



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0140021
(43) 공개일자 2020년12월15일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 233/64 (2006.01) H01M 8/083 (2016.01)
H01M 8/1027 (2016.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
C07D 233/64 (2013.01)
H01M 8/083 (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2019-0066677</p> <p>(22) 출원일자 2019년06월05일
심사청구일자 2019년06월05일</p> | <p>(71) 출원인
인천대학교 산학협력단
인천광역시 연수구 아카데미로 119 (송도동)</p> <p>(72) 발명자
김태현
인천광역시 연수구 컨벤시아대로130번길 32, 203동 1101호(송도동, 송도자이하버뷰2단지아파트)</p> <p>이보련
인천광역시 부평구 체육관로 27, 701동 1502호(삼산동, 삼산타운)</p> <p>윤다영
강원도 원주시 남원로 634-13(개운동)</p> <p>(74) 대리인
특허법인충현</p> |
|---|--|

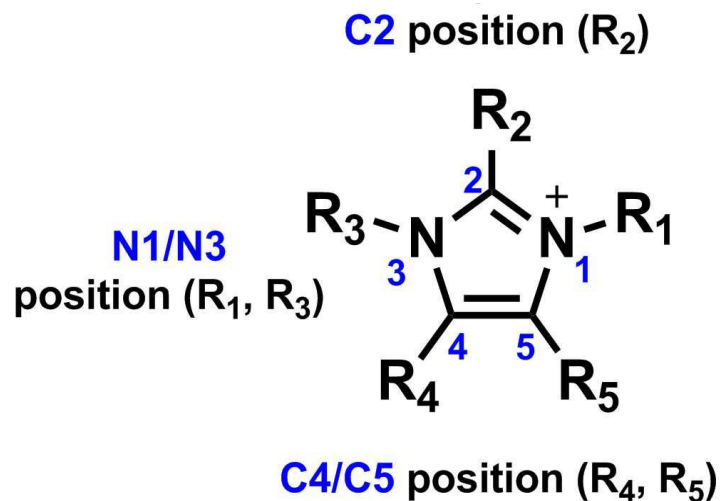
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 발명의 명칭 이미다졸륨계 전도기, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 음이온 교환막 연료전지

(57) 요약

본 발명은 이미다졸륨계 전도기, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 음이온 교환막 연료전에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이미다졸륨계의 구조에서 C2, C4 및 C5 위치에 치환기에 따른 전자적 환경을 조절하여, 가혹한 알칼리 환경에서도 알칼리 안정성이 우수한 이미다졸륨계 전도기를 개발하고, 이를 이용하여 장기수명을 갖는 음이온 교환막 기반의 알칼리 연료전지로 응용할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01M 8/1027 (2013.01)

H01M 8/103 (2013.01)

H01M 2300/0014 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2015M1A2A2058013
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발사업
연구과제명	분자구조의 제어를 통한 고성능 음이온교환막 원천소재개발
기 여 율	90/100
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2018.08.19 ~ 2019.06.18

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	NRF-2017R1A6A1A06015181
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기초연구사업
연구과제명	블루카본 바이오매스 기반 원천소재 개발 및 해양자원 재활용 플랫폼 구축
기 여 율	10/100
과제수행기관명	인천대학교 산학협력단
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.28

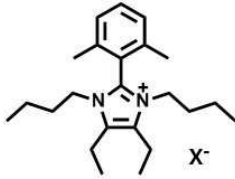
명세서

청구범위

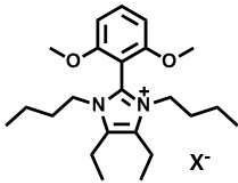
청구항 1

하기 화학식 1 내지 4로 표현되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 이미다졸륨계 전도기.

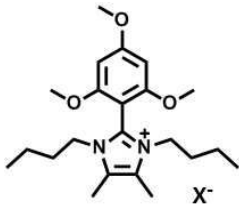
[화학식 1]



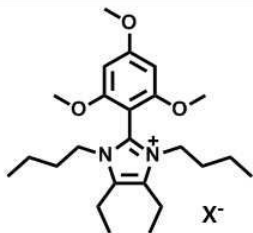
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



상기 X^- 은 I^- , Br^- , Cl^- 또는 F^- 이다.

청구항 2

제1항에 따른 이미다졸륨계 전도기를 포함하는 음이온 교환막.

청구항 3

제2항에 따른 음이온 교환막을 포함하는 음이온 교환막 연료전지.

청구항 4

- (a) 제1 용매하에서 알데히드, 디온(dione) 및 아세트산 암모늄을 반응시켜 이미다졸을 수득하는 단계, 및
(b) 제2 용매하에서 상기 이미다졸 및 1-아이오도부탄을 반응시키는 단계를 포함하는 이미다졸류계 전도기의 제조방법.

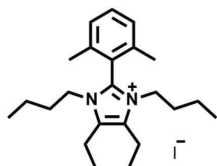
청구항 5

제4항에 있어서,

상기 알데히드는 2,6-디메틸벤즈알데히드이고,

상기 디온은 3,4-헥사디온인 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1-1로 표현되는 이미다졸류계 전도기의 제조방법.

[화학식 1-1]



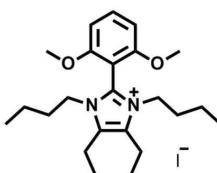
청구항 6

제4항에 있어서,

상기 알데히드는 2,6-디메톡시벤즈알데히드이고,

상기 디온은 3,4-헥사디온인 것을 특징으로 하는 하기 화학식 2-1로 표현되는 이미다졸류계 전도기의 제조방법.

[화학식 2-1]



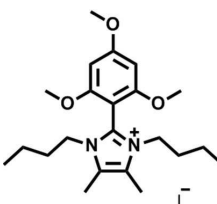
청구항 7

제4항에 있어서,

상기 알데히드는 2,4,6-트리메톡시벤즈알데히드이고,

상기 디온은 2,3-부탄디온인 것을 특징으로 하는 하기 화학식 3-1로 표현되는 이미다졸류계 전도기의 제조방법.

[화학식 3-1]



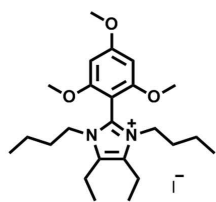
청구항 8

제4항에 있어서,

상기 알데히드는 2,4,6-트리메톡시벤즈알데히드이고,

상기 디온은 3,4-헥사디온인 것을 특징으로 하는 하기 화학식 4-1로 표현되는 이미다졸류계 전도기의 제조방법.

[화학식 4-1]



청구항 9

제4항에 있어서,

상기 제1 용매 및 제2 용매는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 메탄올, 테트라히드로푸란, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 에탄올 및 에테르 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물인 것을 특징으로 하는 이미다졸륨계 전도기의 제조방법.

청구항 10

제4항에 있어서,

상기 (a) 단계는 상온에서 2 내지 8일 동안 수행되고,

상기 (b) 단계는 50 내지 150 °C에서 10 시간 내지 3 일 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 이미다졸륨계 전도기의 제조방법.

청구항 11

제4항에 있어서,

상기 알데히드는 2,6-디메틸벤즈알데히드이고,

상기 디온은 3,4-헥산디온이며,

상기 2,6-디메틸벤즈알데히드, 아세트산 암모늄 및 3,4-헥산디온은 1 : 2.3 내지 2.7 : 0.8 내지 1.2의 몰비로 반응시키며,

상기 제1 용매는 무수메탄올이며,

상기 제2 용매는 NaH 용해된 테트라히드로푸란이며,

상기 이미다졸, 1-아이오도부탄 및 NaH는 1 : 2.3 내지 2.7 : 1.0 내지 1.4의 몰비로 반응시키며,

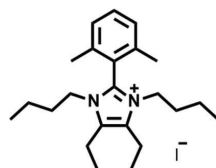
상기 (a) 단계는 질소 분위기의 상온에서 4 내지 6일 동안 수행되며,

상기 (b) 단계는 질소 분위기의 80 내지 90 °C에서 22 내지 26 시간 동안 수행되며,

상기 (b) 단계의 생성물을 메탄올 및 디클로로메탄의 혼합용매를 사용하여 플래시 컬럼 크로마토그래피로 정제하는 단계를 추가로 포함하며,

상기 메탄올 및 디클로로메탄의 중량비는 1 : 10 내지 50인 것을 특징으로 하는 하기 화학식 1-1로 표현되는 이미다졸륨계 전도기의 제조방법.

[화학식 1-1]



발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이미다졸륨계 전도기, 이의 제조방법 및 이를 포함하는 음이온 교환막 연료전에 관한 것으로, 보다 상세하게는 이미다졸륨계의 구조에서 C2, C4 및 C5 위치에 치환기에 따른 전자적 환경을 조절하여, 가혹한 알칼리 환경에서도 알칼리 안정성이 우수한 이미다졸륨계 전도기를 개발하고, 이를 이용하여 장기수명을 갖는 음이온 교환막 기반의 알칼리 연료전지로 응용하는 기술에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 음이온 교환막 기반의 알칼리 연료전지(anion exchange membrane-based alkaline fuel cells, AEMFCs)는 화학적 반응을 통하여 양극(cathode)에서 OH^- 이온이 생성되어 음극(anode)으로 전도되는 과정을 거치면서 전기 에너지를 생성한다. 이러한 음이온 교환막(anion exchange membrane, AEM)은 일반적으로 고분자 주쇄(backbone)의 벤질릭(benzylic) 위치에 OH^- 이온을 전도할 수 있는 전도기(conductor)가 도입되어 있거나 또는 곁가지(side chain)에 전도기가 달려있는 구조를 갖는다. 또한, PBI(poly(benzimidazolium))나 poly(arylene piperidinium) 계열의 고분자와 같이 주쇄 자체가 양이온을 띠어 OH^- 이온을 전도할 수 있는 전도기로 수행 가능한 구조를 갖기도 한다.

[0003] 음이온 교환막은 친수성을 띠는 전도기 간의 정전기적 인력으로 인한 이온 클러스터(ion cluster) 형성과 더불어 고분자의 소수성 영역과의 상분리(phase separation)를 통해 OH^- 이온이 전도되는 통로인 친수성 전도 채널(ionic channel)을 형성한다. 하지만 OH^- 이온은 친핵성이 강하기 때문에 친전자성을 갖는 전도기와의 화학적 부반응(side reaction)이 수반되며, 이는 고온에서 가속화된다. 이러한 전도기의 분해 반응뿐만 아니라 고분자 주쇄의 분해 반응도 일어나 음이온 교환막의 이온 전도도 손실과 물성을 감소시켜 알칼리 연료전지의 성능을 저하시키고 궁극적으로 장기 수명 감소를 초래한다.

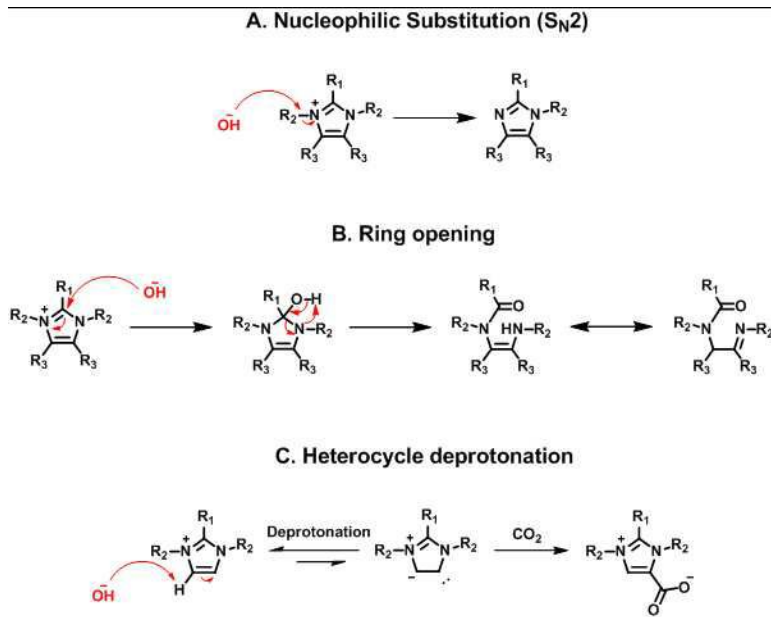
[0004] 따라서, 이러한 화학적 부반응을 최소화하기 위하여 높은 pH 즉, 알칼리 환경 하에서 안정한 구조를 갖는 고분자 주쇄와 전도기를 개발하려는 다양한 연구들이 진행되어 왔다. 고분자 주쇄의 경우 일반적으로 PES(poly(arylene ether sulfone)), PEK(poly(arylene ether ketone)), PPO(poly(phenylene oxide)) 계 고분자들을 사용한 음이온 교환막이 개발되어 왔다. 이는 이러한 고분자들이 비교적 간단한 축합 반응을 통해 중합할 수 있으며 높은 열적, 기계적 안정성을 가지는 장점에서 기인한다. 그러나 이러한 고분자의 경우 구조 내의 전자 끌개(electron-withdrawing group)로서 산소(O)나 황(S) 등의 헤테로 원자(hetero atom)를 갖고 있기 때문에 OH^- 이온의 공격을 받아 고분자 주쇄의 분해 반응이 가속화된다. 이러한 문제를 해결하기 위해 다양한 접근법이 시도되고 있다. 가령 가교를 통해 고분자 사슬간의 상호작용을 높여 알칼리 안정성뿐만 아니라 음이온 교환막의 기계적 특성까지 향상시키는 방법이 활발히 연구되고 있다. 또한 최근에는, 고분자 구조 내에 전자를 끄는 원자나 작용기를 갖지 않는 non-hetero atom계 고분자를 만들어 화학적 안정성을 향상시키는 연구가 주목을 받고 있다. 그러나 새로운 고분자 주쇄 개발이나 고분자를 가교화하는 등의 접근법은 일반적으로 팔라듐과 같은 고가의 금속 촉매나 강한 산 조건 등이 요구되거나 또는 구조의 변화에 제약이 크다.

