(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0065691
(43) 공개일자 2013년06월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
H01B 1/12 (2006.01) *H01L 31/042* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7004672
(22) 출원일자(국제) 2010년12월13일
심사청구일자 2013년02월25일
(85) 번역문제출일자 2013년02월25일
(86) 국제출원번호 PCT/KR2010/008887
(87) 국제공개번호 WO 2012/011642
국제공개일자 2012년01월26일
(30) 우선권주장
1020100071693 2010년07월23일 대한민국(KR)

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울 성북구 안암동5가 1
(72) 발명자
김환규
대전광역시 중구 태평2동 삼부아파트 403-64
주명종
충청북도 청주시 상당구 서운동 3-56 아트빌 103호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 12 항

(54) 발명의 명칭 **염료감응 태양전지용 준고체 고분자 전해질, 그에 포함되는 정공수송물질, 및 그 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지**

(57) 요 약

본 발명은, 정공수송물질(HTM), 고체전해질용 고분자 및 액체전해질을 포함하는 준고체 고분자 전해질을 제공하며, 상기 준고체 고분자 전해질에 포함되는 신규한 정공수송물질을 제공한다. 또한, 본 발명은 상기 준고체 고분자 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

(72) 발명자

송복주

충청남도 연기군 조치원읍 서창리 296-2 서초빌딩 302호

최인택

전라남도 목포시 옥암동 부영아파트 204동 311호

강민수

충청남도 연기군 조치원읍 서창리 208

서강득

대전광역시 대덕구 송촌동 서오아파트 104동 706호

송해민

충청남도 연기군 조치원읍 명리 72-4

특허청구의 범위

청구항 1

정공수송물질(HTM), 고체전해질용 고분자 및 액체전해질을 포함하는 준고체 고분자 전해질.

청구항 2

청구항1에 있어서, 상기 정공수송물질(HTM)은 고체전해질용 고분자 100중량부를 기준으로, 5~30 중량부로 포함되며, 상기 고체전해질용 고분자는 액체전해질 100중량부를 기준으로, 5~60 중량부로 포함되는 것을 특징으로 하는 준고체 고분자 전해질.

청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 고체전해질용 고분자는 PEO(polyethylene oxide), PPO(poly-p-phenylene oxide), PVdF(polyvinylidene fluoride), PVC(polyvinyl chloride), PMMA(poly(methyl methacrylate)), PAN(poly(acrylonitrile)), 폴리포스파젠(polyphosphazene), 폴리실록산, 폴리비닐아이딘플루오라이드-코-헥사플루로프로필렌(PVdF-HFP) 및 폴리(에피클로로히드린-co-에틸렌옥사이드 (poly(ephichlorohydrin-co-ethylene oxide))로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 것임을 특징으로 하는 준고체 고분자 전해질.

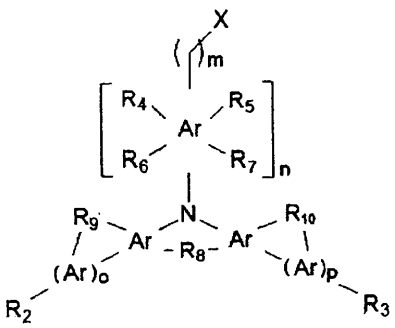
청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 액체전해질은 아세토니트릴, LiI, I_2, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움요오다이드(DMPII) 및 4-tert-부틸피리딘(tBP)을 포함하는 것을 특징으로 하는 준고체 고분자 전해질.

청구항 5

청구항1에 있어서, 상기 정공수송물질은 하기 화학식1로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 준고체 고분자 전해질:

[화학식1]



상기 식에서

X는 C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬; 또는 -O-R1이고, 여기서 R1의 정의는 상기 X와 동일하며;

R2, R3, R4, R5, R6 및 R7은 각각 독립적으로 수소; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬; C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되

는 치환기로 치환 또는 비치환된 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

R8은 결합 또는 부존재이며,

R9 및 R10은 하나 또는 두개의 C1~C5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 메틸렌기이거나 부존재이며;

Ar은 C5~C20의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

m은 0~5의 정수이고;

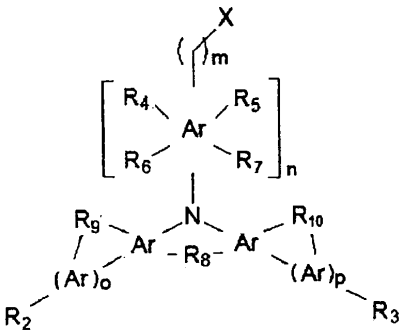
n, o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1이며;

단, 상기 Ar이 방향족 헤테로환인 경우, R4, R5, R6 및 R7 중 하나 이상은 부존재하는 것일 수 있다.

청구항 6

하기 화학식1로 표시되는 화합물:

[화학식1]



상기 식에서

X는 C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬; 또는 -O-R1이고, 여기서 R1의 정의는 상기 X와 동일하며;

R2, R3, R4, R5, R6 및 R7은 각각 독립적으로 수소; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬; C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

R8은 결합 또는 부존재이며,

R9 및 R10은 하나 또는 두개의 C1~C5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 메틸렌기이거나 부존재이며;

Ar은 C5~C20의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

m은 0~5의 정수이고;

n, o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1이며;

단, 상기 Ar이 방향족 헤테로환인 경우, R4, R5, R6 및 R7 중 하나 이상은 부존재하는 것일 수 있다.

청구항 7

청구항 6에 있어서, 상기 화학식1의 각각의 치환기에 포함된 C1~C15의 알킬기는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 헵틸 또는 옥틸기이며; C1~C15의 알콕시기는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시 또는 헵톡시기이며;

C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴기, 및 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기에 포함되는 아릴기 또는 헤테로 아릴기는 페닐, 나프틸, 티오페닐, 안트라실, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 또는 에닷(EDOT,3,4-ethylenedioxythiophene)이며;

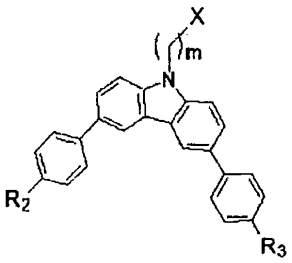
Ar은 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 또는 에닷(EDOT)이며;

각각의 치환기에 포함된 알킬기는 측쇄 또는 분지쇄인 것을 특징으로 하는 화합물.

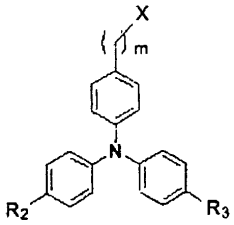
청구항 8

청구항6에 있어서, 상기 화학식1로 표시되는 화합물이 하기 화학식2 내지 화학식9로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물:

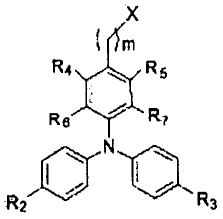
[화학식2]



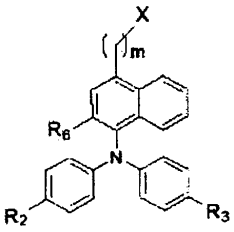
[화학식3]



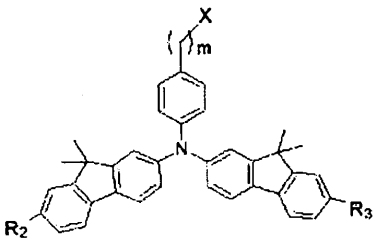
[화학식4]



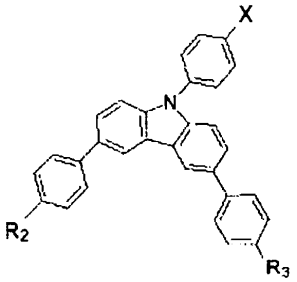
[화학식5]



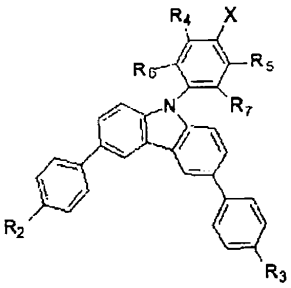
[화학식6]



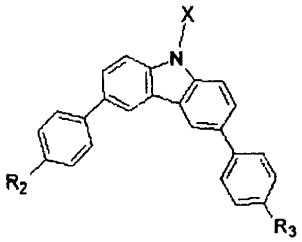
[화학식7]



[화학식8]



[화학식 9]



상기 화학식2 내지 화학식9에 있어서, X, R2, R3, R4, R5, R6, R7 및 m의 정의는 화학식1에서 정의된 바와 같다.

청구항 9

청구항8에 있어서, 상기 화학식2 내지 화학식9로 표시되는 화합물이

9-(2-부톡시에틸)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸,

4-[N,N-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노]-1-부톡시메틸벤젠,

4-[N,N-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노]-3,5-디메틸-1-부톡시메틸벤젠,

4-(2-부톡시에틸)-N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-아민,

4-(2-부톡시에틸)-N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-아민,

N-(4-(2-부톡시에틸)페닐)-7-(2-에틸헥실옥시)-N-(7-(2-에틸헥실옥시)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9,9-디

메틸-9H-플루오렌-2-아민,

9-(4-부톡시페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸,

9-(4-부톡시-3,5-디메틸페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸, 및

9-4-헥실-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸인 것을 특징으로 하는 화합물.

청구항 10

청구항6의 화학식1로 표시되는 화합물을 포함하는 정공수송물질.

청구항 11

청구항1의 준고체 고분자 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 12

청구항11에 있어서, 상기 염료감응 태양전지는

전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극;

상기 제1전극의 어느 일면에 형성된 광흡수층;

상기 광흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극; 및

상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하는 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 염료감응 태양전지용 준고체 고분자 전해질, 그에 포함되는 정공수송물질, 및 상기 준고체 고분자 전해질을 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 태양전지는 무한 청정 에너지인 태양을 이용하므로 환경친화적인 차세대 대체 에너지로 각광받고 있다. 태양전지는 태양광을 전류(전압)로 직접 변환할 수 있는 소자로서, 반도체의 p-n 접합(junction)을 이용한 무기태양전지와 유기소재를 중심으로 제작된 유기태양전지로 나눌 수 있다. 이 중에서 유기태양전지는 저가이고 환경친화적이고 실내 응용이 가능할 뿐만 아니라, 파워 윈도우를 실현시킬 수 있도록 투명하면서 얇고 가벼운 특성을 지닌다. 이러한 유기태양전지 중 가시광선을 흡수하는 염료를 넓은 밴드갭을 갖는 반도체에 흡착시키는 염료감응 과정(dye-sensitization)을 이용한 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cells, 이하 DSSCs라 함)가 이슈화되고 있다.

