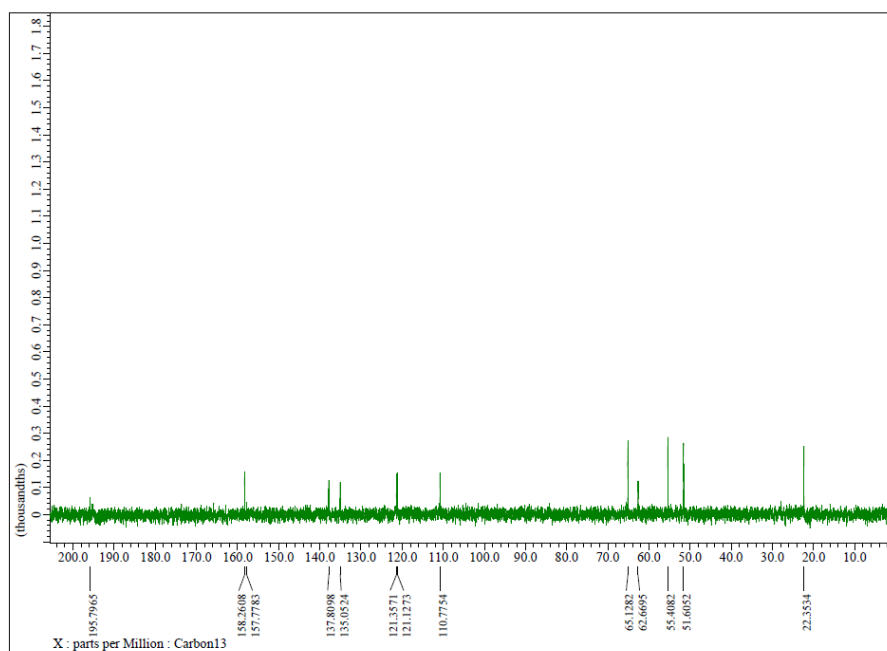


Figure 60. ^1H NMR spectrum of FL-OH

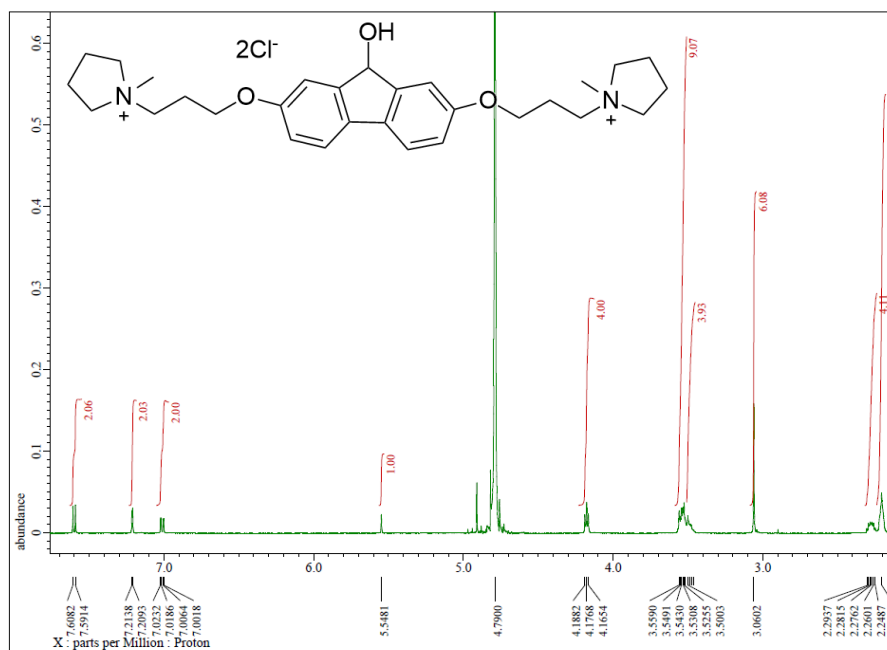


Figure 61. ^{13}C NMR spectrum of FL-OH