[0005] 반면, 전도기는 고분자 주쇄에 비하여 합성이 상대적으로 용이하고 보다 다양한 전도기들을 도입할 수 있다는 장점이 있다. 이에 많은 연구에서 암모늄계(ammonium), 구아디늄계(guanidinium), 이미다졸륨계(imidazolium) 포스포늄계(phosphonium), 설포늄계(sulfonium) 등의 다양한 전도기들을 합성하여 OH^- 이온에 대한 안정도, 즉 알칼리 안정도를 조사하여 보다 높은 알칼리 내구성을 지닌 전도기를 만들려는 노력을 해왔다. 일반적으로 알칼리 연료전지의 성능은 OH^- 이온이 음이온 교환막을 통하여 얼마나 효과적으로 전도되는 데에서 기인하기 때문에 OH^- 이온을 전도할 수 있는 전도기의 역할이 중요하며 이에 따라 고분자 주쇄의 분해보다 전도기의 분해 정도가 성능에 큰 영향을 미친다.

[0006] 암모늄계의 경우 다른 전도기들에 비하여 상대적으로 높은 OH^- 이온 전도도와 적은 합성 비용 등의 장점으로 인하여 OH^- 이온의 전도기로서 가장 널리 사용되어 왔으며 다양한 탄소 길이에 따른 안정성과의 관계 및 고리형과

선행의 안정성 비교 등에 대해 많이 연구되어왔다. 암모늄계 다음으로 많이 연구된 전도기로서 이미다졸륨계가 있으며 당초 구아디늄과 함께 π -system의 공명 구조(resonance structure)로 인해 양이온 전하가 비편재화되어(delocalized) 이에 따른 친전자성(electrophilicity)이 감소하여 알칼리 조건 하에서 안정하다고 알려졌다. 그러나 최근 π -system의 공명 구조를 갖고 있는 기본적인 이미다졸륨이나 구아디늄계 전도기의 경우 공격하는 OH^- 이온과의 오비탈 겹침이 크기 때문에 분해 반응이 촉진되어 오히려 암모늄계에 비해서 불안정하다고 보고되었다. 이미다졸륨계 전도기의 OH^- 이온에 의한 대표적인 분해 반응에 대한 메커니즘은 하기 반응식 1과 같으며, 이와 같이 다양한 경로를 통해 복합적으로 분해가 일어난다.

[반응식 1]



위의 OH^- 이온에 의한 분해 반응을 억제하기 위하여 다양한 치환기들을 이미다졸륨의 C2, N1/N3 및 C4/C5 위치에 도입하여 치환기 및 그 위치에 따른 알칼리 안정성 등에 대한 연구들이 최근 보고되었다(도 1 참조).

따라서, 본 발명자는 이미다졸륨계의 구조에서 C2, C4 및 C5 위치에 치환기에 따른 전자적 환경을 조절하여, 가혹한 알칼리 환경에서도 알칼리 안정성이 우수한 이미다졸륨계 전도기를 개발하고, 이를 이용하여 장기수명을 갖는 음이온 교환막 기반의 알칼리 연료전지로 응용할 수 있음에 착안하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

선행기술문헌

특허문헌

- (특허문헌 0001) 특허문헌 1. 한국 공개특허 공보 제10-2013-0120065호
(특허문헌 0002) 특허문헌 2. 한국 등록특허 공보 제10-1732878호

발명의 내용

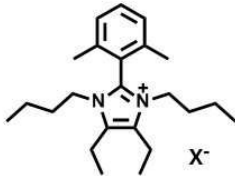
해결하려는 과제

본 발명은 상기와 같은 문제점을 고려하여 안출된 것으로, 본 발명의 목적은 이미다졸륨계의 구조에서 C2, C4 및 C5 위치에 치환기에 따른 전자적 환경을 조절하여, 가혹한 알칼리 환경에서도 알칼리 안정성이 우수한 이미다졸륨계 전도기를 개발하고, 이를 이용하여 장기수명을 갖는 음이온 교환막 기반의 알칼리 연료전지를 제공하고자 하는 것이다.

과제의 해결 수단

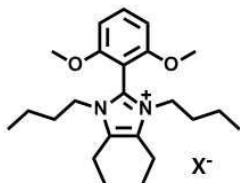
[0013] 상기한 바와 같은 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1 내지 4로 표현되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 이미다졸륨계 전도기에 관한 것이다.

[0014] [화학식 1]



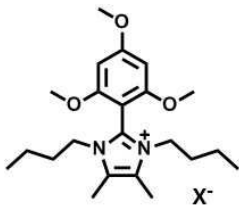
[0015]

[0016] [화학식 2]



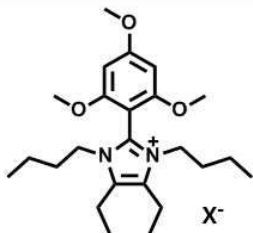
[0017]

[0018] [화학식 3]



[0019]

[0020] [화학식 4]



[0021]

[0022] 상기 X^- 은 I^- , Br^- , Cl^- 또는 F^- 이다.

[0023] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 이미다졸륨계 전도기를 포함하는 음이온 교환막에 관한 것이다.

[0024] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 음이온 교환막을 포함하는 음이온 교환막 연료전지에 관한 것이다.

[0025] 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 제1 용매하에서 알데히드, 디온(dione) 및 아세트산 암모늄을 반응시켜 이미다졸을 수득하는 단계, 및 (b) 제2 용매하에서 상기 이미다졸 및 1-아이오도부탄을 반응시키는 단계를 포함하는 이미다졸륨계 전도기의 제조방법에 관한 것이다.

발명의 효과

[0026] 본 발명에 따르면, 이미다졸륨계의 구조에서 C2, C4 및 C5 위치에 치환기에 따른 전자적 환경을 조절하여, 가혹한 알칼리 환경에서도 알칼리 안정성이 우수한 이미다졸륨계 전도기를 개발하고, 이를 이용하여 장기수명을 갖

는 음이온 교환막 기반의 알칼리 연료전지를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0027]

도 1은 이미다졸륨의 C2, N1/N3 및 C4/C5 위치를 나타내는 구조식을 나타낸 모식도이다.

도 2는 본 발명의 비교예 1로부터 합성된 (a) 이미다졸 IM-1 및 (b) 이미다졸륨 IM⁺-1의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 3은 본 발명의 실시예 1로부터 합성된 (a) 이미다졸 IM-2 및 (b) 이미다졸륨 IM⁺-2의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 4는 본 발명의 실시예 2로부터 합성된 (a) 이미다졸 IM-3 및 (b) 이미다졸륨 IM⁺-3의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 5는 본 발명의 실시예 3으로부터 합성된 (a) 이미다졸 IM-4 및 (b) 이미다졸륨 IM⁺-4의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 6은 본 발명의 실시예 4로부터 합성된 (a) 이미다졸 IM-5 및 (b) 이미다졸륨 IM⁺-5의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 7은 본 발명의 (a) 비교예 2로부터 합성된 C4-IM⁺ 전도기, (b) 비교예 3으로부터 합성된 C6-QA⁺ 전도기, (c) 비교예 4로부터 합성된 C6-MO⁺ 전도기 및 (d) 비교예 5로부터 합성된 C6-PI⁺ 전도기의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 8은 본 발명의 이미다졸륨계 전도기에서 (A) 메톡시 그룹의 영향 및 (B) 알킬기 길이에 따른 영향을 비교하기 위한 접근법을 나타낸 모식도이다.

도 9는 90 °C에서 8M NaOD 용액(CD₃OD : D₂O = 1 : 1.12)으로 21 일 동안 알칼리 안정성을 확인한 내부 표준 (DSS 나트륨 염)과 비교예 1(IM⁺-1)의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 10은 90 °C에서 8M NaOD 용액(CD₃OD : D₂O = 1 : 1.12)으로 21 일 동안 알칼리 안정성을 확인한 내부 표준 (DSS 나트륨 염)과 실시예 1(IM⁺-2)의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 11은 90 °C에서 8M NaOD 용액(CD₃OD : D₂O = 1 : 1.12)으로 21 일 동안 알칼리 안정성을 확인한 내부 표준 (DSS 나트륨 염)과 실시예 2(IM⁺-3)의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 12는 90 °C에서 8M NaOD 용액(CD₃OD : D₂O = 1 : 1.12)으로 21 일 동안 알칼리 안정성을 확인한 내부 표준 (DSS 나트륨 염)과 실시예 3(IM⁺-4)의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 13은 90 °C에서 8M NaOD 용액(CD₃OD : D₂O = 1 : 1.12)으로 21 일 동안 알칼리 안정성을 확인한 내부 표준 (DSS 나트륨 염)과 실시예 4(IM⁺-5)의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 14는 90 °C에서 8M NaOD 용액(CD₃OD : D₂O = 1 : 1.12)으로 21 일 동안 알칼리 안정성을 확인한 내부 표준 (DSS 나트륨 염)과 비교예 2(C4-IM⁺)의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 15는 90 °C에서 8M NaOD 용액(CD₃OD : D₂O = 1 : 1.12)으로 21 일 동안 알칼리 안정성을 확인한 내부 표준 (DSS 나트륨 염)과 비교예 3(C6-QA⁺)의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 16은 90 °C에서 8M NaOD 용액(CD₃OD : D₂O = 1 : 1.12)으로 21 일 동안 알칼리 안정성을 확인한 내부 표준 (DSS 나트륨 염)과 비교예 4(C6-MO⁺)의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 17은 90 °C에서 8M NaOD 용액(CD₃OD : D₂O = 1 : 1.12)으로 21 일 동안 알칼리 안정성을 확인한 내부 표준 (DSS 나트륨 염)과 비교예 5(C6-PI⁺)의 ¹H NMR 분석 결과이다.

도 18은 본 발명의 비교예 1(IM⁺-1), 실시예 1(IM⁺-2), 실시예 3(IM⁺-3), 실시예 4(IM⁺-5), 비

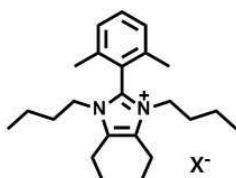
교예 2(C4-IM⁺), 비교예 3(C6-QA⁺), 비교예 4(C6-MO⁺) 및 비교예 5(C6-PI⁺)의 알칼리 안정성 시험 결과(내부 표준 물질에 대한 잔류 전도기의 비율)를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 이하에서, 본 발명의 여러 측면 및 다양한 구현예에 대해 더욱 구체적으로 설명한다.

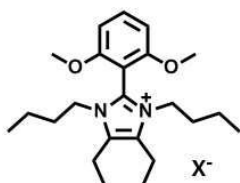
[0029] 본 발명의 일 측면은 하기 화학식 1 내지 4로 표현되는 화합물로 이루어진 군으로부터 선택된 1종인 것을 특징으로 하는 이미다졸륨계 전도기에 관한 것이다.

[0030] [화학식 1]



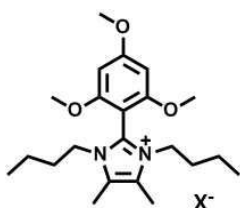
[0031]

[0032] [화학식 2]



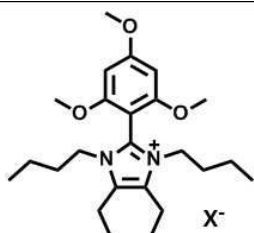
[0033]

[0034] [화학식 3]



[0035]

[0036] [화학식 4]



[0037]

[0038] 상기 X⁻은 I⁻, Br⁻, Cl⁻ 또는 F⁻이다.

[0039] 본 발명에 따른 이미다졸륨계 전도기는 C2, C4 및 C5 위치에 치환기에 따른 전자적 환경을 조절함으로써, 종래 통상적으로 사용되던 전도기들에 비하여 가혹한 알칼리 환경에서도 화학적 안정성이 우수한 장점이 있다.

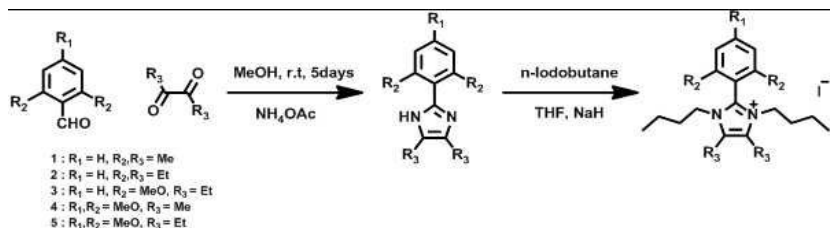
[0040] 본 발명의 다른 측면은 본 발명에 따른 이미다졸륨계 전도기를 포함하는 음이온 교환막에 관한 것이다.

[0041] 본 발명의 또 다른 측면은 본 발명에 따른 음이온 교환막을 포함하는 음이온 교환막 연료전지에 관한 것이다.

[0042] 본 발명의 또 다른 측면은 (a) 제1 용매하에서 알데히드, 디온(dione) 및 아세트산 암모늄을 반응시켜 이미다졸을 수득하는 단계, 및 (b) 제2 용매하에서 상기 이미다졸 및 1-아이오도부탄을 반응시키는 단계를 포함하는 이미다졸륨계 전도기의 제조방법에 관한 것이다.