[0003] DSSCs는 다음과 같은 원리로 전류를 발생시킨다. 우선, 태양빛(가시광선)이 흡수되면 염료분자가 전자-홀 쌍을 생성하고, 생성된 전자가 반도체 산화물 전극의 전도띠로 주입된다. 주입된 전자는 나노입자간 계면을 통하여 투명 전도성 막으로 전달되어 전류를 발생시킨다. 이때, 염료 분자에서 생성된 홀은 산화-환원 전해질에 의해 전자를 받아 다시 환원된다.

[0004] 한편, DSSCs에 사용되는 전해질로는 액체전해질과 이온성 액체전해질이 사용되어 왔으나, 안전성, 효율성, 가공성 등의 면에서 단점이 크기 때문에 이를 극복하기 위한 다양한 연구가 진행되고 있다. 즉, 액체전해질에 유기겔화제를 첨가하여 전해질을 고형화하는 방법, 고분자를 사용하여 전해질을 고형화하는 방법, 고점도의 이온성 액체를 사용함으로써 준고상의 전해질을 제조하는 방법, 유기 HTM(hole transporting materials)을 전해질로 대체하는 방법 등이 제안되었다.

[0005] 고분자를 사용하여 전해질을 고형화 하는 방법에 사용되는 고체 고분자로는 폴리에틸렌옥사이드(PEO), 폴리프로필렌옥사이드(PPO), 폴리포스포젠, 폴리실록산 및 폴리비닐아이딘플루오라이드-코-헥사플루로프로필렌(PVDF-HFP) 등의 유도체를 들 수 있다. 이들 중 대표적인 고분자인 폴리에틸렌옥사이드는 높은 분자량을 가지므로 높은 결정성을 갖게 된다. 따라서, 상온에서 낮은 이온전도도와 확산계수를 나타내는 단점이 있다.

[0006] 준고상의 전해질은 고분자, 유기용매, 염으로 구성되는 고체 고분자 내에 유기 전해액을 스며들게 한 것이다.

준고상의 전해질에서는 고분자가 화합결합 또는 분자간 상호작용에 의한 물리적 결합에 의해 3차원적 망상구조를 형성하기 때문에 필름 내에 용매 분자를 보유, 유지할 수 있는 팽윤체의 형태를 띠게 된다. 이들은 외형상으로 고체 필름상태이지만, 분자수준에서는 고분자 내 스며든 전해액에 의한 이온전도도 값이 ~10^{-3}S/cm 이상이므로, 고체 고분자 전해질이 갖는 가공성 및 안정성과 액체전해질의 높은 이온전도 특성을 모두 갖게 된다. 하지만, 기계적 강도가 약하며 여전히 밀봉의 문제가 있으며, 롤 투 롤(role to role) 공정에 적용하기에 많은 어려움이 있다.

[0007] 또한, 트리아릴아민, 폴리티오펜, PEDOT, PANI-DBSA, OMe-TAD 등의 유기 HTM을 전해질로 대체하는 방법도 소개되고 있다. 유기 HTM은 롤 투 롤 공정이 가능하고 대면적화에 유리하며 가공성이 뛰어난 장점을 갖는 반면, 분자량이 커서 기공 채움에 대한 문제(pore filling problem)가 발생하고, 가시광선의 빛을 흡수하여 태양전지의 효율을 저하시키는 단점을 갖는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008] 본 발명은 종래기술의 상기와 같은 문제를 해결하기 위한 것으로서, 무결정형 영역의 증가, free volume의 확대 및 고분자 사슬의 이동에 의해 전기전도도가 향상될 뿐만 아니라, 홀 전달현상에 의하여 전기전도도가 더욱 향상됨으로써 높은 이온 전도도를 제공하며; TiO_2/염료/전해질 계면 및 Pt/전해질 계면에서 낮은 저항을 나타내므로 전자의 이동을 촉진시키며; 기공 채움에 대한 문제 없이 TiO_2 계면까지 침투가 가능하며; TiO_2로 구성되는 반도체층과 요오드를 포함하는 전해질의 계면에서 일어나는 전자의 재결합을 감소시키는 염료감응 태양전지용 준고체 고분자 전해질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 또한, 본 발명은 준고체 고분자 전해질에 포함되어 상기와 같은 효과를 제공하는 신규한 정공수송물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

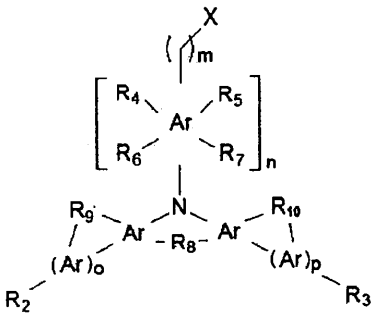
[0010] 또한, 본 발명은 상기 준고체 고분자 전해질을 포함하여 효율이 매우 우수한 염료감응 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0011] 본 발명은, 정공수송물질(HTM), 고체전해질용 고분자 및 액체전해질을 포함하는 준고체 고분자 전해질을 제공한다.

[0012] 본 발명은, 상기 화학식1로 표시되는 화합물을 제공한다:

[0013] [화학식1]

[0014] 

[0015] 상기 식에서

[0016] X는 C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬; 또는 -O-R1이고, 여기서 R1의 정의는 상기 X와 동일하며;

[0017] R2, R3, R4, R5, R6 및 R7은 각각 독립적으로 수소; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬; C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

[0018] R8은 결합 또는 부존재이며,

[0019] R9 및 R10은 하나 또는 두개의 C1~C5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 메틸렌기이거나 부존재이며;

[0020] Ar은 C5~C20의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

[0021] m은 0~5의 정수이고;

[0022] n, o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1이며;

[0023] 단, 상기 Ar이 방향족 헤테로환인 경우, R4, R5, R6 및 R7 중 하나 이상은 부존재하는 것일 수 있다.

[0024] 또한, 본 발명은 상기 화학식1로 표시되는 신규한 정공수송물질(HTM)을 제공한다.

[0025] 또한, 본 발명은 상기 준고체 고분자 전해질을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[0026] 본 발명의 준고체 고분자 전해질은 정공수송물질(HTM), 고체전해질용 고분자 및 액체전해질을 혼합하여 제조되므로, 무결정형 영역이 증가되고, free volume이 확대되며, 고분자 사슬의 이동이 가능하여 높은 전기전도도를 제공하며, 정공수송물질(HTM)에 의한 홀 전달현상에 의하여 전기전도도가 더욱 향상됨으로써 높은 이온 전도도를 제공한다. 또한, TiO_2/염료/전해질 계면 및 Pt/전해질 계면에서 낮은 저항을 갖게 하므로 전자의 이동을 촉진시키는 효과를 제공한다. 또한, 분자량이 작은 정공수송물질(HTM)을 사용하기 때문에 기공 채움에 대한 문제없이 TiO_2 계면까지 침투가 가능한 장점을 제공한다. 또한, 정공수송물질(HTM)로 인해 TiO_2로 구성되는 반도체층과 요오드를 포함하는 전해질의 계면에서 일어나는 전자의 재결합을 감소시키는 효과를 제공한다.

[0027] 또한, 본 발명은 상기와 같은 기능이 뛰어난 신규한 정공수송물질(HTM)을 제공한다.

[0028] 또한, 상기 준고체 고분자 전해질을 포함하는 본 발명의 염료감응 태양전지는 이온전도도가 높고, TiO_2/염료/전해질 계면 및 Pt/전해질 계면에서 낮은 저항을 나타내므로 매우 우수한 효율을 제공한다.

도면의 간단한 설명

[0029] 도1은 본 발명의 실시예14(전해질-E3), 비교예3(전해질-E1) 및 비교예4(전해질-E2)에서 제조된 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선을 나타낸다.

도2는 본 발명의 실시예14(전해질-E3), 비교예3(전해질-E1) 및 비교예4(전해질-E2)에서 제조된 염료감응 태양전지의 광전변환효율(IPCE)을 나타낸다.

도3은 각기 다른 농도의 정공 수송 물질(BMPC)을 포함하는 준고체 고분자 전해질(실시예 9~13 제조)을 포함하여 제조된 실시예14~18의 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선을 나타낸다.

도4는 실시예9(E3), 비교예1(E1) 및 비교예2(E2)에서 제조된 전해질의 태양전지 내에서의 전하이동 저항(charge transfer resistance)을 측정하기 위하여 1 sun(100mW/cm^2) 조건하에서 AC 임피던스를 측정한 Nyquist plot을 나타낸다.

도5는 실시예9(E3), 비교예1(E1) 및 비교예2(E2)에서 제조된 전해질의 태양전지 내에서의 내부 저항을 구하기 위하여 설정한 등가회로를 나타낸다(Rs: 직렬저항, $R1_{CT}$: Pt/전해질 계면의 전하 이동 저항, $R2_{CT}$: TiO_2/염료/전해질 계면의 전하 이동 저항).

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0030] **발명의 실시를 위한 최선의 형태**

[0031] 본 발명은 정공수송물질(HTM), 고체전해질용 고분자 및 액체전해질을 포함하는 염료감응 태양전지용 준고체 고분자 전해질에 관한 것이다.

[0032] 본 발명의 준고체 고분자 전해질에 있어서, 상기 정공수송물질(HTM)은 고체전해질용 고분자 100중량부를 기준으로, 바람직하게는 5~30 중량부로 포함될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 10~25 중량부로 포함될 수 있다. 상기 정공수송물질이 5 중량부 미만으로 포함되면, 정공수송물질의 첨가로 인한 효과를 얻기 어려우며, 30 중량부를 초과하면 준고체전해질의 자유공간 축소로 고분자안에서의 I^-/I_3^-의 이온전도도가 저하되므로, 효율이 저하된다.