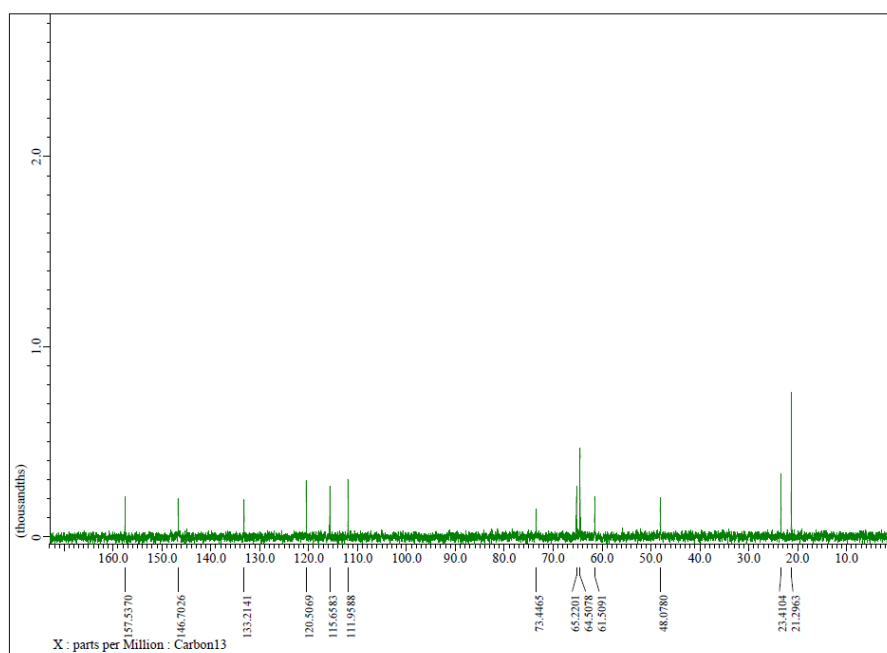


Figure 62. ^1H NMR spectrum of 2,7-Diamino-9-fluorenone

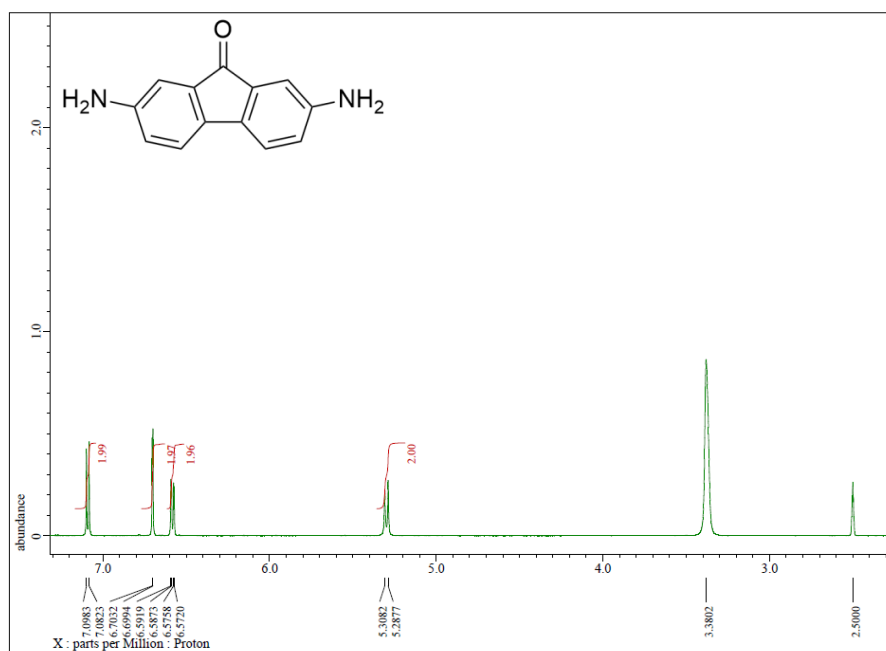


Figure 63. ^{13}C NMR spectrum