[0043] 구체적으로, 본 발명에 따른 이미다졸륨계 전도기는 다음과 같이 2 단계에 의하여 합성할 수 있다. 즉, (a) 단계에서 알데히드, 디온(dione) 및 아세트산 암모늄을 사용하여 Debus-Radziszewski imidazole 합성법에 따라 해당하는 이미다졸(imidazole)을 합성한 후, 이어서 (b) 단계에 디알킬레이션(dialkylation) 반응을 통하여 해당하는 이미다졸륨(imidazolium)을 합성하였다(반응식 2 참조).

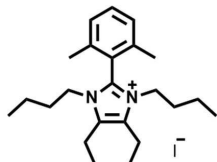
[0044] [반응식 2]



[0045]

[0046] 일 구현예에 따르면, 상기 알데히드는 2,6-디메틸벤즈알데히드이고, 상기 디온은 3,4-헥산디온일 수 있으며, 이 경우 하기 화학식 1-1로 표현되는 이미다졸륨계 전도기가 생성될 수 있다.

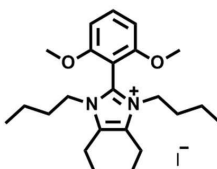
[0047] [화학식 1-1]



[0048]

[0049] 다른 구현예에 따르면, 상기 알데히드는 2,6-디메톡시벤즈알데히드이고, 상기 디온은 3,4-헥산디온일 수 있으며, 이 경우 하기 화학식 2-1로 표현되는 이미다졸륨계 전도기가 생성될 수 있다.

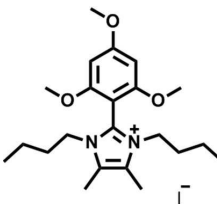
[0050] [화학식 2-1]



[0051]

[0052] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 알데히드는 2,4,6-트리메톡시벤즈알데히드이고, 상기 디온은 2,3-부탄디온일 수 있으며, 이 경우 하기 화학식 3-1로 표현되는 이미다졸륨계 전도기가 생성될 수 있다.

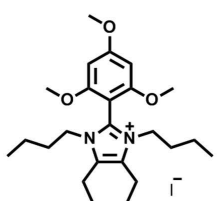
[0053] [화학식 3-1]



[0054]

[0055] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 알데히드는 2,4,6-트리메톡시벤즈알데히드이고, 상기 디온은 3,4-헥산디온일 수 있으며, 이 경우 하기 화학식 4-1로 표현되는 이미다졸륨계 전도기가 생성될 수 있다.

[0056] [화학식 4-1]



[0057]

- [0058] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 제1 용매 및 제2 용매는 서로 동일하거나 상이하고, 각각 독립적으로 메탄올, 테트라하이드로푸란, N-메틸-2-피롤리돈, 디메틸설폭사이드, 디메틸포름아미드, 디에틸포름아미드, 디메틸아세트아미드, 에탄올 및 에테르 중에서 선택되는 1종 또는 2종 이상의 혼합물일 수 있다. 구체적으로는 상기 제1 용매는 메탄올, 상기 제2 용매는 테트라하이드로푸란일 수 있고, 더욱 구체적으로는 상기 제1 용매는 무수메탄올, 상기 제2 용매는 NaH 용해된 테트라하이드로푸란일 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0059] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 알데히드, 디온 및 아세트산 암모늄은 1 : 1.8 내지 3.2 : 0.5 내지 1.5, 구체적으로는 1 : 2.0 내지 3.0 : 0.7 내지 1.3, 더욱 구체적으로는 1 : 2.3 내지 2.7 : 0.8 내지 1.2의 몰비로 반응시킬 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0060] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 이미다졸, 1-아이오도부탄 및 NaH는 1 : 1.8 내지 3.2 : 0.8 내지 1.8, 구체적으로는 1 : 2.0 내지 3.0 : 0.9 내지 1.5, 더욱 구체적으로는 1 : 2.3 내지 2.7 : 1.0 내지 1.4의 몰비로 반응시킬 수 있으며, 이에 한정되는 것은 아니다.
- [0061] 또 다른 구현예에 따르면, 상기 (a) 단계는 상온에서 2 내지 8일, 구체적으로는 3 내지 7 일, 더욱 구체적으로는 4 내지 6일 동안 수행되고, 상기 (b) 단계는 50 내지 150 °C, 구체적으로는 70 내지 120 °C, 더욱 구체적으로는 80 내지 90 °C에서 10 시간 내지 3 일, 구체적으로는 15 내지 30 시간, 더욱 구체적으로는 22 내지 26 시간 동안 수행될 수 있다.
- [0062] 구체적으로, 상기 (a) 단계는 알데히드, 디온(dione) 및 아세트산 암모늄을 반응시킨 반응물을 점성의 액체가 될 때까지 감압하에 용매를 제거하고, 에테르를 첨가하여 침전물을 침전시킬 수 있다. 이후 상기 침전물을 여과하고 에테르로 1 내지 10 회 세척 및 여과를 통하여 분말을 최종적으로 수집하고 진공하에 건조시켜 백색분말의 이미다졸을 수득할 수 있다.
- [0063] 또한, 상기 (b) 단계는 상기 수득한 이미다졸 및 1-아이오도부탄을 반응시킨 반응물을 실온으로 냉각시킨 후, 용매를 감압하에 제거할 수 있다. 이후 용매가 제거된 잔류물을 클로로포름으로 1 내지 10 회 추출하고, 생성된 유기층을 황산 마그네슘으로 건조, 여과 및 농축시킬 수 있다. 이후 농축된 조생성물을 플래시 컬럼 크로마토그래피로 정제함으로써, 최종적으로 이미다졸류를 수득할 수 있다.
- [0064] 특히, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 이미다졸류계 전도기의 제조방법에 있어서, 알데히드와 디온의 종류, 제1 용매와 제2 용매의 종류, 반응성분 간의 몰비 및 각 단계의 반응조건을 포함하는 다양한 조건을 달리하여 이미다졸류계 전도기를 합성하고, 이를 포함하는 음이온 교환막에 대하여 1000 회 비틀림 강도를 측정한 후, ¹H NMR 분광분석 및 주사전자현미경(SEM)을 통하여 도입된 이미다졸류계 전도기의 유실 여부 및 음이온 교환막의 외부 표면 거칠기를 확인하였다.
- [0065] 그 결과, 다른 종류의 알데히드, 디온, 용매 및 다른 반응조건에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때 1000 회 비틀림 강도 측정 후에도 음이온 교환막이 전혀 파괴되지 않고, 이미다졸류계 전도기의 유실이 전혀 관찰되지 않을 뿐만 아니라, 음이온 교환막의 외부 표면 거칠기 변화 및 결점이 전혀 관찰되지 않았다.
- [0066] (i) 알데히드는 2,6-디메틸벤즈알데히드, (ii) 디온은 3,4-헥산디온, (iii) 상기 2,6-디메틸벤즈알데히드, 아세트산 암모늄 및 3,4-헥산디온은 1 : 2.3 내지 2.7 : 0.8 내지 1.2의 몰비로 반응, (iv) 제1 용매는 무수메탄올, (v) 제2 용매는 NaH 용해된 테트라하이드로푸란, (vi) 상기 이미다졸, 1-아이오도부탄 및 NaH는 1 : 2.3 내지 2.7 : 1.0 내지 1.4의 몰비로 반응, (vii) (a) 단계는 질소 분위기의 상온에서 4 내지 6일 동안 수행, (viii) (b) 단계는 질소 분위기의 80 내지 90 °C에서 22 내지 26 시간 동안 수행, (ix) (b) 단계의 생성물을 메탄올 및 디클로로메탄의 혼합용매를 사용하여 플래시 컬럼 크로마토그래피로 정제하는 단계를 추가로 포함, (x) 상기 메탄올 및 디클로로메탄의 중량비는 1 : 10 내지 50, (xi) 합성된 이미다졸류계 전도기는 하기 화학식 1-1로 표현되는 화합물.
- [0067] [화학식 1-1]
-
- [0068]
- [0069] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 300 회 이상 비틀림 강도 측정에 따른 이미다졸류계

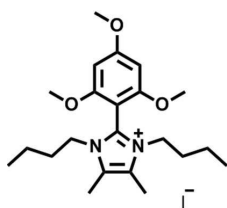
전도기의 유실이 현저히 관찰되었을 뿐만 아니라, 음이온 교환막의 외부 표면에 상당한 결점 및 거칠기 변화가 관측되었다.

[0070] 또한, 하기 실시예 또는 비교예 등에는 명시적으로 기재하지는 않았지만, 본 발명에 따른 이미다졸륨계 전도기의 제조방법에 있어서, 알데히드와 디온의 종류, 제1 용매와 제2 용매의 종류, 반응성분 간의 몰비 및 각 단계의 반응조건을 포함하는 다양한 조건을 달리하여 이미다졸륨 전도기를 합성하고, 이를 포함하는 음이온 교환막을 음이온 교환막 연료전지에 적용하여 800 시간 동안 200 ℃의 고온에서 작동한 후 ^1H NMR 분광분석 및 주사전자현미경(SEM)을 통하여 도입된 이미다졸륨계 전도기의 유실 여부 및 음이온 교환막의 외부 표면 거칠기를 확인하였다.

[0071] 그 결과, 다른 종류의 알데히드, 디온, 용매 및 다른 반응조건에서와는 달리, 아래 조건이 모두 만족하였을 때 800 시간 동안 고온에서 작동한 후에도 음이온 교환막이 전혀 파괴되지 않고, 이미다졸륨계 전도기의 유실이 전혀 관찰되지 않을 뿐만 아니라, 음이온 교환막의 외부 표면 거칠기 변화 및 결점이 전혀 관찰되지 않았다.

[0072] (i) 알데히드는 2,4,6-트리메톡시벤즈알데히드, (ii) 디온은 2,3-부탄디온, (iii) 상기 2,4,6-트리메톡시벤즈알데히드, 아세트산 암모늄 및 2,3-부탄디온은 1 : 2.3 내지 2.7 : 0.8 내지 1.2의 몰비로 반응, (iv) 제1 용매는 무수메탄올, (v) 제2 용매는 NaH 용해된 테트로하이드로푸란, (vi) 상기 이미다졸, 1-아이오도부탄 및 NaH는 1 : 2.3 내지 2.7 : 1.0 내지 1.4의 몰비로 반응, (vii) (a) 단계는 질소 분위기의 상온에서 4 내지 6일 동안 수행, (viii) (b) 단계는 질소 분위기의 80 내지 90 ℃에서 22 내지 26 시간 동안 수행, (ix) (b) 단계의 생성물을 메탄올 및 디클로로메탄의 혼합용매를 사용하여 플래시 컬럼 크로마토그래피로 정제하는 단계를 추가로 포함, (x) 상기 메탄올 및 디클로로메탄의 중량비는 1 : 10 내지 50, (xi) 합성된 이미다졸륨계 전도기는 하기 화학식 3-1로 표현되는 화합물.

[0073] [화학식 3-1]



[0074]

[0075] 다만, 상기 조건 중 어느 하나라도 충족되지 않는 경우에는 800 시간 동안 고온에서 작동한 후에 이미다졸륨계 전도기의 유실이 현저히 관찰되었을 뿐만 아니라, 음이온 교환막의 외부 표면에 상당한 결점 및 거칠기 변화가 관측되었다.

[0076] 이하에서는 본 발명에 따른 제조예 및 실시예를 첨부된 도면과 함께 구체적으로 설명한다.

[0077] 재료

[0078] 2,3-부탄디온, 3,4-헥산디온, 아세트산 암모늄, 2,4,6-트리메톡시벤즈알데히드 및 2,6-디메톡시벤즈알데히드는 Tokyo Chemical Industry(TCI) Co., Ltd. (Tokyo, Japan)에서 구입하였다. 2,6-디메틸벤즈알데히드는 Alfa-Aesar(Jonhson Mathey Co.)로부터 구입하였다. 1-아이오도부탄, 1-아이오도헥산, 아이오도메탄, N,N-디메틸헥실아민, N-메틸모로폴린, N-메틸피페리딘, 2-메틸이미다졸, 3-(트리메틸실릴)-1-프로판술폰산 나트륨염(DSS 나트륨염), NaOD(D₂O 중 40 wt.%) 및 다른 중수소 용매는 Sigma-Aldrich로부터 구입 하였다. 여기에 언급되지 않은 다른 모든 시약은 통상의 구입처에서 구입하였다.

[0079] <실시예>

[0080] 각 이미다졸륨은 다음과 같이 2 단계에 의하여 합성되었다. 즉, (1) 단계에서 디온(dione), 알데히드 및 아민을 사용하여 Debus-Radziszewski imidazole 합성법에 따라 해당하는 이미다졸(imidazole)을 합성한 후, 이어서 (2) 단계에 디알킬레이션(dialkylation) 반응을 통하여 해당하는 이미다졸륨(imidazolium)을 합성하였다.