[0033] 본 발명의 준고체 고분자 전해질에 있어서, 상기 고체전해질용 고분자로는, 이에 한정되는 것은 아니나, PEO(polyethylene oxide), PPO(poly-p-phenylene oxide), PVdF(polyvinylidene fluoride), PVC(polyvinyl chloride), PMMA(poly(methyl methacrylate)), PAN(poly(acrylonitrile)), 폴리포스파젠(polyphosphazene), 폴리실록산, 폴리비닐아이딘플루오라이드-코-헥사플루로프로필렌(PVdF-HFP), 폴리(에피클로로히드린-co-에틸렌옥사이드 (poly(ephichlorohydrin-co-ethylene oxide)) 등을 들 수 있다. 특히, 상기 고체전해질용 고분자는 PEO와 PPO로 구성될 수 있다.

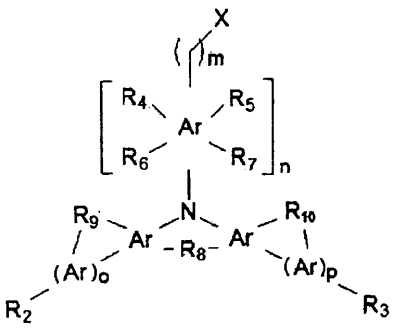
[0034] 상기 고체전해질용 고분자는 액체전해질 100중량부를 기준으로, 5~60 중량부로 포함될 수 있으며, 더욱 바람직하게는 7~20 중량부로 포함될 수 있다. 상기 고체전해질용 고분자가 5 중량부 미만으로 포함되면, 준고체 고분자 전해질을 형성하기 어려우며, 60 중량부를 초과하여 포함되면 전해질이 너무 단단해져서 전자의 이동성이 저하될 수 있다.

[0035] 본 발명의 준고체 고분자 전해질에 있어서, 상기 액체전해질은 이 분야에서 공지되어 있는 것이 제한 없이 사용될 수 있다. 일반적으로 액체전해질은, 이에 한정되는 것은 아니나, 아세토니트릴, LiI, I_2, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움요오다이드(DMPII), 4-테트라-부틸피리딘(tBP) 등을 포함한다.

[0036] 본 발명의 준고체 고분자 전해질에 있어서, 상기 정공수송물질로는 이 분야에서 공지된 것들이 제한 없이 사용될 수 있으나, 특히, 하기 화학식1로 표시되는 화합물이 바람직하게 사용될 수 있다.

[0037] 본 발명은, 하기 화학식1로 표시되는 정공수송특성을 갖는 화합물에 관한 것이다:

[0038] [화학식1]

[0039] 

[0040] 상기 식에서

[0041] X는 C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬; 또는 -O-R1이고, 여기서 R1의 정의는 상기 X와 동일하며;

[0042] R2, R3, R4, R5, R6 및 R7은 각각 독립적으로 수소; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬; C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시; C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15

의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴; 또는 C1~C15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알킬, C1~C15의 알킬로 치환 또는 비치환된 C1~C15의 알콕시, 및 C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 치환 또는 비치환된 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기이며;

[0043] R8은 결합 또는 부존재이며,

[0044] R9 및 R10은 하나 또는 두개의 C1~C5의 알킬기로 치환 또는 비치환된 메틸렌기이거나 부존재이며;

[0045] Ar은 C5~C20의 방향족환 또는 방향족 헤테로환이며, 상기 헤테로환은 O, S 및 N으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1~3개의 헤테로 원소를 포함하며;

[0046] m은 0~5의 정수이고;

[0047] n, o 및 p는 각각 독립적으로 0 또는 1이며;

[0048] 단, 상기 Ar이 방향족 헤테로환인 경우, R4, R5, R6 및 R7 중 하나 이상은 부존재하는 것일 수 있다.

[0049] 상기 화학식1에 있어서,

[0050] 각각의 치환기에 포함된 C1~C15의 알킬로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 헵틸 또는 옥틸기 등이 바람직하고, C1~C15의 알콕시로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시 또는 헵톡시기 등이 바람직하다.

[0051] 예컨대, C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알킬기로는 부톡시메틸, 부톡시에틸, 헥톡시메틸, 헵톡시메틸 등을 들 수 있으며, C1~C15의 알킬로 치환된 C1~C15의 알콕시기로는 2-에틸헵틸옥시, 3-에틸헵틸옥시, 2-메틸부틸옥시, 2-에틸펜틸옥시, 3-에틸펜틸옥시기 등을 들 수 있으며, C1~C15의 알콕시로 치환된 C1~C15의 알콕시기로는 3-메톡시펜톡시, 3-에톡시펜톡시, 3-프로톡시펜톡시, 2-메톡시헥톡시, 2-에톡시헥톡시, 2-프로톡시헥톡시기 등을 들 수 있다.

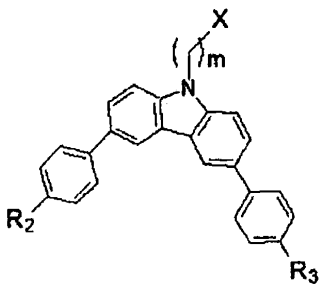
[0052] 또한, C5~C20의 아릴 또는 헤테로 아릴기, 및 C6~C22의 아릴알킬 또는 헤테로 아릴알킬기에 포함되는 아릴기 또는 헤테로 아릴기로는, 이에 한정되는 것은 아니나, 페닐, 나프틸, 티오페닐, 안트라실, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 에닷(EDOT,3,4-ethylenedioxythiophene) 등을 들 수 있다.

[0053] 상기 Ar로는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 페닐, 나프탈렌, 안트라센, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 에닷(EDOT) 등을 들 수 있다.

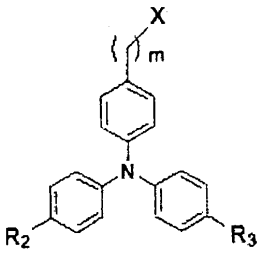
[0054] 본 발명의 치환기들에 포함된 알킬쇄는 측쇄 또는 분지쇄 형태일 수 있다.

[0055] 본 발명의 신규한 정공수송특성을 갖는 화학식1로 표시되는 화합물을의 구체예는 다음과 같다:

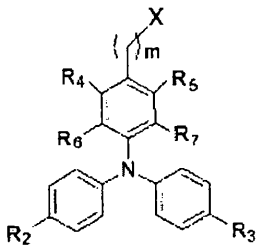
[0056] [화학식2]

[0057] 

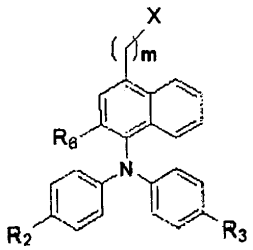
[0058] [화학식3]

[0059] 

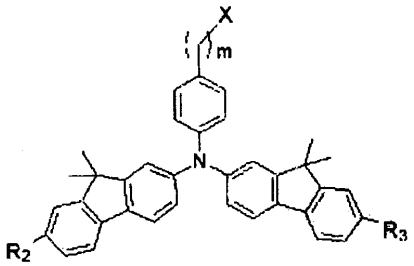
[0060] [화학식4]

[0061] 

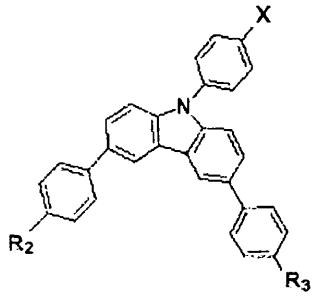
[0062] [화학식5]

[0063] 

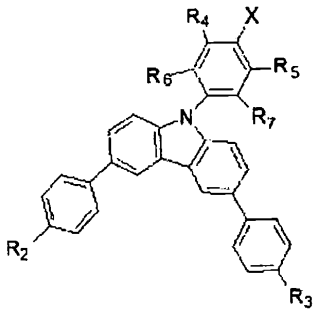
[0064] [화학식6]

[0065] 

[0066] [화학식7]

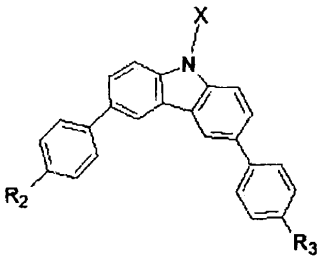
[0067] 

[0068] [화학식8]



[0069]

[0070] [화학식 9]



[0071]

[0072] 상기 화학식2 내지 화학식9에 있어서, X, R2, R3, R4, R5, R6, R7 및 m의 정의는 상기 화학식1에서 정의된 바와 같다.

[0073] 상기 화학식2 내지 9의 정공수송물질의 구체적인 예는 다음과 같다:

[0074] 9-(2-부톡시에틸)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸,

[0075] 4-[N,N-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노]-1-부톡시메틸벤젠,

[0076] 4-[N,N-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노]-3,5-디메틸-1-부톡시메틸벤젠,

[0077] 4-(2-부톡시에틸)-N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-아민,

[0078] 4-(2-부톡시에틸)-N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-아민,

[0079] N-(4-(2-부톡시에틸)페닐)-7-(2-에틸헥실옥시)-N-(7-(2-에틸헥실옥시)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민,

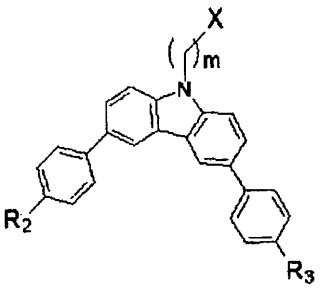
[0080] 9-(4-부톡시페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸,

[0081] 9-(4-부톡시-3,5-디메틸페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸.

[0082] 9-4-헥실-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸

[0083] 이하에서, 상기 화학식1 내지 9로 표시된 화합물의 정공수송특성과 제조방법에 관하여 설명한다.