of 2,7-Diamino-9-fluorenone

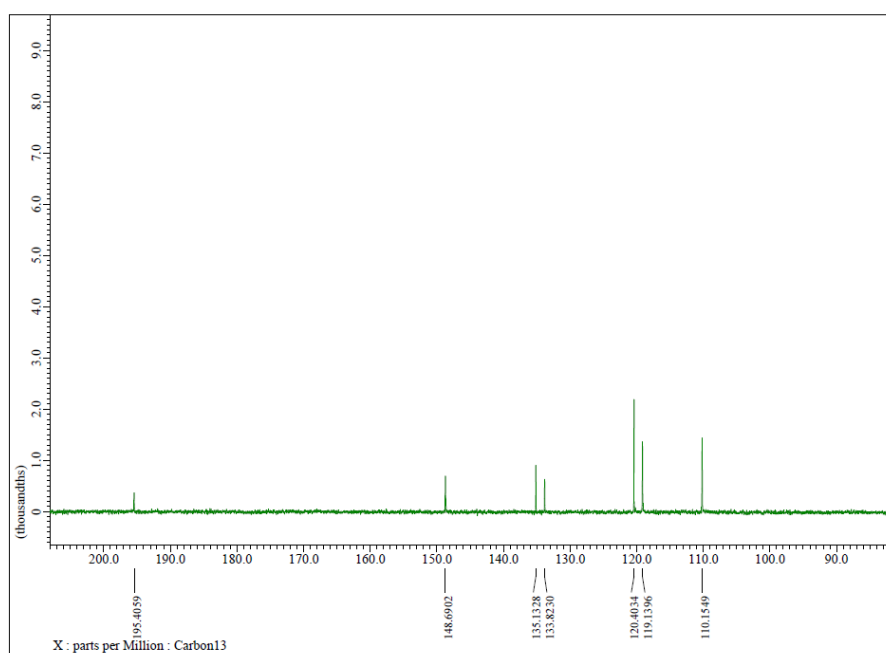


Figure 64. ^1H NMR spectrum of 5a

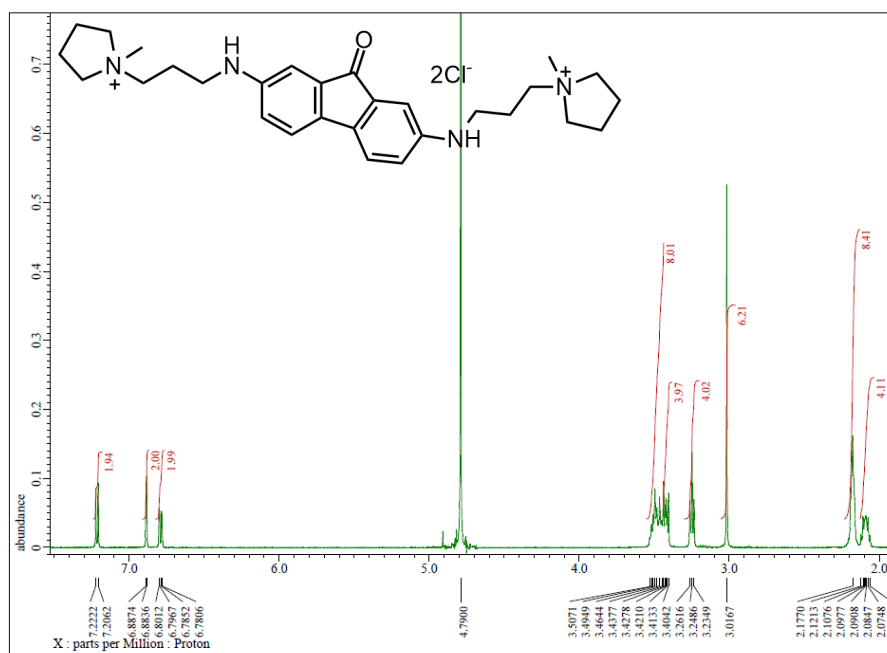