[0083] 실시예 1: 이미다졸륨 IM⁺-2의 합성

[0085] 이후, 상기 (2) 단계의 이미다졸륨을 수득하는 과정에 따라서, THF(350 mL) 중 95 % NaH(0.265 g, 10.5 mmol)로 상기 IM-2(2.0 g, 8.76 mmol)를 처리하였다. 그 후, 1-아이오도부탄(4.05 g, 22.0 mmol)을 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 생성물을 MeOH : DCM (1:10 - 1:50)을 사용하여 플래시 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 황색 왁스성 고체로서, 하기 화학식 1-1로 표현되는 1M⁺-2를 수득하였다(1.44 g, 35 %); ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 7.50(1H, t, *J*=7.5 Hz), 7.28 (2H, d, *J*=7.5 Hz), 3.83(4H, t, *J*=8.0 Hz), 2.88(4H, q, *J*=7.5 Hz), 2.12(6H, s), 1.50(4H, quintet, *J*=8.0 Hz), 1.32 (6H, t, *J*=7.5 Hz), 1.23(4H, m, *J*=7.5 Hz) 0.77 (6H, t, *J*=7.5Hz); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 138.66, 132.93, 132.57, 129.04, 121.30, 109.99, 46.24, 31.95, 20.48, 19.75, 17.34, 14.57, 13.27; C₂₃H₃₇N₂⁺ (M⁺)에 대한 HRMS(FAB⁺) *m/z* 계산치 341.2951, 실측치 341.2963.

CCCC[N+]1=C(C2=CC=C(C)C=C2)C3CCCCC3N1CCCC [I-]

[0089] 상기 (1) 단계의 이미다졸을 수득하는 과정에 따라서, 2,6-디메톡시벤즈알데히드(5.0 g, 30.1 mmol), 아세트산 암모늄(5.8 g, 75.3 mmol) 및 3,4-헥산디온(3.44 g, 30.1 mmol)을 사용하여 생성물(IM-3)을 백색 분말로서 수득하였다(6.26 g, 80 %); ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 7.08(1H, t, $J=7.5$ Hz), 6.94(2H, d, $J=7.5$ Hz), 2.46(4H,

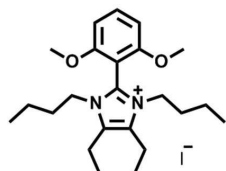
q, $J=7.5$ Hz), 2.02(6H, s), 1.12(6H, t, $J=7.5$ Hz); ^{13}C NMR 100 MHz, CDCl_3) δ 158.41, 137.40, 129.29, 109.99, 109.24, 104.35, 56.16, 19.09, 14.70; $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{N}_2\text{O}_2^+$ ($\text{M}+\text{H}^+$)에 대한 HRMS (FAB^+) m/z 계산치 261.1598, 실측치 261.1606.

[0090]

이후, 상기 (2) 단계의 이미다졸륨을 수득하는 과정에 따라서, THF(50 mL) 중의 95 % NaH(0.038 g, 1.5 mmol)로 상기 IM-3(0.4 g, 1.26 mmol)을 처리하였다. 그 후, 1-아이오도부탄(0.59 g, 3.2 mmol)을 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 생성물을 MeOH : DCM (1:10 - 1:50)으로 플래시 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 밝은 베이지 분말로서, 하기 화학식 2-1로 표현되는 IM^+-3 을 수득하였다(0.21 g, 33 %); ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 7.65(1H, t, $J=8.5$ Hz), 6.76(2H, d, $J=8.5$ Hz), 3.83(6H, s), 3.76(4H, t, $J=7.5$ Hz), 2.78(4H, q, $J=7.5$ Hz), 1.47(4H, quintet, $J=7.5$ Hz), 1.29(6H, t, $J=7.5$ Hz), 1.15(4H, m, $J=7.5$ Hz) 0.72(6H, t, $J=7.5$ Hz); ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3) δ 158.89, 138.22, 136.11, 132.00, 104.59, 98.85, 56.64, 45.89, 31.81, 19.43, 16.98, 14.48, 13.36; $\text{C}_{23}\text{H}_{37}\text{N}_2\text{O}_2^+$ (M^+)에 대한 HRMS(FAB^+) m/z 계산치 373.2850, 실측치 373.2847.

[0091]

[화학식 2-1]



[0092]

[0093]

실시예 3: 이미다졸륨 IM^+-4 의 합성

[0094]

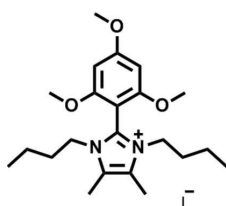
상기 (1) 단계의 이미다졸을 수득하는 과정에 따라서, 2,4,6-트리메톡시벤즈알데히드(6.0 g, 30.6 mmol), 아세트산 암모늄(5.90 g, 76.5 mmol) 및 2,3-부탄디온(2.63 g, 30.6 mmol)을 사용하여 생성물(IM-4)을 백색 분말로서 수득하였다(6.74 g, 84 %); ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 6.03(2H, s), 3.79(3H, s), 3.75(6H, s), 2.10(6H, s); ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3) δ 162.52, 159.33, 136.32, 124.49, 97.18, 90.34, 55.69, 55.36, 9.31; $\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{N}_2\text{O}_3^+$ ($\text{M}+\text{H}^+$)에 대한 HRMS(FAB^+) m/z 계산치 263.1390, 실측치 262.1396.

[0095]

이후, 상기 (2) 단계의 이미다졸륨을 수득하는 과정에 따라서, THF(200 mL) 중의 95 % NaH(0.116 g, 4.6 mmol)로 상기 IM-4(1.0 g, 3.81 mmol)를 처리하였다. 그 후, 1-아이오도부탄(1.75 g, 9.5 mmol)을 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 생성물을 MeOH : DCM (1:10 - 1:50)으로 플래시 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 밝은 베이지 분말로서, 하기 화학식 3-1로 표현되는 IM^+-4 를 수득하였다(0.59g, 31 %); ^1H NMR(400 MHz, CDCl_3) δ 6.23(2H, s), 3.92(3H, s), 3.78(6H, s), 3.73(4H, t, $J=7.5$ Hz), 2.36(4H, quintet, $J=7.5$ Hz), 1.13(4H, m, $J=7.5$ Hz), 0.74(6H, t, $J=7.5$ Hz); ^{13}C NMR(100 MHz, CDCl_3) δ 165.99, 159.97, 138.48, 126.70, 91.18, 90.82, 56.51, 56.48, 46.01, 31.24, 19.30, 13.43, 9.65; $\text{C}_{22}\text{H}_{35}\text{N}_2\text{O}_3^+$ (M^+)에 대한 HRMS(FAB^+) m/z 계산치 375.2642, 실측치 375.2650.

[0096]

[화학식 3-1]



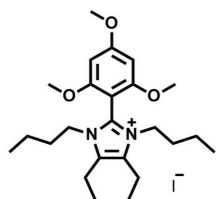
[0097]

[0098] **실시예 4: 이미다졸륨 IM⁺-5의 합성**

[0099] 상기 (1) 단계의 이미다졸을 수득하는 과정에 따라서, 2,4,6-트리메톡시벤즈알데히드(6.0 g, 30.6 mmol), 아세트산 암모늄(5.90 g, 76.5 mmol) 및 3,4-핵산디온(3.49 g, 30.6 mmol)을 사용하여 생성물(IM-5)을 백색 분말로 수득하였다(7.01g, 79 %); ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 6.16(2H, s), 3.82(3H, s), 3.79(6H, s), 2.60(4H, q, J=7.5 Hz) 1.22(6H, t, J=7.5 Hz); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 162.19, 159.35, 136.87, 130.31, 98.63, 90.61, 55.82, 55.35, 17.98, 14.58; C₁₆H₂₃N₂O₃⁺ (M+H⁺)에 대한 HRMS(FAB⁺) m/z 계산치 291.1703, 실측치 291.1708.

[0100] 이후, 상기 (2) 단계의 이미다졸륨을 수득하는 과정에 따라서, THF(200 mL) 중의 95 % NaH(0.098 g, 4.1 mmol)로 상기 IM-5(1.0 g, 3.44 mmol)를 처리하였다. 그 후, 1-아이오도부탄(1.58 g, 9.5 mmol)을 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 생성물을 MeOH : DCM (1:10 - 1:50)으로 플래시 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 밝은 베이지색 분말로서, 하기 화학식 4-1로 표현되는 IM⁺-5를 수득하였다(0.57 g, 31 %); ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 6.22(2H, s), 3.90(3H, s), 3.77(6H, s), 3.69(4H, t, J=7.5 Hz), 2.70(4H, q, J=7.5 Hz), 1.42 (4H, quintet, J=7.5 Hz), 1.23 (6H, t, J=7.5 H), 1.11(4H, m, J=7.5 Hz), 0.70 (6H, t, J=7.5 Hz); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 166.02, 159.87, 138.56, 131.69, 91.26, 90.94, 56.67, 56.59, 45.74, 31.77, 19.43, 16.89, 14.42, 13.39; C₂₄H₃₉N₂O₃⁺ (M⁺)에 대한 HRMS(FAB⁺) m/z 계산치 403.2955, 실측치 403.2956.

[0101] [화학식 4-1]



[0102]

[0103] <비교예>

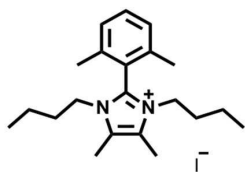
[0104] **비교예 1: 이미다졸륨 IM⁺-1의 합성**

[0105] 상기 실시예를 참조하여, 상기 (1) 단계의 이미다졸을 수득하는 과정에 따라서, 2,6-디메틸벤즈알데히드(10.0 g, 74.5 mmol), 아세트산 암모늄(14.36 g, 186.2 mmol) 및 2,3-부탄디온(6.41 g, 74.5 mmol)을 사용하여 생성물(IM-1)을 백색 분말로서 수득하였다(20.30 g, 87 %); ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 7.13(1H, t, J=7.5 Hz), 6.91(2H, d, J=7.5 Hz), 2.07(6H, s), 1.91(6H, s); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 142.63, 138.41, 131.75, 129.45, 128.48, 127.03, 20.01, 10.59; C₁₃H₁₇N₂⁺ (M+H⁺)에 대한 HRMS (FAB⁺) m/z 계산치 201.1386, 실측치 201.1395.

[0106] 이후, 상기 (2) 단계의 이미다졸륨을 수득하는 과정에 따라서, THF(350 mL) 중 95 % NaH(0.303 g, 12.0 mmol)로 상기 IM-1(2.0 g, 9.99 mmol)을 처리하였다. 그 후, 1-아이오도부탄(4.60 g, 25.0 mmol)을 상기 반응 혼합물에 첨가하였다. 생성물을 MeOH : DCM(1:10 - 1:50)으로 플래시 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 밝은 베이지색 분말(로서, 하기 화학식 5로 표현되는 IM⁺-1을 수득하였다(1.63 g, 37 %); ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 7.46(1H, t, J=7.5 Hz), 7.23(2H, d, J=7.5 Hz), 3.80(4H, t, J=8.0 Hz), 2.44(6H, s), 2.09(6H, s), 1.47(4H, quintet, J=8.0 Hz), 1.20(4H, m, J=7.5 Hz), 0.75(6H, t, J=7.5 Hz); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ

141.88, 138.86, 132.82, 128.91, 127.47, 121.13, 46.42, 31.38, 20.59, 19.68, 13.30, 10.13; $C_{21}H_{33}N_2^+$ (M^+)에 대한 HRMS(FAB⁺) m/z 계산치 313.2638, 실측치 313.2642.

[0107] [화학식 5]

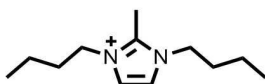


[0108]

[0109] **비교예 2: C₄-IM⁺의 합성**

[0110] 자기 교반기 및 응축기가 장착된 250 mL의 2구 플라스크에 질소 분위기 하에서 2-메틸이미다졸(2.0 g, 24.4 mmol)을 30 mL의 아세토니트릴에 용해시켰다. 이후, 0 °C에서 수소화 나트륨(NaH, 95 %)(0.74 g, 29.3 mmol)을 첨가하고 실온에서 1 시간 동안 더 교반하였다. 이후, 1-아이오도부탄(11.2 g, 61.0 mmol)을 상기 반응 혼합물에 첨가하고, 85 °C에서 24 시간 동안 더 교반하였다. 그 다음, 실온으로 냉각시킨 후, 용매를 감압하에 제거하였다. 잔류물을 클로로포름에 용해시키고, 물을 첨가하고, 클로로포름으로 4 회 추출하고, 합한 유기층을 황산 마그네슘으로 건조시킨 후, 여과 및 농축시켰다. 조생성물(crude product)을 물에 용해시키고, 헥산으로 4 회 추출하고 합한 수층을 감압하에 건조시켜 베이지 색 분말로서, 하기 화학식 6으로 표현되는 C₄-IM⁺을 수득하였다(5.8 g, 74 %); ¹H NMR(400 MHz, D₂O) δ 7.21(2H, s), 3.94(3H, t, J=7.5 Hz), 2.44(3H, s), 1.63(4H, quintet, J=7.5 Hz), 1.15(4H, m, J=7.5 Hz), 0.76(6H, t, J=7.5 Hz); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 63.50, 61.05, 48.48, 31.23, 25.88, 22.35, 21.97, 20.55, 20.18, 13.88; $C_{12}H_{23}N_2^+$ (M^+)에 대한 HRMS(FAB⁺) m/z 계산치 195.1856, 실측치 195.1859.

[0111] [화학식 6]

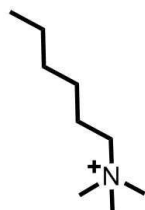


[0112]

[0113] **비교예 3: C₆-QA⁺의 합성**

[0114] 자기 교반기 및 응축기가 장착된 250 mL 2구 플라스크에 질소 분위기 하에서 N, N-디메틸헥실아민(0.5 g, 3.9 mmol)을 아세토니트릴 30 mL에 용해시켰다. 그 후, 상기 반응 혼합물에 아이오도메탄(1.1 g, 7.8 mmol)을 넣고 70 °C에서 12 시간 더 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 용매를 감압하에 제거하였다. 잔류물을 클로로포름에 용해시키고, 물을 첨가하고, 클로로포름으로 4 회 추출하고, 합한 유기층을 황산 마그네슘으로 건조시킨 다음, 여과 및 농축시켜 베이지색 분말로서, 하기 화학식 7로 표현되는 C₆-QA⁺를 수득하였다(0.86 g, 81 %); ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 3.58(2H, t, J=8.5 Hz), 3.41(9H, s), 1.73(2H, br signal), 1.29(6H, br signal, J=7.0 Hz); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 67.14, 53.76, 31.20, 25.64, 23.10, 22.34, 13.89; $C_9H_{22}N^+$ (M^+)에 대한 HRMS(FAB⁺) m/z 계산치 144.1747, 실측치 144.1753.