[0084] **[화학식2]**

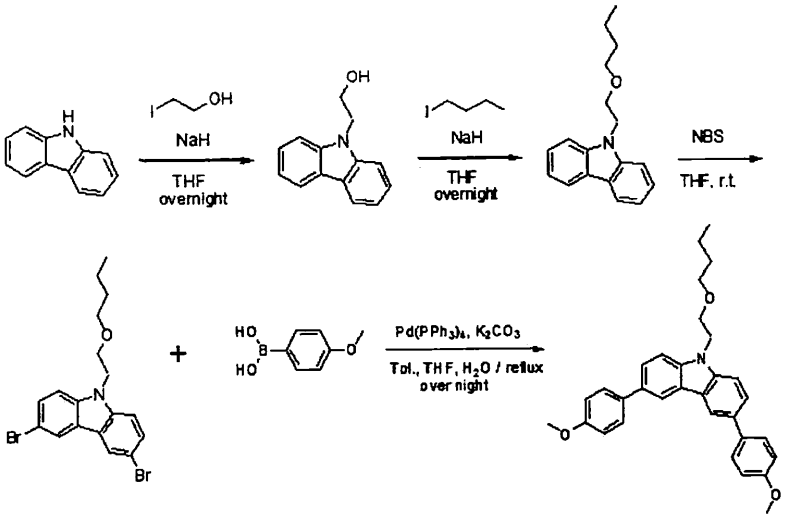


[0085]

[0086] 상기 화학식2의 화합물은 카바졸을 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

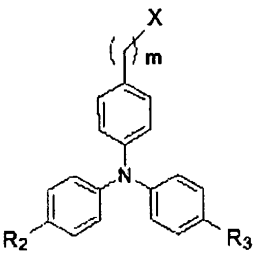
[0087] 상기 화학식2에 포함되는 화합물 중 9-(2-부톡시에틸)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸(BMPC)은 하기의 반응식1에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 하기 실시예1에서 설명된다.

[0088] **[반응식1]**



[0089]

[0090] **[화학식3]**

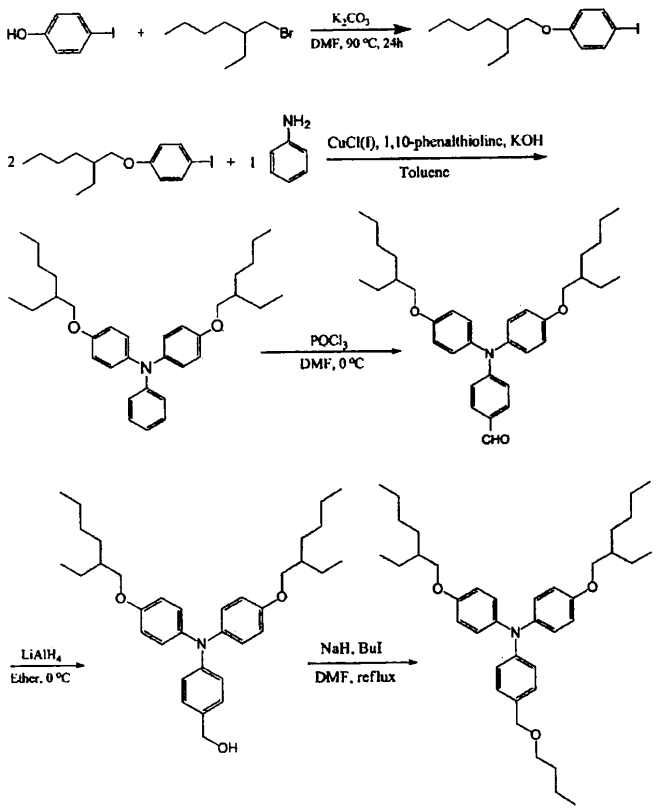


[0091]

[0092] 상기 화학식3의 화합물은 트리페닐아민 구조를 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

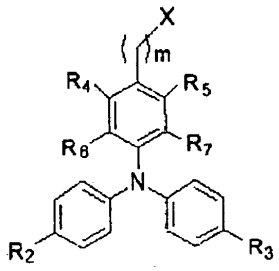
[0093] 상기 화학식3의 화합물 중 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노-1-부톡시메틸벤젠은 하기의 반응식2에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 하기 실시예2 에서 설명된다.

[0094] [반응식2]



[0095]

[0096] [화학식4]

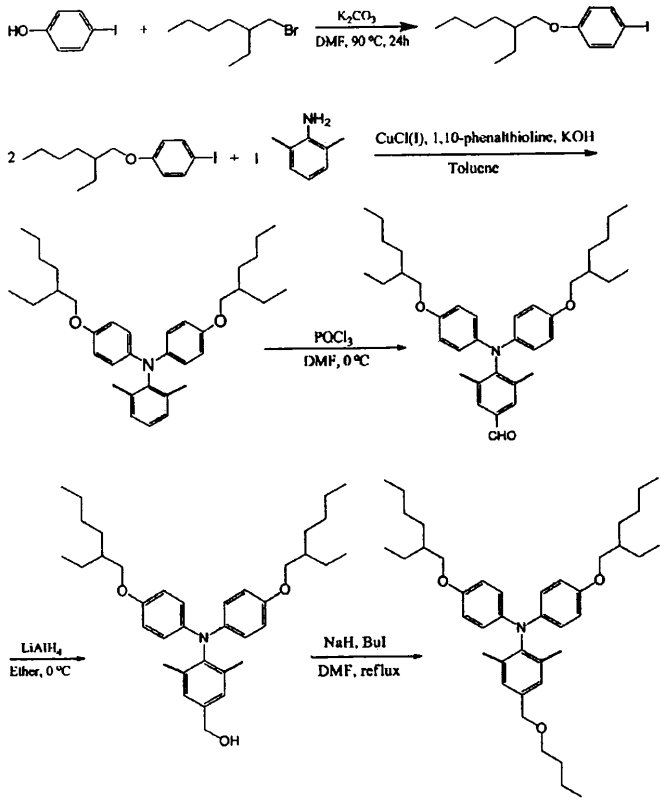


[0097]

[0098] 상기 화학식4의 화합물은 트리페닐아민 구조를 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

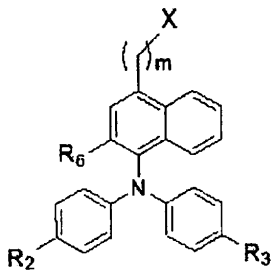
[0099] 상기 화학식4의 화합물 중 4-[N,N-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노]-3,5-디메틸-1-부톡시메틸벤젠은 하기의 반응식3에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 실시예3에서 설명된다.

[0100] [반응식 3]



[0101]

[0102] [화학식5]

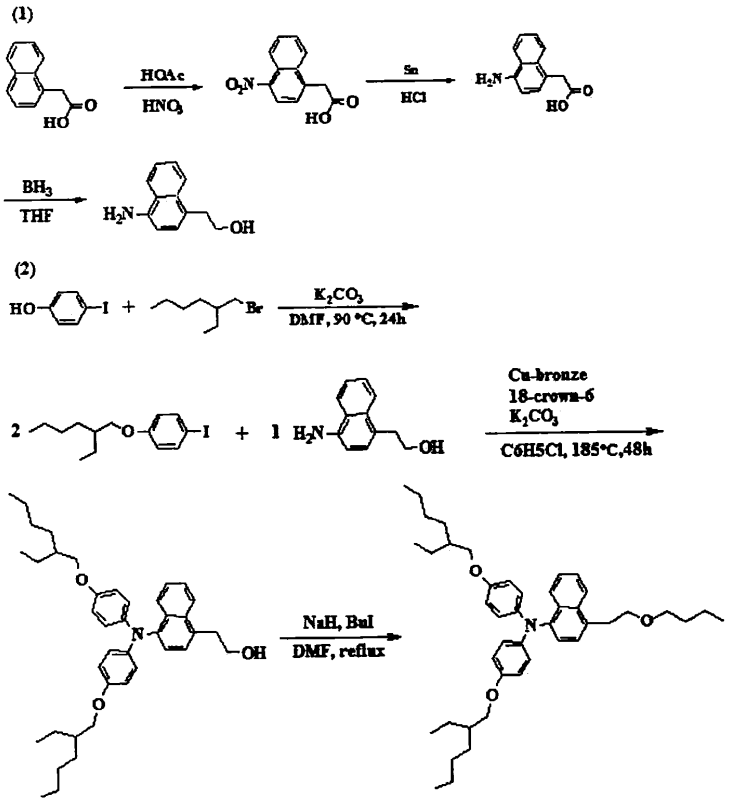


[0103]

[0104] 상기 화학식5의 화합물은 나프탈렌과 다이페닐 아민 구조를 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

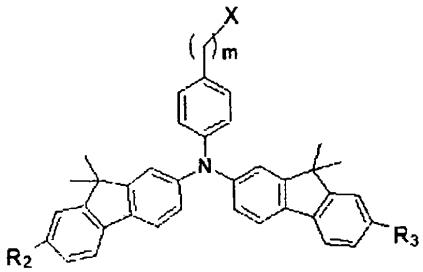
[0105] 상기 화학식5의 화합물 중 4-(2-부톡시에틸)-N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-아민은 하기의 반응식4에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 실시예4에서 설명된다.