Figure 65. ^{13}C NMR spectrum of 5a

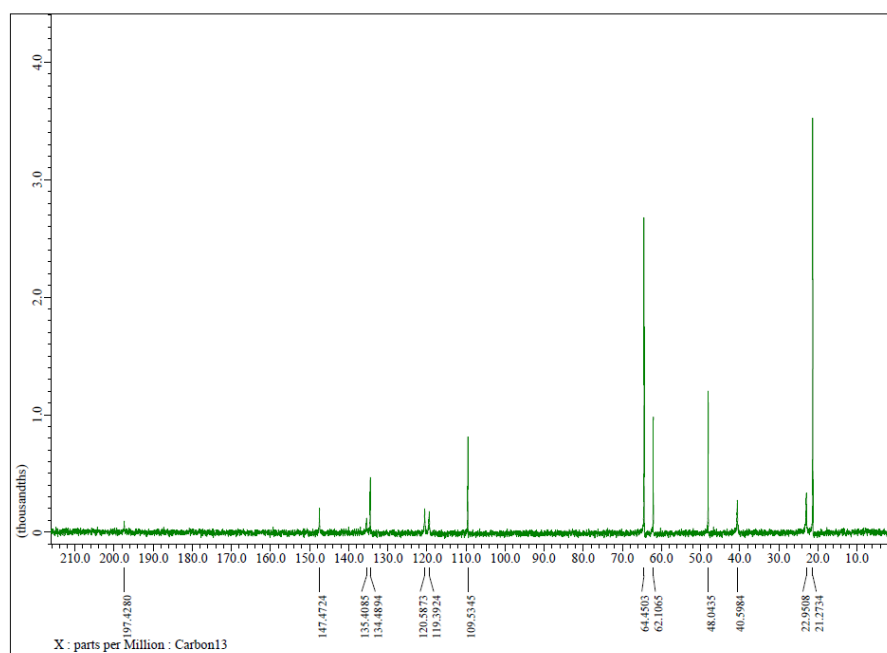


Figure 66. ^1H NMR spectrum of 5b

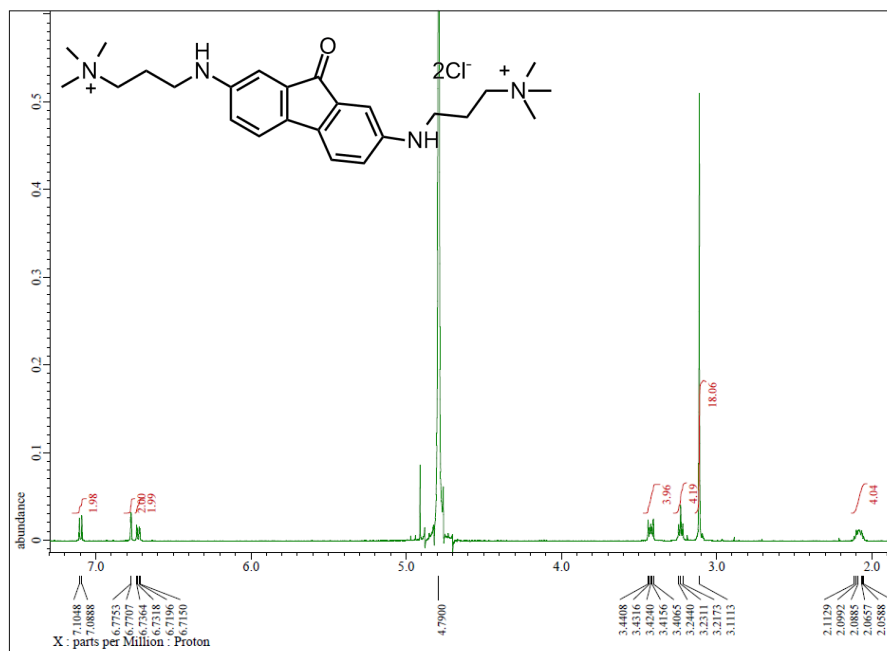


Figure 67. ^{13}C NMR spectrum of 5b