[0115] [화학식 7]

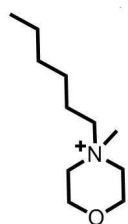


[0116]

[0117] **비교예 4: C₆-MO⁺의 합성**

[0118] 자기 교반기 및 응축기가 장착된 250 mL 2구 플라스크에 질소 분위기 하에서 N- 메틸모르폴린(1.0 g, 9.9 mmol)을 아세트니트릴 30 mL에 용해시켰다. 그 후, 1-아이오도hex산 (2.50 g, 11.8 mmol)을 상기 반응 혼합물에 첨가하고, 85 °C에서 24 시간 동안 더 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 용매를 감압하에 제거하였다. 잔류물을 클로로포름에 용해시키고, 물을 첨가하고, 클로로포름으로 4 회 추출하고, 합쳐진 유기층을 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과하고, 건조시켜 밝은 베이지색 분말로서, 하기 화학식 8로 표현되는 C₆-MO⁺를 수득하였다(2.11 g, 68 %). ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 4.08(4H, br signal), 3.80(4H, br signal), 3.68(2H, br signal), 3.50(3H, s), 1.78(2H, br signal), 1.35(6H, br signal), 0.86(3H, t, J=7.0 Hz); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 65.79, 60.74, 59.93, 47.73, 31.23, 25.79, 22.38, 21.88, 13.91; C₁₁H₂₄NO⁺ (M⁺)에 대한 HRMS(FAB+) m/z 계산치 186.1852, 실측치 186.1857.

[0119] [화학식 8]

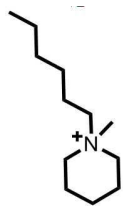


[0120]

[0121] **비교예 5: C₆-PI⁺의 합성**

[0122] 자기 교반기 및 응축기가 장착된 250 mL 2구 플라스크에서 질소 분위기하에서 N-메틸피페리딘(1.0 g, 10.1 mmol)을 아세트니트릴 30 mL에 용해시켰다. 그 후, 1-아이오도hex산(2.57 g, 12.1 mmol)을 상기 반응 혼합물에 첨가하고, 85 °C에서 24 시간 동안 더 교반하였다. 실온으로 냉각시킨 후, 용매를 감압하에 제거하였다. 잔류물을 클로로포름에 용해시키고, 물을 첨가하고, 클로로포름으로 4 회 추출하고, 합쳐진 유기층을 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과 및 건조시켜 연한 베이지색 분말로서, 하기 화학식 9로 표현되는 C₆-PI⁺를 수득하였다(2.39 g, 76 %). ¹H NMR(400 MHz, CDCl₃) δ 3.69(6H, br signal), 3.28(3H, s), 1.79(5H, br signal), 1.30 (6H, br signal), 0.84(3H, t, J=0.7 Hz); ¹³C NMR(100 MHz, CDCl₃) δ 63.50, 61.05, 48.48, 31.23, 25.88, 22.35, 21.97, 20.55, 20.18, 13.88; C₁₂H₂₆N⁺ (M⁺)에 대한 HRMS(FAB⁺) m/z 계산치 184.2060, 실측치 184.2061.

[0123] [화학식 9]



[0124]

[0125] <실험예>

[0126] 실험예 1: ^1H NMR 분광분석법을 통한 구조 분석

[0127] 도 2 내지 6의 비교예 1 및 실시예 1 내지 4의 ^1H NMR을 이용한 분광분석법을 통하여 이미다졸의 프로톤 피크(proton peak)와 새롭게 도입되어 나타나는 부틸 프로톤 피크(butyl proton peak)의 상대적인 적분비(relative integral ratio)를 구하여 각 성분들이 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

[0128] 또한, 본 발명에서 합성된 이미다졸류계 전도기들의 안정성을 비교하기 위한 대조군으로는 비교예 2인 di-butylimidazolium(C4-IM^+), 비교예 3인 hexylammonium(C6-QA^+), 비교예 4인 hexylmorpholinium(C6-MO^+), 비교예 5인 hexylpiperidinium(C6-PI^+)의 대표적인 4 가지 전도기를 사용하였으며, 이들은 음이온 교환막의 전도기로 널리 사용되며 간단한 구조를 갖고 있기에 대조군으로서 적합하다고 판단하였다. 이들 전도기들은 문헌에 알려진 방법을 따라 합성하였으며, 도 7의 ^1H NMR 분광분석을 통하여 성공적으로 합성되었음을 확인하였다.

[0129] 실험예 2: 알칼리 안정성 시험

[0130] 본 발명의 실시예 1 내지 4로부터 얻어진 이미다졸류계 계열의 각 전도기들과 대조군으로 사용된 비교예 1 내지 5 전도기들의 알칼리 환경에서의 화학적 안정성을 알아보기 위하여 일반적으로 알칼리 연료전지용 음이온 교환막의 알칼리 안정도 테스트 조건(1 M NaOH(aq), 80 $^{\circ}\text{C}$)보다 더 가혹한(harsh) 조건인 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 8 M NaOD($\text{CD}_3\text{OD}:\text{D}_2\text{O}=1:1.12$)에서 ^1H NMR 분광법(spectroscopic method)으로 실험을 진행하였다. 또한, 유전상수가 H_2O 보다 작은 MeOH 용매를 사용하여 그에 따른 OH^- 이온에 대한 solvation수가 줄어들어 OH^- 이온의 친핵성(nucleophilicity)을 더욱 높여 각 전도기들의 분해를 가속화하고자 하였다. 하지만 OH^- 이온의 제공원으로서 사용된 40 wt.%의 NaOD의 경우 D_2O 를 함유하고 있기 때문에 실제 사용된 용매의 비율은 CD_3OD 와 D_2O 의 비율이 1 : 1.12을 사용하였다. 또한 각 시료에 대해 3-(트리메틸실릴)-1-프로판술포산 나트륨염(DSS 나트륨염)를 내부 표준(internal standard)물질로 사용하였으며 용매 대비 1 wt.%의 농도를 사용하였다. 또한 높은 염기 농도 조건 하에서는 해당 이미다졸류계 염의 용해도가 낮아져 석출되는 문제를 야기하므로 이미다졸류계의 농도는 0.03 M으로 하였다.

[0131] 또한, 여러 논문을 바탕으로 가장 안정하다고 판단된 이미다졸류계 전도기인 비교예 1(IM^+-1)은 C2 위치에 입체 효과가 있는 2,6-디메틸페닐기, C4/C5 위치에 탈수소화 반응을 막는 메틸기, N1/N3 위치에 전자 주개 효과가 있는 부틸기가 도입되었기 때문에 OH^- 이온에 의한 분해 반응이 억제되어 알칼리 안정도가 매우 높은 것으로 알려져 있다. 이를 바탕으로 C2 위치에 메톡시(methoxy)기를 도입하여 추가적인 전자 주개 효과로 알칼리 안정성을 더욱 높이하고자 하였다. 또한, C4/C5 위치에 알킬기를 도입할 경우 hyperconjugation 효과에 의하여 페닐기와 같은 공명 구조를 가진 치환기보다 알칼리 안정성이 보다 높을 것이라 판단하여 에틸기를 도입하여 이에 따른 hyperconjugation 효과를 증가시켜 알칼리 안정성을 더욱 높이하고자 하였다.

[0132] 보다 구체적으로, ^1H NMR분광법을 통하여 이미다졸류계의 C2위치에 메톡시기의 개수에 따른 전자적 환경을 조절하여 전자 주개(electron-donor)로 알려진 메톡시 효과에 의한 이미다졸류계 전도기(IM^+-2 , IM^+-3 , IM^+-5)의 알칼리 안정성 차이를 비교하고(도 8(A)), 이를 바탕으로 C4/C5 위치에 알킬기의 길이에 따른 전자적 환경을 조절한

이미다졸륨계 전도기(IM⁺-1, IM⁺-2 및 IM⁺-4, IM⁺-5)의 알칼리 안정성 차이를 비교하고자 하였다(도 8(B)). 또한, ¹H NMR분광법을 통하여 대조군인 C4-IM⁺, C6-QA⁺, C6-MO⁺ 및 C6-PI⁺와 본 발명에서 개발한 이미다졸륨계 전도기의 알칼리 안정성을 비교하였다. 이미다졸륨 계열의 전도기는 앞서 설명하였듯이 여러 분해 메커니즘을 통해 다양한 경로로 분해될 수 있기 때문에 각 전도기에 대한 분해 메커니즘을 규명하는 것은 해당 연구의 범위가 아니며, 다만 ¹H NMR 분광법을 통해 시간에 따른 내부 표준 물질 대비 전도기의 남아있는 정도를 정량적으로 확인함으로써 각 전도기의 알칼리 안정성을 관찰하였다.

[0133] (1) C2 위치의 전자 주개 효과에 따른 이미다졸륨계 전도기 안정성 비교

[0134] 내부 표준(internal standard) 시약의 silyl methylene의 proton peak(0.59 ppm) 적분비를 1로 고정하고 이미다졸륨 C2 위치의 methyl proton peak의 상대적인 적분비(relative integral ratio)를 21 일 동안 추적하였으며, 하기 표 1에 비교예 1 및 실시예 1 내지 4의 알칼리 안정성 실험에서 시간 경과에 따른 내부 표준 물질에 대한 잔류 이미다졸륨 전도기(IM⁺)의 비율을 나타내었다.

[0135] 그 결과, IM⁺-2의 경우 benzylic proton peak(2.19 ppm)의 경우 H/D 교환으로 인해 3일(3d) 이후 benzylic proton peak가 사라진 것을 볼 수 있었으며, 이는 전도기의 분해와는 무관하다. 따라서 이러한 H/D 교환현상을 배제하고 보았을 때, IM⁺-2, IM⁺-3, IM⁺-5순으로 시간에 따른 남아있는 이미다졸륨의 methyl peak가 줄어들었다. 즉, 메톡시기의 개수가 많아질수록 분해한 정도가 큰 것을 관찰하였다. 특히, C2 위치에 메톡시기가 3 개 달린 2,4,6-트리메톡시페닐기가 있는 IM⁺-5가 가장 알칼리 환경에 취약하여 21일 이후 완전히 분해된 것을 확인하였다. 반면, IM⁺-2은 21일 이후에도 약 95 % 정도가 유지되는 것을 통해 가혹한 알칼리 조건에서도 뛰어난 화학적 안정성을 가지는 것을 확인하였다(도 10, 11 및 13 참조)

[0136] 이러한 결과는 메톡시기가 전자 주개(electron-donating group)로서 해당 이미다졸륨의 안정도를 높인다고 알려진 여러 문헌 결과들과 상반된 결과로써, 메톡시 작용기가 전자 주개 효과로 작용하지 않고, 오히려 알칼리 안정성을 낮추는 결과를 초래하였음을 확인하였다.

표 1

Remaind (%)	0 d	3 d	6 d	12 d	21 d
IM ⁺ -1	99.9	99.0	97.1	97.1	97.1
IM ⁺ -2	99.9	97.1	96.3	93.4	94.8
IM ⁺ -3	99.9	64.2	35.1	15.9	7.9
IM ⁺ -4	99.9	74.5	56.1	36.7	16.3
IM ⁺ -5	99.9	55.2	24.1	10.3	0

[0138] (2) C4/C5 위치의 알킬 길이에 따른 이미다졸륨계 전도기 안정성 비교

[0139] 내부 표준 시약의 silylmethylene proton peak(0.59 ppm) 적분비를 1로 고정하고 이미다졸륨 N1/N3 위치의 N-CH₂-proton peak의 상대적인 적분비를 21일 동안 추적하였다. 그 결과 IM⁺-1과 IM⁺-2의 경우 앞서 설명하였듯이 benzylic proton peak(2.19 ppm)가 H/D 교환으로 인해 3일 이후 완전히 사라졌고 추가적으로 IM⁺-1의 경우에 C4/C5 위치의 methyl proton peak 또한 H/D 교환으로 인해 3일 이후 사라진 현상을 보였다. 따라서 이러한 H/D 교환현상을 배제하고 보았을 때, 시간에 따라 IM⁺-1보다 IM⁺-2의 남아있는 peak 정도가 더 작은 것을 관찰하였다. 즉, C4/C5위치에 ethyl기를 갖는 IM⁺-2는 21일 후에 약 95% 정도 남았으며, methyl기를 갖는 IM⁺-1의 경우 같은 시간 후에 약 97% 가 남았다. 따라서 ethyl보다 methyl일 때 전도기의 알칼리 안정성이 다소 높았으나 그 차이가 약 2% 내외로 미미하였다. 이에 따라 알킬기의 길이에 따른 IM⁺ 전도기의 알칼리 안정도에 미치는 영향을 명확하게 비교하기 위해 C2 위치에 2,4,6-트리메톡시페닐기를 고정하였고 C4/C5위치에 methyl기를 갖

는 IM^{+} -4와 ethyl기를 갖는 IM^{+} -5으로 비교하였다. 내부 표준 시약의 silylmethylene proton peak(0.59 ppm) 적분비를 1로 고정하고 이미다졸륨 C2 위치의 methyl proton peak의 상대적인 적분비를 21일 동안 추적하였다. 그 결과, IM^{+} -5보다 IM^{+} -4의 알칼리 안정성이 큰 것을 확인하였으며 그 차이가 약 16% 정도로 C2에 2,6-디메틸페닐기가 도입되었을 때보다 보다 큰 차이를 나타내었다(도 9, 10, 12 및 13 참조).