[0106] [반응식 4]



[0107]

[0108] [화학식6]

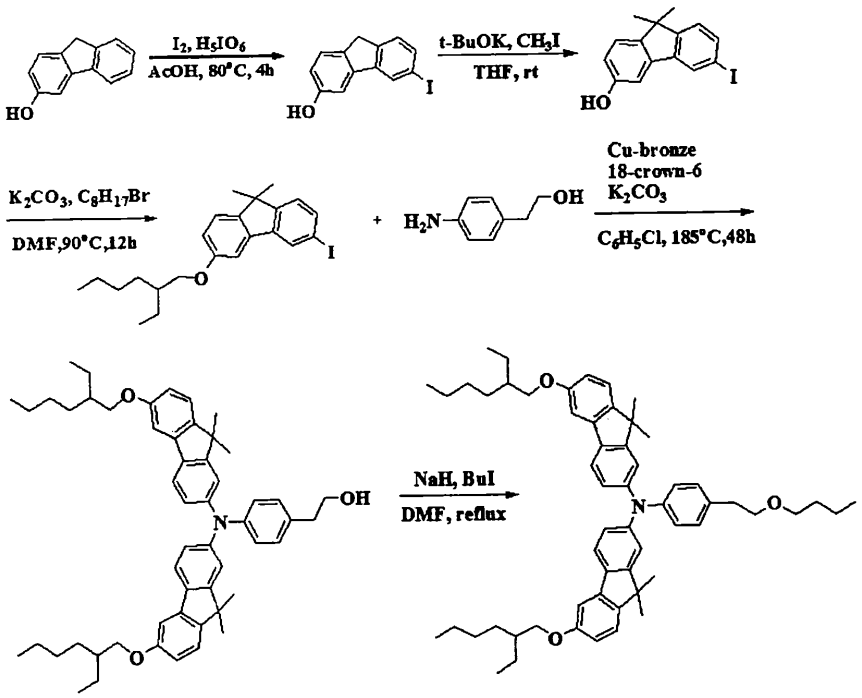


[0109]

[0110] 상기 화학식6의 화합물은 다이플루오렌과 페닐아민 구조를 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

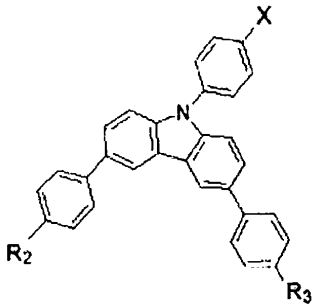
[0111] 상기 화학식6의 화합물 중 N-(4-(2-부톡시에틸)페닐)-7-(2-에틸헥실옥시)-N-(7-(2-에틸헥실옥시)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민은 하기의 반응식5에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 실시예5에서 설명된다.

[0112] [반응식 5]



[0113]

[0114] [화학식7]

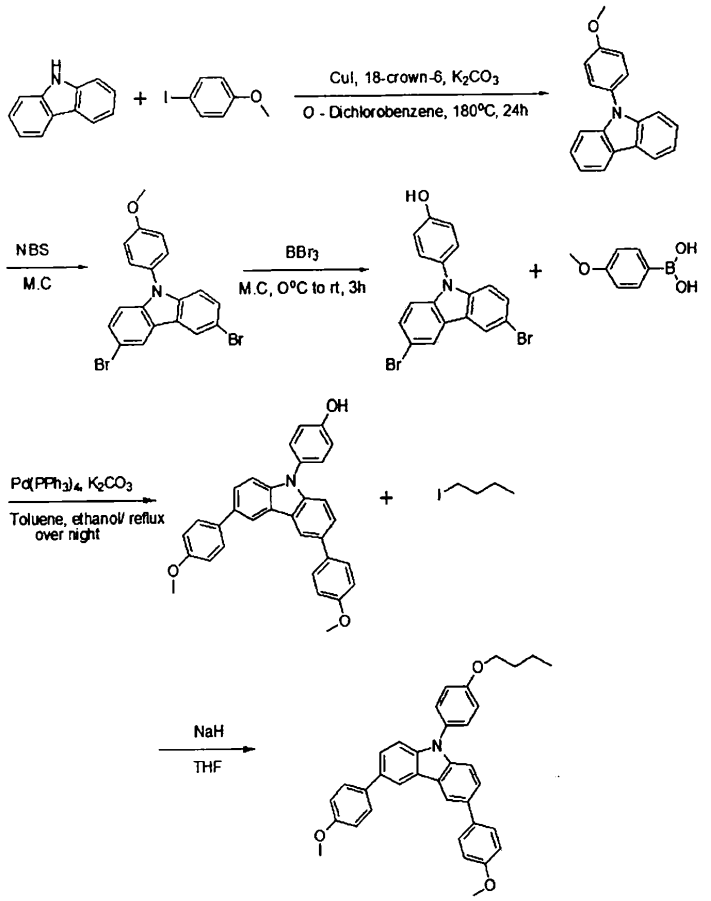


[0115]

[0116] 상기 화학식7의 화합물은 카바졸을 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

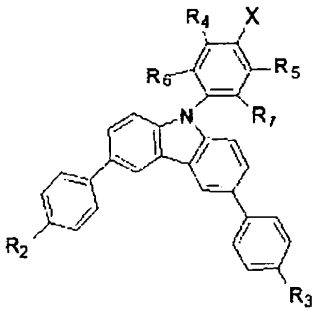
[0117] 상기 화학식7의 화합물 중 9-(4-부톡시페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸은 하기의 반응식6에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 실시예6에서 설명된다.

[0118] [반응식 6]



[0119]

[0120] [화학식8]

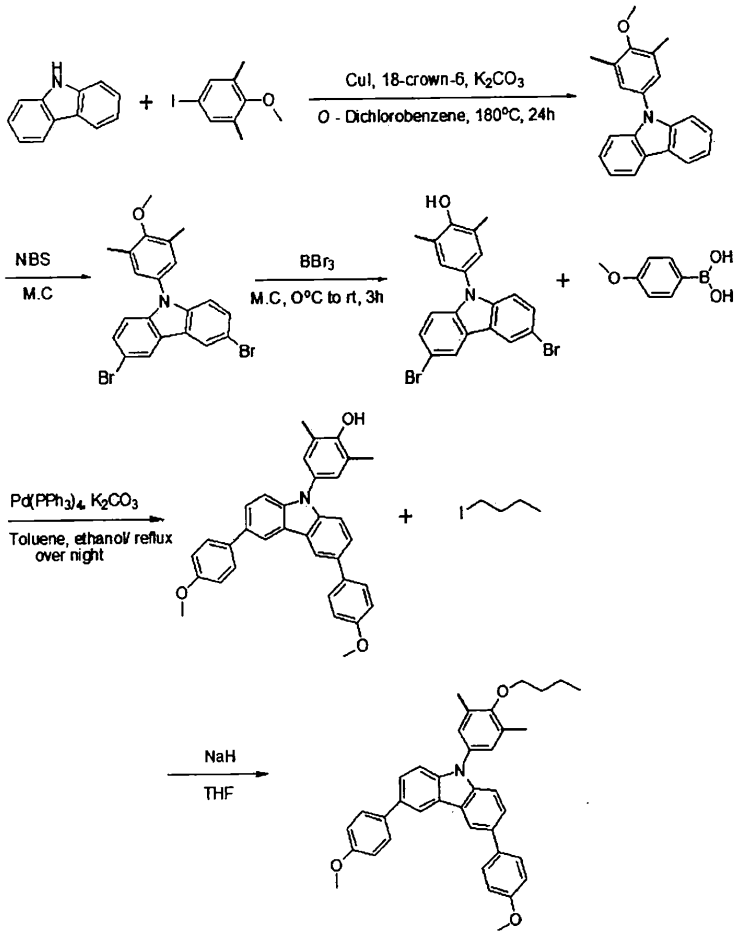


[0121]

[0122] 상기 화학식8의 화합물은 카바졸을 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

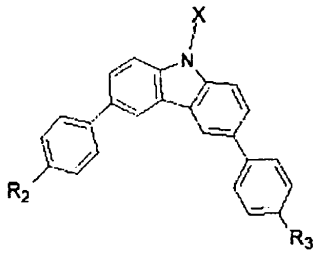
[0123] 상기 화학식8의 화합물 중 9-(4-부톡시-3,5-디메틸페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸은 하기의 반응식7에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 실시예7에서 설명된다.

[0124] [반응식 7]



[0125]

[0126] [화학식 9]

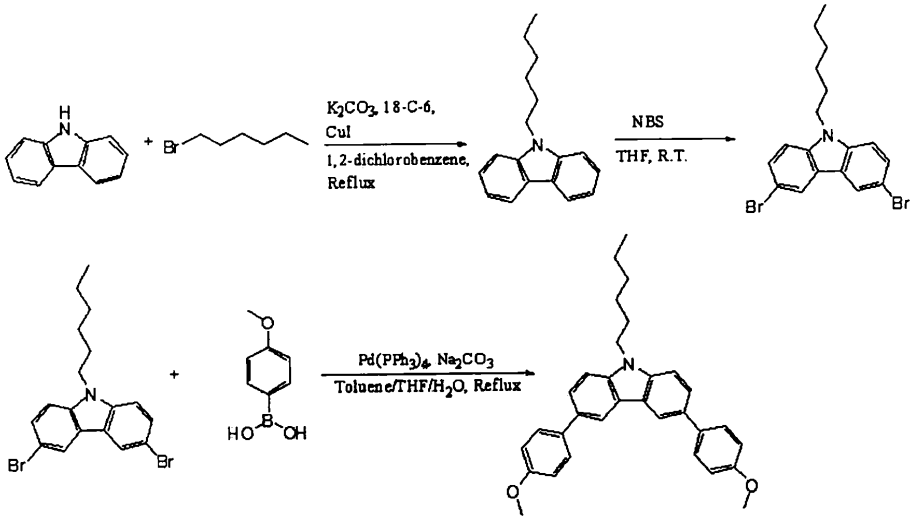


[0127]

[0128] 상기 화학식9의 화합물은 카바졸을 포함하는 것을 특징으로 하며, 구조 내에 비공유 전자쌍을 갖는 질소 원자와 2중 결합을 포함하므로 정공의 수송능력이 우수하다.

[0129] 상기 화학식9의 화합물 중 9-4-헥실-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸은 하기의 반응식8에 의해 제조될 수 있다. 더 자세한 내용은 실시예8 에서 설명된다.

[0130] [반응식 8]



[0131]

[0132] 또한, 본 발명은 상기 화학식1로 표시되는 화합물을 포함하는 정공수송물질(HTM)을 제공한다. 상기 화학식1로 표시되는 화합물은 뛰어난 정공수송특성(HTM)을 갖기 때문에 정공수송물질(HTM)로서 바람직하게 사용될 수 있다.