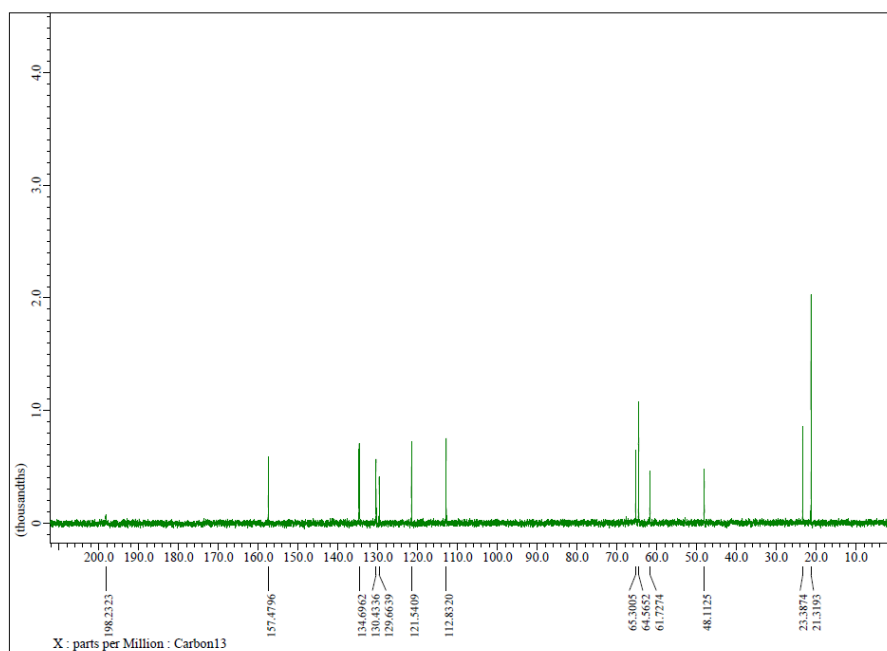


Figure 68. ^1H NMR spectrum of 5c

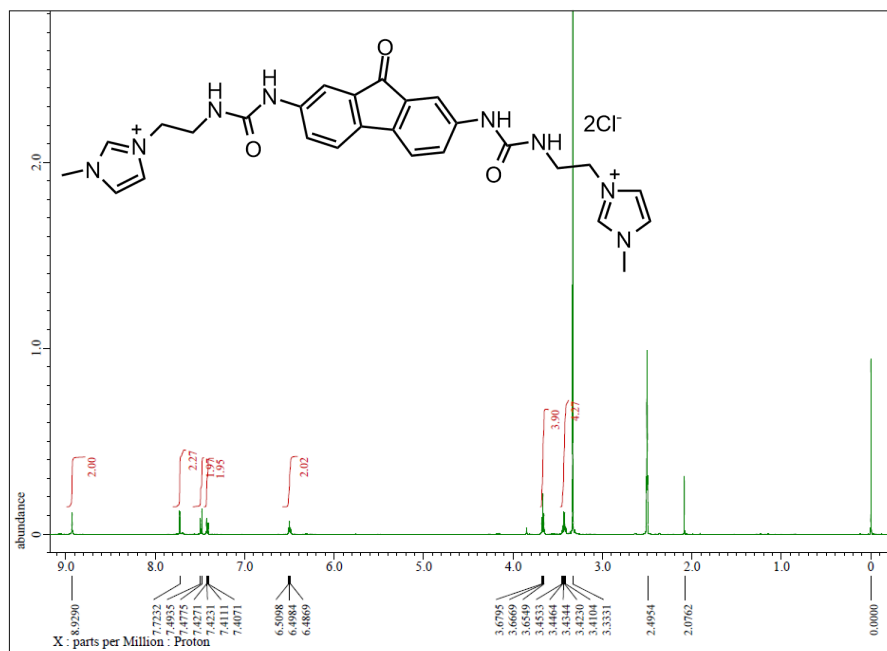


Figure 69. ^{13}C NMR spectrum of 5c