[0140] 이러한 결과들을 통해서 C4/C5위치에 ethyl보다 methyl인 경우에 알칼리 안정성이 더 뛰어난 것을 확인하였다.

[0141] (3) 기본 전도기들에 대한 알칼리 안정성 시험

[0142] 본 발명에 따른 실시예 1 내지 4 전도기의 알칼리 안정성을 비교하기 위하여 대조군으로 비교예 2($C4-IM^{+}$), 비교예 3($C6-QA^{+}$), 비교예 4($C6-MO^{+}$) 및 비교예 5($C6-PI^{+}$) 전도기의 알칼리 안정도 실험을 상기 실시예들과 같은 조건에서 진행하였으며 마찬가지로 1H NMR 분광법을 통해 확인하였다. 하기 표 2에 비교예 2 내지 5의 알칼리 안정성 실험에서 시간 경과에 따른 내부 표준 물질에 대한 잔류 전도기의 비율을 나타내었다.

[0143] 시간에 따른 1H NMR 스펙트럼을 측정한 결과, C2위치에 methyl, N1/N3 위치에 butyl기, C4/C5 위치에 hydrogen인 $C4-IM^{+}$ 전도기의 경우 3일 이후에 단지 7.3% 정도만이 남아있으며 6일 이후에는 완전히 분해되는 등 본 발명에 따른 치환기를 갖는 이미다졸륨계 전도기들에 비해 현저히 낮은 알칼리 안정도를 나타내었다. 한편, $C6-MO^{+}$ 의 경우 3일 이후 전도기가 완전히 분해되었으며, $C6-QA^{+}$ 와 $C6-PI^{+}$ 의 경우 $C4-IM^{+}$ 및 $C6-MO^{+}$ 에 비해서는 다소 안정하였으나 12일 이후 완전히 분해된 것을 확인하였다. $C4-IM^{+}$ 를 제외한 대조군의 전도기들의 경우 각 전도기의 기준 피크가 실험 조건 하에서 분해 반응으로 생긴 부생성물의 피크와 겹침으로 인하여 합성된 이미다졸륨 계열의 전도기에 대한 연구에서와 같이 시간에 따른 수치가 불가하였으며 단지 각 전도기의 기준 피크가 완전히 사라진 것으로 완전히 분해된 것만을 확인할 수 있었다(도 14 내지 17 참조).

표 2

	0 d	1 d	3 d	6 d	12 d
$C4-IM^{+}$	99.9	34.5	7.3	0	
$C6-QA^{+}$	99.9	-	-	-	0
$C6-MO^{+}$	99.9	-	0		
$C6-PI^{+}$	99.9	-	-	-	0

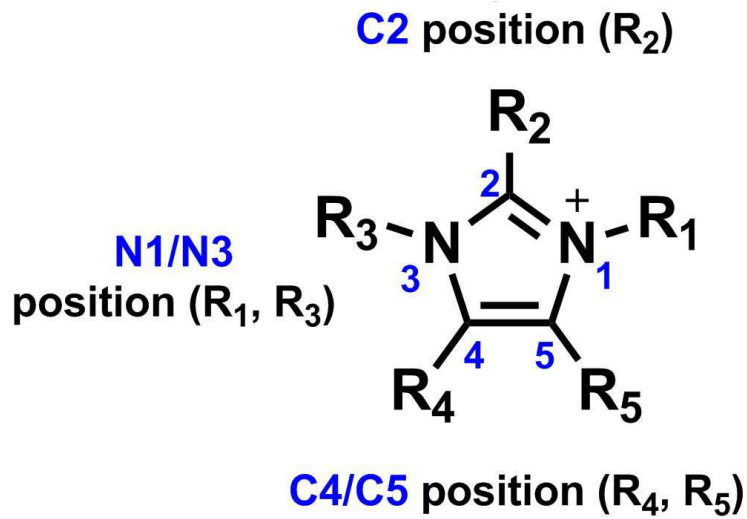
[0145] 위 실험 결과에서 확인된 바와 같이 기본 전도기 중 가장 안정한 $C6-QA^{+}$ 와 $C6-PI^{+}$ 의 경우에도 12일 이후 각 전도기의 기준 피크가 완전히 사라져 남아 있는 정도가 0%로써 완전히 분해된 것을 확인하였다. 반면 문헌에서 보고된 비교예 1(IM^{+} -1)과 본 발명에 따른 IM^{+} -2, IM^{+} -3, IM^{+} -4 및 IM^{+} -5전도기들은 같은 시간(12일) 이후에도 모두 약 10% 이상 각 전도기의 기준 피크가 남아있었다. 이를 통해 본 발명에 따른 치환기를 갖는 이미다졸륨계 전도기(IM^{+} -2~ IM^{+} -5) 및 비교예 1의 종래 전도기(IM^{+} -1)는 비교예의 기본 전도기($C4-IM^{+}$, $C6-QA^{+}$, $C6-MO^{+}$ 및 $C6-PI^{+}$)보다 월등히 우수한 알칼리 안정성을 갖는 것을 확인할 수 있었다(도 18).

[0146] 이미다졸의 C2, C4 및 C5 위치에 다양한 치환기를 갖는 이미다졸륨계 전도기를 합성하여 가혹한 알칼리 환경(90℃, 8 M NaOD 용액)에서도 우수한 화학적 안정성을 갖는 전도기를 개발하였다. 이후 개발된 이미다졸륨계 전도기를 기본 전도기로서 이미다졸륨, 암모늄, 모폴리늄 및 피페리디늄 전도기들과 비교하였을 때 개발된 전도기의 화학적 안정성이 월등히 향상되었다. 특히, 합성한 이미다졸륨계 전도기 중 이미 알려진 전도기인 비교예 1의 IM^{+} -1과 새롭게 개발된 실시예 1의 IM^{+} -2의 경우 21 일 이후에도 OH^{-} 이온에 의한 분해가 약 5% 이내로 매우 높은 알칼리 안정성을 갖는 것을 확인하였다.

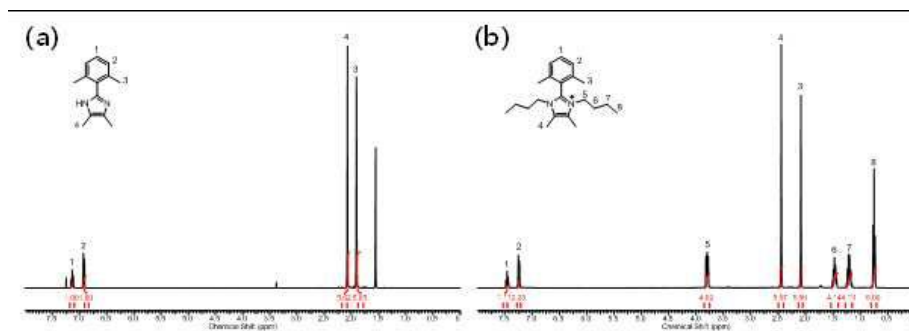
[0147] 그러므로 본 발명에 따르면, 이미다졸류계의 구조에서 C2, C4 및 C5 위치에 치환기에 따른 전자적 환경을 조절하여, 가혹한 알칼리 환경에서도 알칼리 안정성이 우수한 이미다졸류계 전도기를 개발하고, 이를 이용하여 장기 수명을 갖는 음이온 교환막 기반의 알칼리 연료전지로 응용할 수 있다.