[0133] 또한, 본 발명은 상기 준고체 고분자 전해질을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

[0134] 본 발명의 염료감응 태양전지는 상기와 같은 준고체 고분자 전해질을 포함하므로, 이온전도성이 우수하고, Pt/전해질 계면 및 TiO_2/염료/전해질 계면의 전하 이동 저항이 작아서 전지의 효율이 매우 우수한 특징을 갖는다.

또한, 준고체 고분자 전해질을 사용함으로써, 전지의 설계가 용이하고, 전해액의 누출이 방지되어 안전한 특징을 갖는다.

[0135] 본 발명에서 염료감응 태양전지는, 이에 한정되는 것은 아니나, 다음과 같은 구성을 가질 수 있다:

[0136] 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극;

[0137] 상기 제1전극의 어느 일면에 형성된 광흡수층;

[0138] 상기 광흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극; 및

[0139] 상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하는 전해질.

[0140] 상기 태양전지를 구성하는 소재들을 예를 들어 설명하면 다음과 같다.

[0141] 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극은 인듐 틴 옥사이드, 플루오린 틴 옥사이드, ZnO- Ga_2O_3, ZnO-Al_2O_3 및 주석계 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질로 형성된 투광성 전극을 포함하는 유리 기판 또는 플라스틱 기판일 수 있다.

[0142] 상기 광흡수층은 반도체 미립자, 염료 등을 포함하며, 상기 반도체 미립자는, 이에 한정되는 것은 아니나, 이산화티탄(TiO_2), 이산화주석(SnO_2), 산화아연(ZnO) 등의 나노입자 산화물로 형성될 수 있다. 상기 반도체 미립자 상에 흡착되는 염료로는 가시광선 영역의 빛을 흡수할 수 있으며, 나노산화물 표면과 견고한 화학결합을 이루며, 열 및 광화적 안정성을 지니고 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 대표적인 예로서, 루테늄계 유기금속화합물을 들 수 있다.

[0143] 상기 제2전극으로는 상기 제1전극과 동일한 것이 사용될 수 있으며, 제1전극의 투광성 전극 상에 백금 등으로 집전층이 더 형성된 것이 사용될 수도 있다.

[0144] **발명의 실시를 위한 형태**

[0145] 이하, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 설명하기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시되는 것은 아니다. 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해질 것이다.

[0146] **실시예.**

[0147] **사용된 시약**

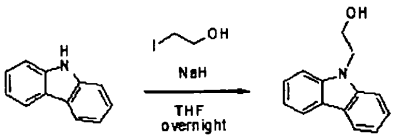
[0148] 헥산, 디클로로메탄, 에틸아세테이트, 에틸알코올, 벤젠, 테트라하이드로퓨란, 탄산 칼륨(탄산칼륨). 무수 마그네슘설페이트, 수산화나트륨, 트리에틸아민, 염산, 염화암모늄, 세라이트, 톨루엔, 수산화칼륨, 에테르, 및 질산은 동양화학사 제품을 사용하였다. 카바졸, 수소화나트륨, 2-요오드에탄, 요오드부탄 N-브로모숙식이미드, n-부틸리튬, 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0), 4-메톡시 브로모벤젠, 드리메틸보레이트(trimethylborate), 디메틸포름아미드, 4-요오드페놀, 염화구리, 요오드화구리(I), 4-요오도아니졸, 아닐린, 9-브로모-10-메톡시안트라센, 1-브로모-4-메톡시나프탈렌, 1,10-펜안트롤린(1,10-phenanthroline), 포스포릴클로라이드, 리튬알루미늄하이드라이드, n-부틸요오드, 2-(나프탈렌-1-일)아세트산, Sn, 붕화수소(borane), 2-에틸헥실브로마이드, 5-요오드-2-메톡시-1,3-디메틸벤젠, Cu-브론즈(Cu-bronze), 18-크라운-6, 1,2-디클로로벤젠, 요오드, 6-하이드록실 플루오렌(6-hydroxl fluorene), 포타슘-tert-부톡사이드, 요오도메탄(iodomethane), 소듐설페이트, 아세토나이트릴, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움 요오드, LiI, I_2, 테트라부틸암모늄 헥사플루오로포스페이트, 분자량이 1,000,000 M_n인 PEO, 및 분자량이 725M_n인 PPG[Poly(propylene glycol)]는 Aldrich사 제품을 구입하여 사용하였고, 이상의 시약들은 별다른 정제과정 없이 사용하였다.

[0149] **합성된 화합물의 확인방법**

[0150] 모든 새로운 화합물은 ^{1}H-NMR과 ^{13}C-NMR 그리고 FT-IR로 구조를 확인하였다. ^{1}H-NMR은 Varian 300 분광기를 사용하여 기록하였고, 모든 화학적 이동도는 내부 표준물질인 테트라메틸 실란에 대해 ppm 단위로 기록하였다. IR 스펙트럼은 Perkin-Elmer Spectrometer를 사용하여 KBr 펠렛으로 측정하였다.

[0151] **실시예 1: 9-(2-부톡시에틸)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸의 합성**

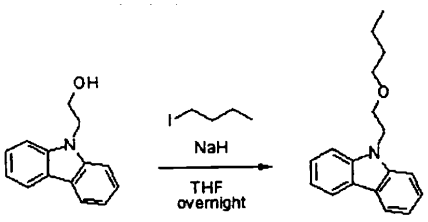
[0152] **1-1: 2-(9H-카바졸-9-일)에탄올의 합성**

[0153] 

[0154] 둥근 플라스크를 사용하여 카바졸(3.5 g, 20.9 mmole)을 테트라하이드로퓨란 100 mL에 용해시키고, 반응용기를 0℃로 냉각시킨 후, 수소화나트륨(0.75 g, 31.4 mmole)을 첨가 하였다. 실온에서 1시간동안 교반한 후, 2-요오드화에탄올(4.7 g, 27.2 mmole)을 천천히 적가 하였다. 실온에서 12시간 동안 교반한 후, 반응용기에 증류수를 첨가하여 반응을 종료하였다. 용매를 제거한 후 에틸아세테이트로 추출하여 증류수로 수회 세척하였다. 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 건조하고 여과한 후 감압하여 유기용매를 제거하고 관 크로마토그래피로 분리하였다.

[0155] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 4.08-4.1(t, $-CH_2$, 2H), 4.48-4.52(t, $-CH_2$, 2H), 7.26(m, -Ar, 2H), 7.47-7.48(m, -Ar, 4H), 8.09-8.12(d, -Ar, 2H)

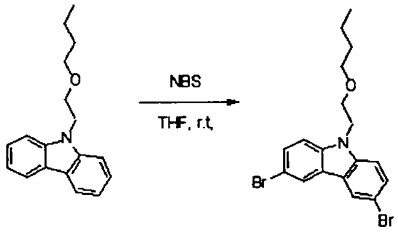
[0156] **1-2: 9-(2-부톡시에틸)-9H-카바졸의 합성**

[0157] 

[0158] 둥근 플라스크를 사용하여 9-(2-부톡시에틸)-9H-카바졸(3.0 g, 14.2 mmole)을 테트라하이드로퓨란 100 mL에 녹이고 0℃로 반응용기를 냉각시킨 후, 수소화나트륨(0.51 g, 21.3 mmole)을 첨가하였다. 실온에서 12시간 동안 교반한 후, 반응용기에 증류수를 첨가하여 반응을 종료하였다. 용매를 제거한 후 에틸아세테이트로 추출하여 증류수로 수회 세척하였다. 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 건조하고 여과한 후 감압하여 유기용매를 제거하고 관 크로마토그래피로 분리하였다.

[0159] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 1.83-1.94(t, $-CH_3$, 3H), 1.27-1.29(m, $-CH_2$, 2H), 1.44-1.50(m, $-CH_2$, 2H), 3.35-3.40(t, $-CH_2$, 2H), 3.78-3.82(t, $-CH_2$, 2H), 4.47-4.52(t, $-CH_2$, 2H), 7.22-7.28(m, -Ar, 2H), 7.41-7.49(m, -Ar, 4H), 8.10-8.13(d, -Ar, 2H)

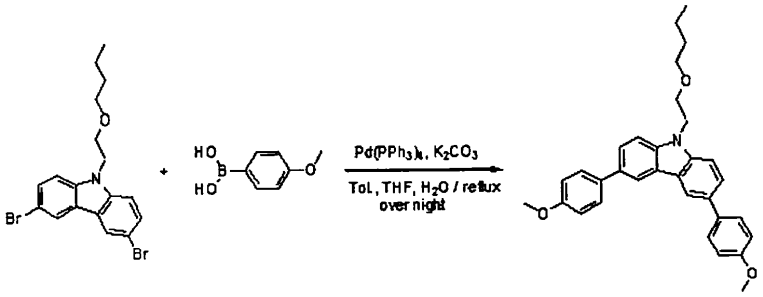
[0160] **1-3: 3, 6-디브로모-9-(2-부톡시에틸)-9H-카바졸의 합성**

[0161] 

[0162] 둥근 플라스크를 사용하여 9-(2-부톡시에틸)-9H-카바졸(1.81g, 8.6mmole)을 테트라하이드로퓨란 50 mL에 녹이고 N-브로모숙신이미드(3.06g, 17.2 mmole)를 첨가하여 실온에서 3시간 교반하였다. 반응 종료한 후 용매를 제거하고 에틸아세테이트로 추출하여 증류수로 수회 세척하였다. 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 건조하고 여과한 후 감압하여 유기용매를 제거하고 관 크로마토그래피로 분리하였다.

[0163] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 1.83-1.94(t, $-CH_3$, 3H),(m, $-CH_2$, 2H), 1.44-1.50(m, $-CH_2$, 2H), 3.28-3.32(t, $-CH_2$, 2H), 3.71-3.75(t, $-CH_2$, 2H), 4.36-4.40(t, $-CH_2$, 2H), 7.29-7.32(d, -Ar, 2H), 7.51-7.54(dd, -Ar, 4H), 8.0(s, -Ar, 2H)

[0164] **1-4: 9-(2-부톡시에틸)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸의 합성**

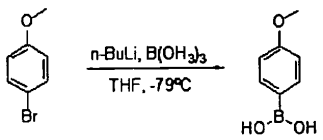
[0165] 

[0166] 3,6-디브로모-9-(2-부톡시에틸)-9H-카바졸(0.23 g, 0.5 mmole)과 탄산칼륨(탄산칼륨, 0.18 g, 1.3 mmole), 테트라키스(트리페닐포스포린)팔라듐(0)(0.11 g, 0.1 mmole)을 톨루엔/테트라하이드로퓨란/H_2O(3:1:1) 60ml에 녹이고 80℃에서 17시간 환류 교반하였다. 반응 종료 후 에틸아세테이트로 추출한 후 증류수로 수회 세척하였다. 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 건조하고 여과한 후 감압하여 유기용매를 제거하고 관 크로마토그래피로 분리하였다.