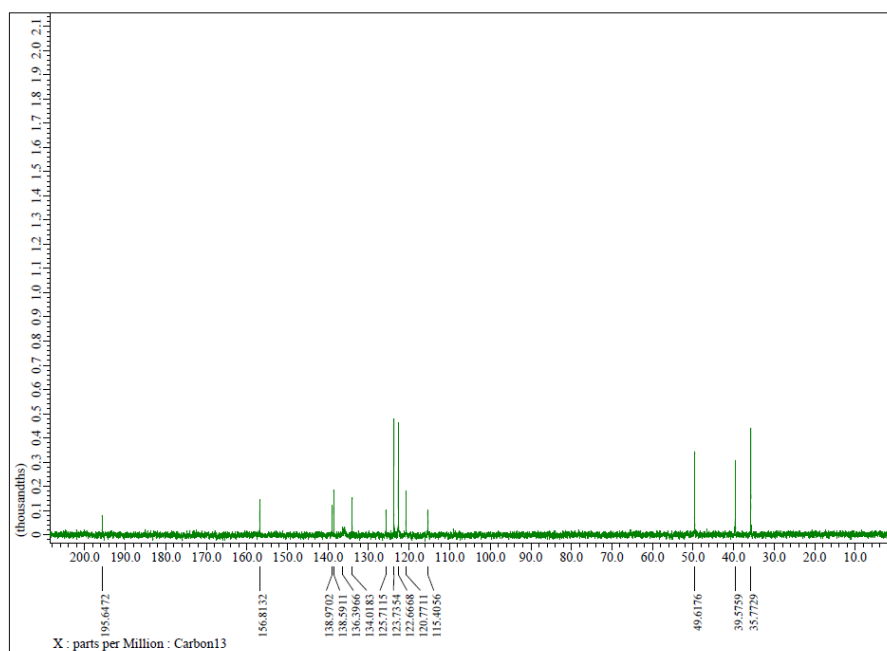


Figure 70. ^1H NMR spectrum of 5d

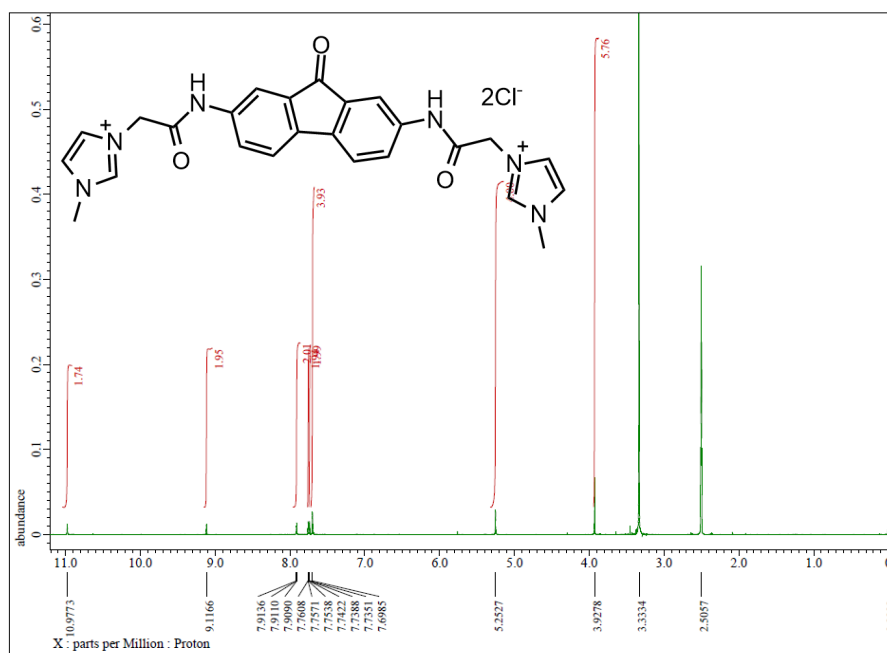


Figure 71. ^{13}C NMR spectrum of 5d