도면

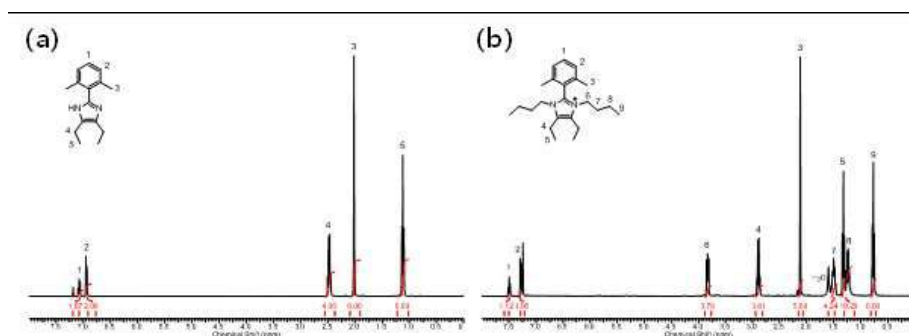
도면1



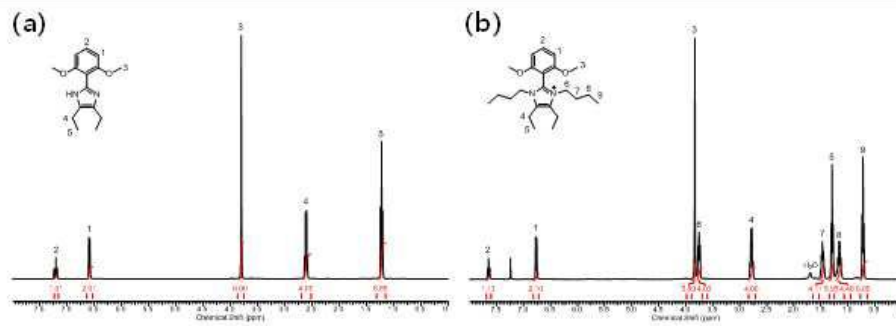
도면2



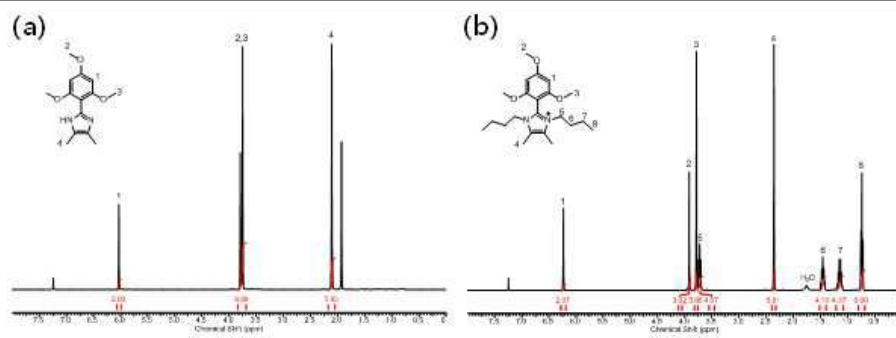
도면3



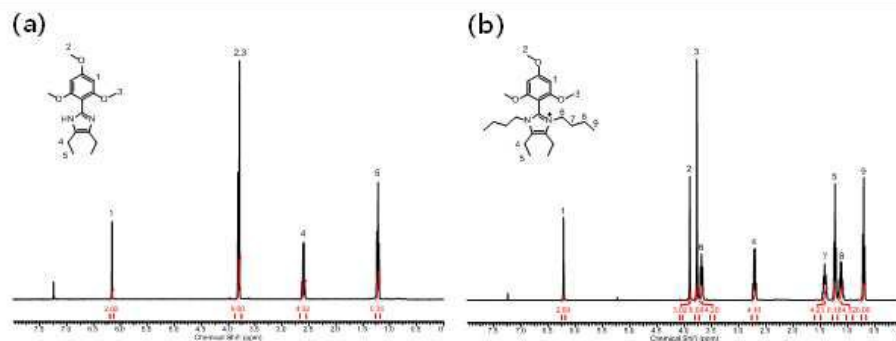
도면4



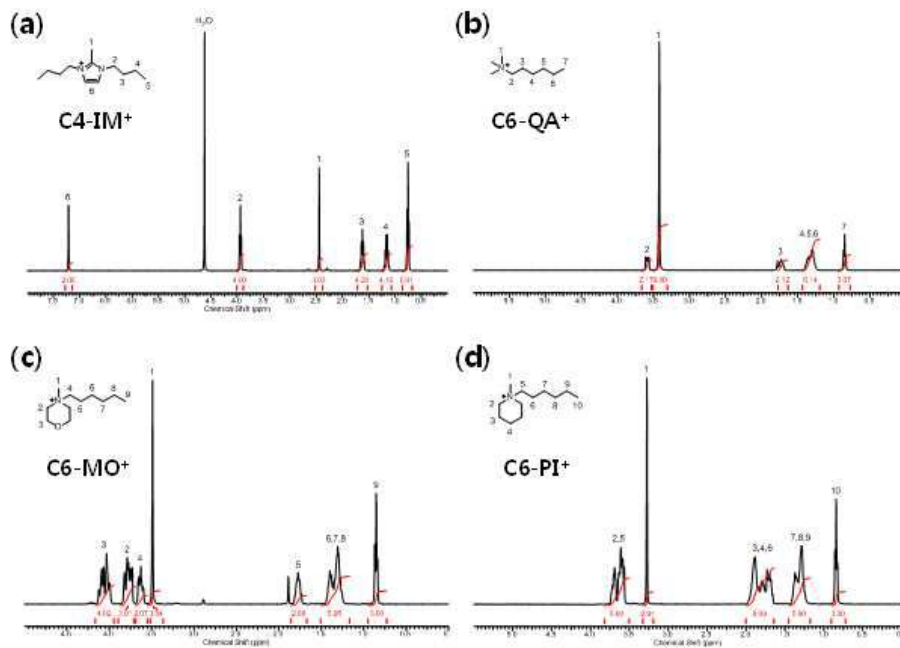
도면5



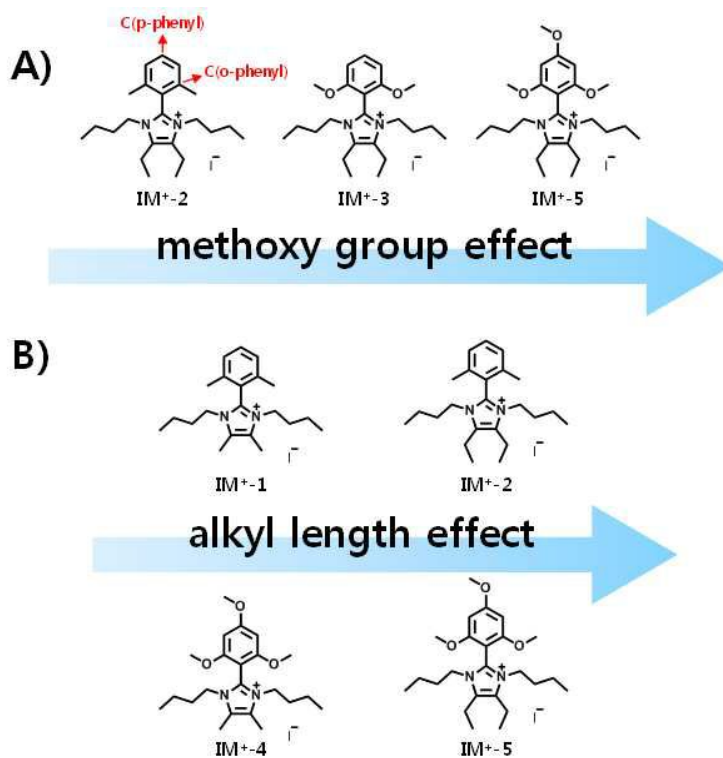
도면6



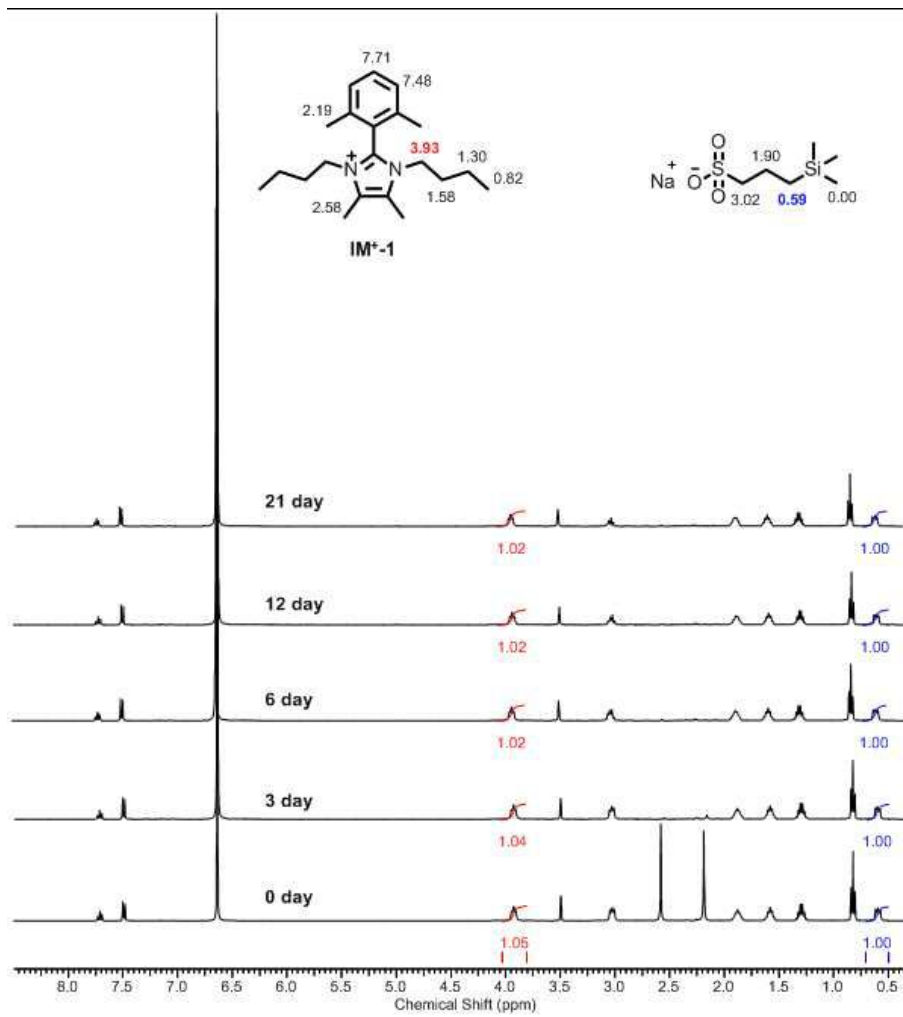
도면7



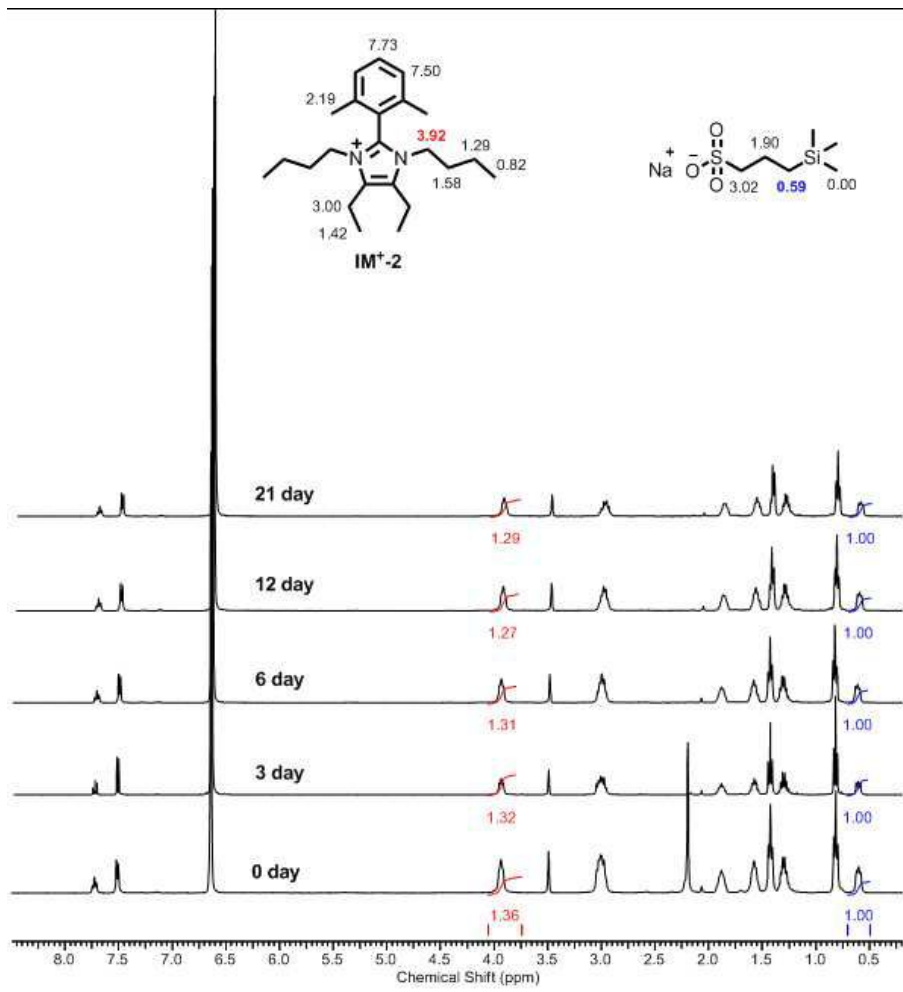