[0167] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 1.81-1.86(t, $-CH_3$, 3H), 1.23-1.28(m, $-CH_2$, 2H), 1.48-1.55(m, $-CH_2$, 2H), 3.36-3.38(t, $-CH_2$, 2H), 3.88(s, -OCH3, 3H), 4.51-4.53(t, $-CH_2$, 2H), 7.01-7.03(d, -Ar, 4H), 7.48-7.51(d, -Ar, 2H), 7.63-7.65(m, -Ar, 6H), 8.27(s, -Ar, 2H)

[0168] **실시예2: 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노-1-부톡시메틸벤젠의 합성**

[0169] **2-1: 4-메톡시페닐 보론산(boronic acid)의 합성**

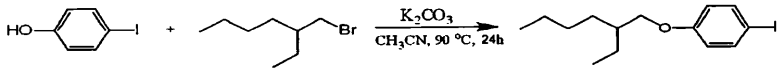
[0170] 

[0171] 1-브로모-4-메톡시벤젠(15.0 g, 80.2 mmole)을 테트라하이드로퓨란 150 mL에 용해시키고 질소환류 하에서 온도

를 -78℃로 내린다. 저온를 유지하면서 부틸리튬(5.65 g, 88.2 mmole)을 천천히 적가한 후 1시간동안 교반하고. 트리메틸 보레이트(16.7 g, 160.4 mmole)를 천천히 적가 한다. 저온을 유지하면서 추가로 1시간동안 교반 시킨 후 실온으로 천천히 승온하여 실온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응을 종료하고 6M-염산 수용액을 사용하여 pH를 2로 맞추고 에틸아세테이트로 추출한 후 증류수로 여러 번 세척하였다. 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 건조시키고 여과한 후 감압하여 유기용매를 제거하고 잔류물을 소량의 테트라하이드로퓨란으로 녹인 후 0℃에서 n-헥산을 적가하여 결정으로 석출하여 여과하고 건조시켰다.

[0172] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 3.81(s, 3H, $-OCH_3$), 6.89-6.91(d, -Ar, 2H), 7.72-7.74(d, -Ar, 2H)

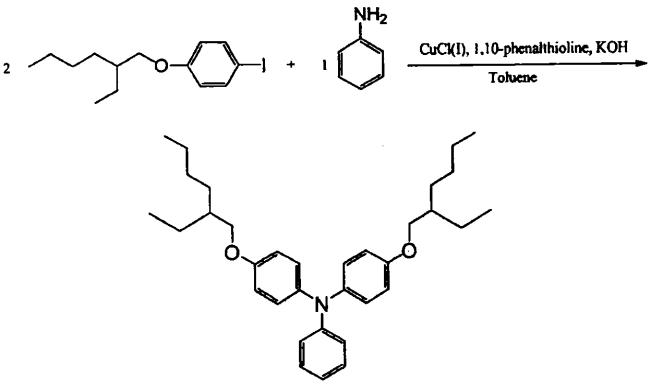
[0173] **2-2: 1-(2-에틸헥실옥시)-4-요오드벤젠의 합성**

[0174] 

[0175] 250 mL 둥근 플라스크에 4-요오드페놀(15 g, 68.18 mmol), 탄산칼륨(24.5 g, 177.26 mmol), 2-에틸헥실브로마이드(17.12 g, 88.63 mmol)를 첨가하고 아세토니트릴 50 mL에 용해시킨 후 24시간 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종결되면 상온으로 내리고, 70 mL의 2몰 염산 수용액으로 산처리 한 후 메틸렌 클로라이드로 추출 하여 증류수로 수회 세척하였다. 유기층은 $MgSO_4$ 로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 분리하였다. 수득률은 93 %이었다.

[0176] ^{1}H NMR($CDCl_3$. ppm): δ7.55-7.52(d, 2H, Ar-H), 6.69-6.66(d, 2H, Ar-H), 3.80-3.79(d, 2H, CH_2-O), 1.73-1.67(m, 1H, $(CH_2)_3$-H), 1.53-1.28(m, 8H, $-CH_2$), 0.97-0.88(t, 6H, $-CH_3$).

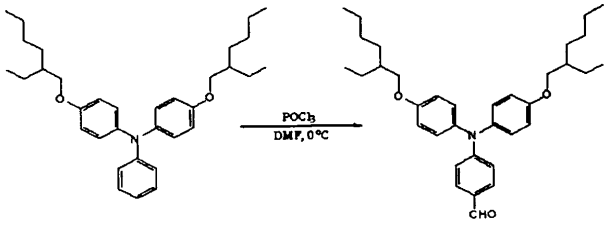
[0177] **2-3: 1-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노벤젠의 합성**

[0178] 

[0179] 250 mL 둥근 플라스크에 4-[(2-에틸)헥실옥시]-1-요오드벤젠(19.03 g, 59.06 mmol), 아닐린(2.5 g, 26.84 mmol), 염화구리(0.27 g, 2.68 mmol), 1,10-펜안쓰롤린(0.48 g, 2.68 mmol), 수산화칼륨(9.04g, 161.07 mmol)를 넣고 질소 하에서 정제된 톨루엔 20 mL를 첨가한 후 125℃에서 24시간 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 내리고, 톨루엔으로 추출하여 증류수로 수회 세척하였다. 유기층은 $MgSO_4$로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피(실리카, CH_2Cl_2: 헥산 = 2:3)로 생성물을 분리하였다. 수득률은 80%이었다.

[0180] ^{1}H NMR($CDCl_3$. ppm): δ7.23-7.21(t, 1H, Ar-H), 6.85-6.81(t, 2H, Ar-H), 6.79-6.75(d, 4H, Ar-H), 6.63-6.61(d, 2H, Ar-H), 6.55-6.52(d, 4H, Ar-H), 3.80-3.79(d, 4H, CH_2-O), 1.73-1.67(m, 2H,$(CH_2)_3$-H), 1.53-1.28(m, 16H, $-CH_2$), 0.97-0.88(t, 12H, $-CH_3$).

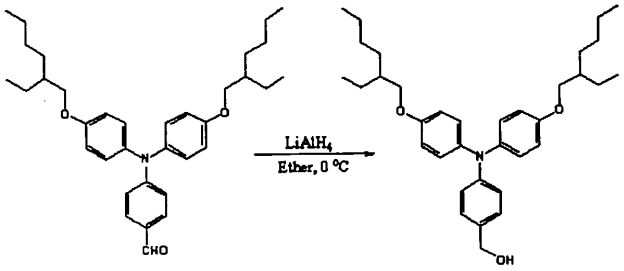
[0181] **2-4: 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노벤즈알데히드의 합성**

[0182] 

[0183] 250 mL 플라스크에 $POCl_3$(3.28g, 21.04 mmol), DMF 30 mL를 첨가하고 0℃로 온도를 내린 후 $POCl_3$(3.28g, 21.04 mmol)를 적가 한 후 1시간 동안 환류 교반하였다. N,N-디-4-(2-에틸헥실옥시)페닐아미노벤젠(5g, 20.38mmol)을 첨가한 후 상온에서 12시간 동안 환류 교반하였다. 건조가 완료되면 질소 환류 하에서 주사기를 사용하여 $POCl_3$(3.28g, 21.04 mmol), DMF 30 mL를 플라스크에 첨가 하였다. 그 후 드롭핑 펀넬에 20 mL의 DMF를 추가로 첨가 한 후 0℃에서 천천히 드롭핑하였다. 드롭핑이 완료된 후 90℃에서 24시간 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종료되면 상온으로 내리고, MC로 추출하여 증류수로 수회 세척하였다. 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피(실리카, CH_2Cl_2: 헥산 = 2:3)로 생성물을 분리하였다. 수득률은 80%이었다.

[0184] ^{1}H NMR($CDCl_3$. ppm): δ9.9(s, 1H, H-C=O), 7.09-7.07(d, 2H, Ar-H), 6.85-6.82(d, 2H, Ar-H), 6.77-6.74(d, 4H, Ar-H), 6.54-6.52(d, 4H, Ar-H), 3.80-3.79(d, 4H, CH_2-O), 1.73-1.67(m, 2H,$(CH_2)_3$-H), 1.53-1.28(m, 16H, -CH_2), 0.97-0.88(t, 12H, -CH_3).

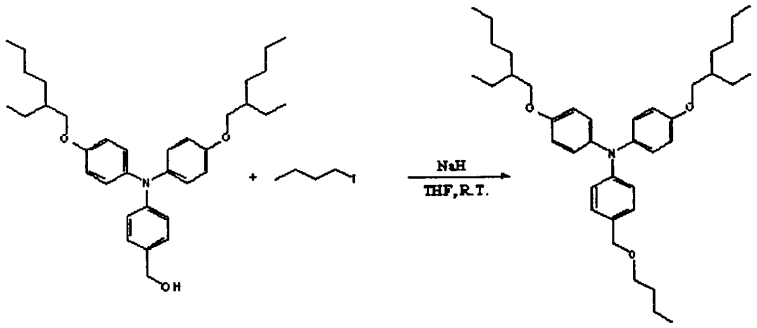
[0185] **2-5: 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노벤질알코올의 합성**

[0186] 

[0187] $LiAlH_4$(5 g,9.44 mmol)가 담긴 250 mL 슈렝크 플라스크에 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시-페닐)아미노벤즈알데히드(0.51 g, 13.50 mmol)가 담긴 적가기구을 장치하고 진공 하에서 건조하였다. 건조가 완료된 후 질소 환류 하에서 주사기를 사용하여 정제된 디에틸에테르를 각각 50 mL 씩 플라스크와 적가기구에 첨가하고, 0℃에서 천천히 적가 시켰다. 적가가 완료된 후 50℃에서 24시간 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종료되면 온도를 상온으로 내리고 2M HCl 수용액으로 산 처리 하였다. 산 처리가 완료된 후, 에틸아세테이트로 추출하여 증류수로 수회 세척하였다. 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피(실리카, CH_2Cl_2)로 생성물을 분리하였다. 수득률은 80%이었다.