도면8



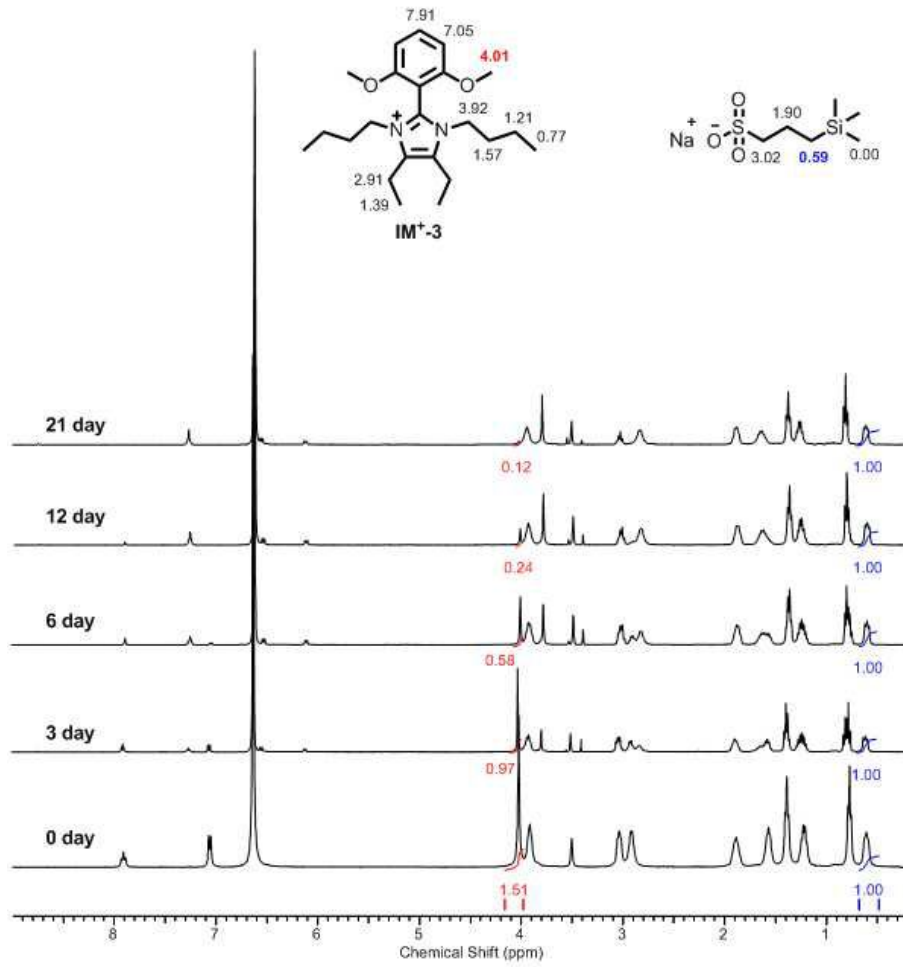
도면9



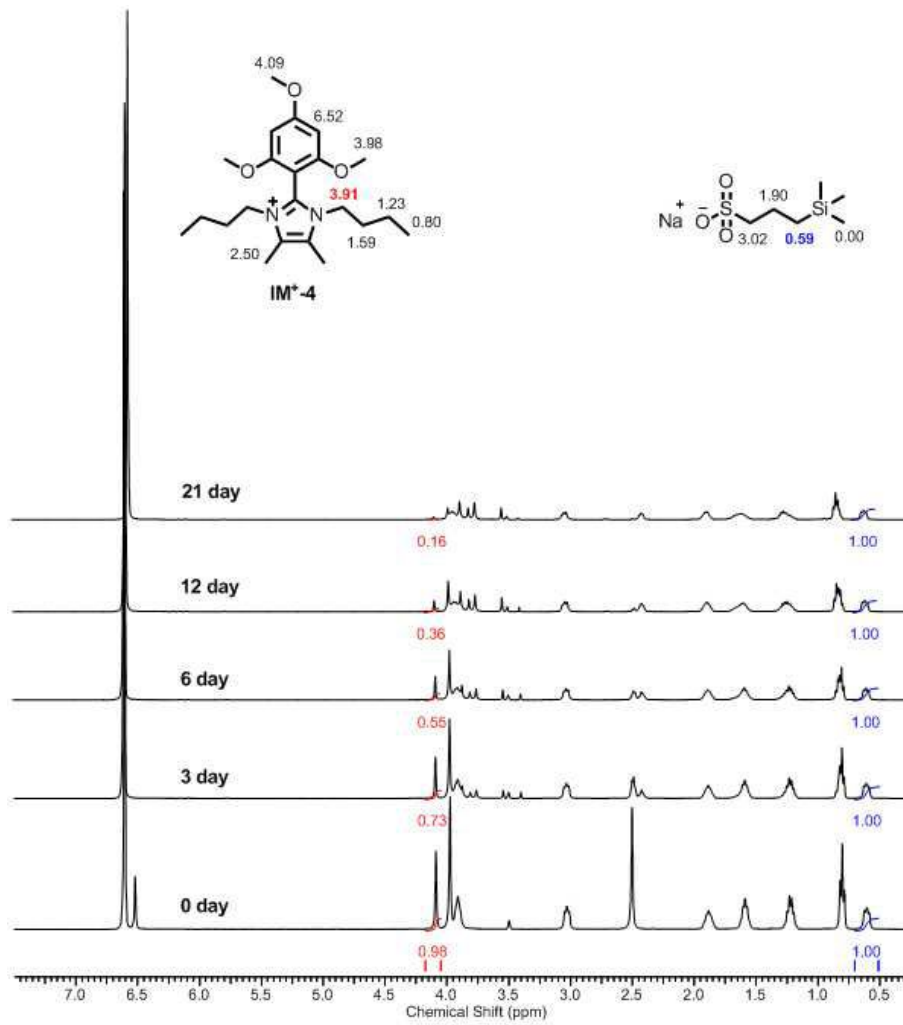
도면10



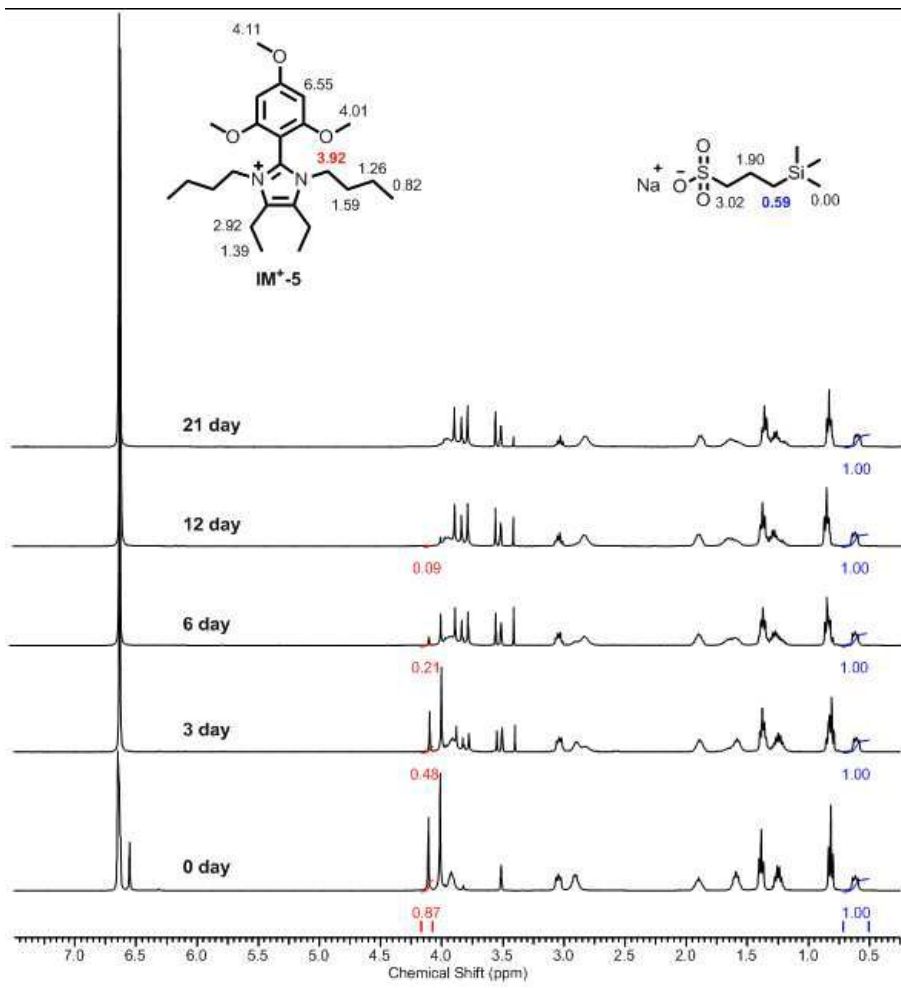
도면11



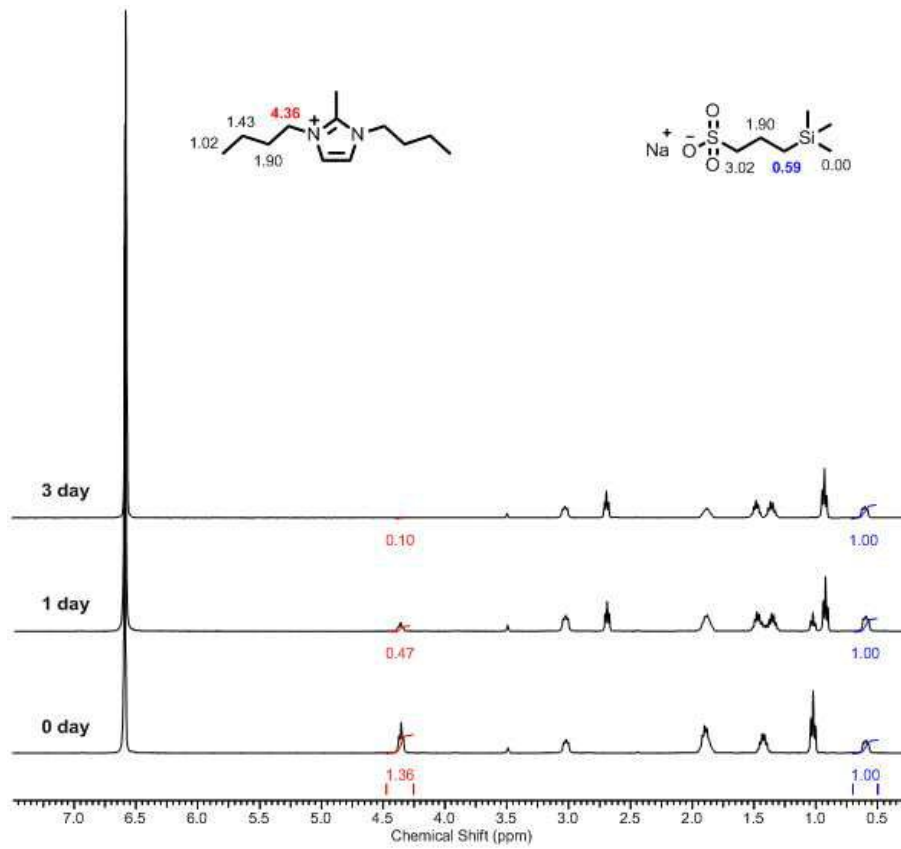
도면12



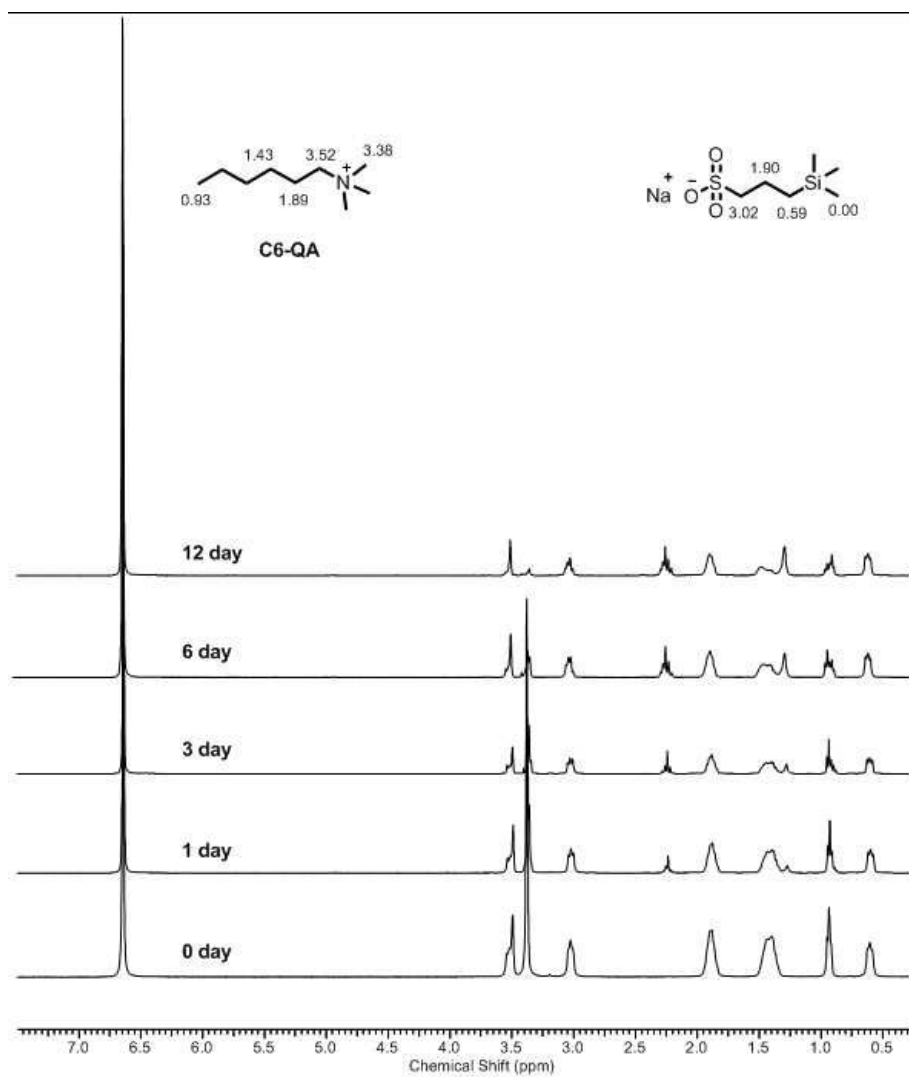
도면13



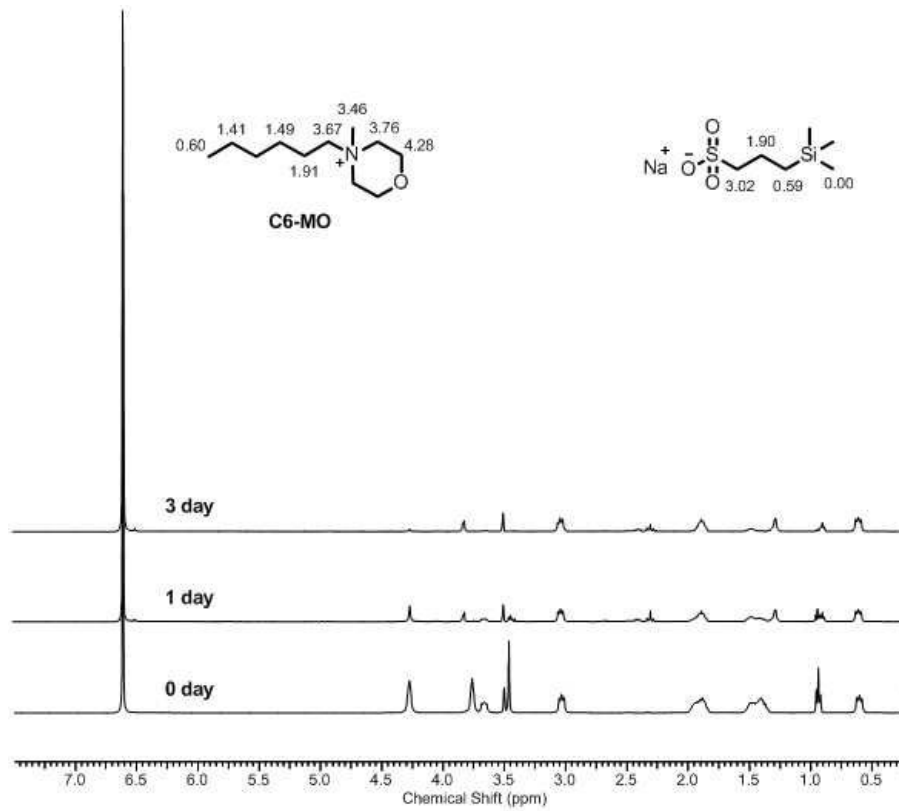
도면14



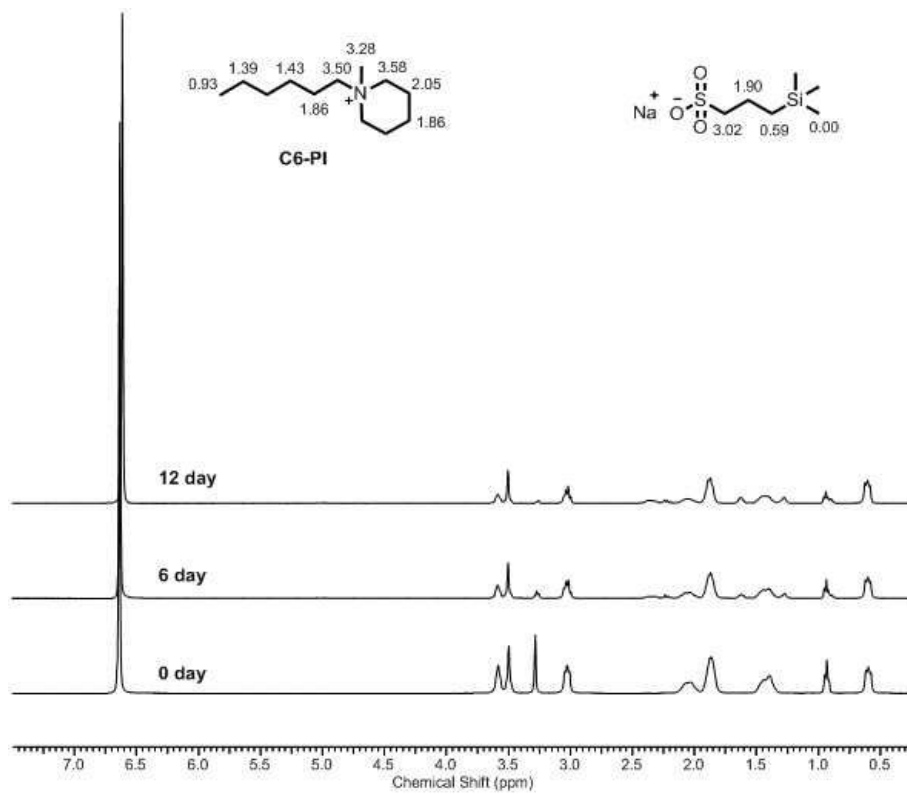
도면15



도면16



도면17



도면18