[0188] ^{1}H NMR($CDCl_3$. ppm): δ7.09-7.07(d, 2H, Ar-H), 6.85-6.82(d, 2H, Ar-H), 6.77-6.74(d, 4H, Ar-H), 6.54-6.52(d, 4H, Ar-H), 4,61(s, 2H, CH_2), 3.80-3.79(d, 4H, CH_2-O), 3.65-3.62(t, 1H, O-H) 1.73-1.67(m, 2H,$(CH_2)_3$-H), 1.53-1.28(m, 16H, -CH_2), 0.97-0.88(t, 12H, -CH_3).

[0189] **2-6: 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노-1-부톡시메틸벤젠의 합성**



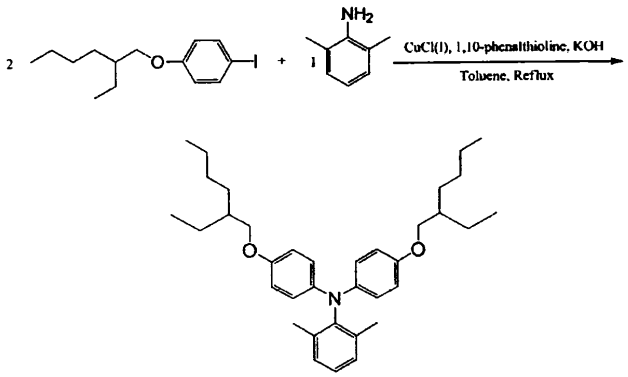
[0190]

[0191] NaH(0.54 g, 14.16 mmol)가 담긴 250 mL 슈렝크 플라스크에 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시-페닐)아미노벤질알코올(5 g, 9.44 mmol)이 담긴 적가기구를 장치하고 진공 하에서 건조하였다. 건조가 완료된 후 질소 환류 하에서 주사기를 사용하여 정제된 THF를 각각 30 mL씩 플라스크와 적가기구에 첨가한 후, 0° C에서 천천히 적가 하였다. 드롭핑이 완료된 후 100℃에서 24시간 동안 환류, 교반한 후 주사기를 사용하여 n-부틸요오드(2.8 g, 14.16 mmol)를 첨가하였다. 반응이 종료된 후 온도를 상온으로 내리고 2M HCl 수용액으로 산 처리를 하였다. 산 처리가 완료된 후, MC로 추출하여 증류수로 수회 세척 하였다. 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조시킨 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피(실리카, CH_2Cl_2)로 생성물을 분리하였다. 수득률은 80%이었다.

[0192] ^{1}H NMR($CDCl_3$. ppm): δ 7.09-7.07(d, 2H, Ar-H), 6.85-6.82(d, 2H, Ar-H), 6.77-6.74(d, 4H, Ar-H), 6.54-6.52(d, 4H, Ar-H), 4.8(s, 2H, CH_2), 3.80-3.79(d, 4H, CH_2-O), 3.65-3.62(t, 1H, O-H) 1.73-1.67(m, 8H,$(CH_2)_3$-H, CH_2), 1.53-1.28(m, 16H, -CH_2), 0.97-0.88(m, 15H, -CH_3).

[0193] **실시예 3: 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노-3,5-디메틸-1-부톡시메틸벤젠의 합성**

[0194] **3-1: 1-디(4-(2-에틸)헥실옥시)페닐아미노-2,6-디메틸벤젠의 합성**

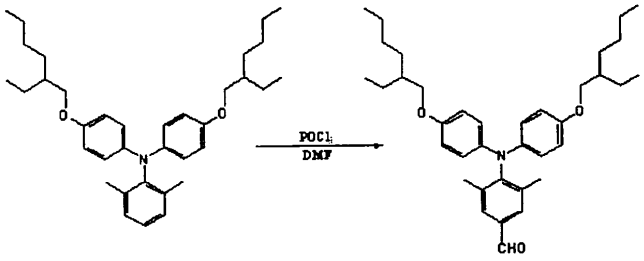


[0195]

[0196] 아닐린 대신에 2,6-디메틸아닐린을 사용하여 실시예 2-3과 동일한 방법으로 상기 화합물을 제조하였다.

[0197] ^{1}H NMR($CDCl_3$. ppm): δ 7.23-7.21(t, 1H, Ar-H), 6.85-6.81(t, 2H, Ar-H), 6.79-6.75(d, 4H, Ar-H), 6.63-6.61(d, 2H, Ar-H), 6.55-6.52(d, 4H, Ar-H), 3.80-3.79(d, 4H, CH_2-O), 2.12(s, 6H, Ar-CH_3), 1.73-1.67(m, 2H,$(CH_2)_3$-H), 1.53-1.28(m, 16H, -CH_2), 0.97-0.88(t, 12H, -CH_3).

[0198] **3-2: 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시)페닐아미노-3,5-디메틸벤즈알데히드의 합성**

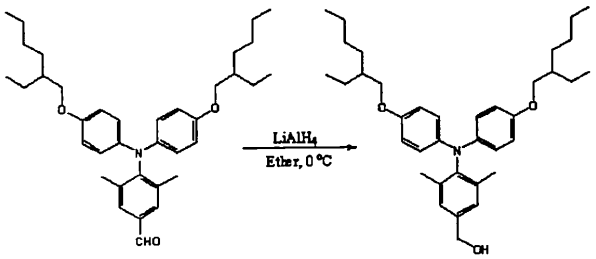


[0199]

[0200] 4-(2-에틸헥실옥시)-N-(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-N-페닐벤젠아민대신에 1-디(4-(2-에틸)헥실옥시)페닐아미노-2,6-디메틸벤젠을 사용하여 실시예 2-4와 동일한 방법으로 상기 화합물을 제조하였다.

[0201] ^{1}H NMR($CDCl_3$. ppm): δ9.9(s, 1H, H-C=O), 7.09-7.07(d, 2H, Ar-H), 6.85-6.82(d, 2H, Ar-H), 6.77-6.74(d, 4H, Ar-H), 6.54-6.52(d, 4H, Ar-H), 3.80-3.79(d, 4H, CH_2-O), 2.12(s, 6H, Ar-CH_3), 1.73-1.67(m, 2H,$(CH_2)_3$-H), 1.53-1.28(m, 16H, -CH_2), 0.97-0.88(t, 12H, -CH_3).

[0202] **3-3: 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노-3,5-디메틸벤질 알코올의 합성**

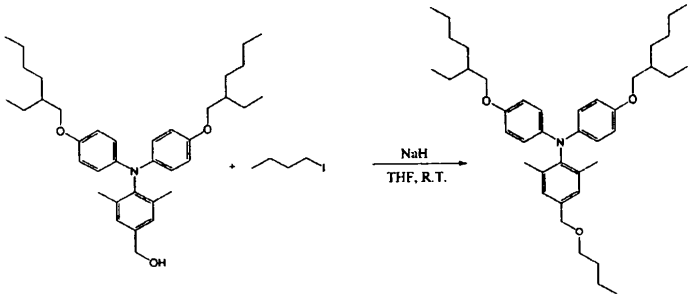


[0203]

[0204] 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노벤즈알데히드 대신에 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노-3,5-디메틸벤즈알데히드를 사용하여 실시예 2-5와 동일한 방법으로 상기 화합물을 제조하였다.

[0205] ^{1}H NMR($CDCl_3$. ppm): δ7.09-7.07(d, 2H, Ar-H), 6.85-6.82(d, 2H, Ar-H), 6.77-6.74(d, 4H, Ar-H), 6.54-6.52(d, 4H, Ar-H), 4.61(s, 2H, CH_2), 3.80-3.79(d, 4H, CH_2-O), 3.65-3.62(t, 1H, O-H) 2.12(s, 6H, Ar-CH_3), 1.73-1.67(m, 2H,$(CH_2)_3$-H), 1.53-1.28(m, 16H, -CH_2), 0.97-0.88(t, 12H, -CH_3).

[0206] **3-4: 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노-3,5-디메틸-1-부톡시메틸벤젠의 합성**



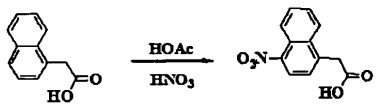
[0207]

[0208] 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노벤질알코올 대신에 4-디(4-(2-에틸)헥실옥시페닐)아미노-3,5-디메틸벤질 알코올을 사용하여 실시예 2-6과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0209] ^{1}H NMR($CDCl_3$. ppm): δ7.09-7.07(d, 2H, Ar-H), 6.85-6.82(d, 2H, Ar-H), 6.77-6.74(d, 4H, Ar-H), 6.54-6.52(d, 4H, Ar-H), 4.8(s, 2H, CH_2), 3.80-3.79(d, 4H, CH_2-O), 3.65-3.62(t, 1H, O-H), 2.12(s, 6H, Ar-CH_3), 1.73-1.67(m, 8H,$(CH_2)_3$-H), 1.53-1.28(m, 16H, -CH_2), 0.97-0.88(m, 15H, -CH_3).

[0210] **실시예 4: 4-(2-부톡시에틸)-N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-아민의 합성**

[0211] **4-1: 2-(4-니트로나프탈렌-1-일)아세트산의 합성**

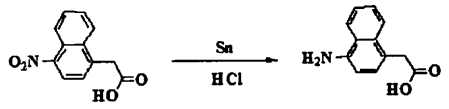
[0212] 

1

[0213] 아세트산(20 ml)에 녹아있는 2-(나프탈렌-1-일)아세트산(10.0 g, 53.7 mmol)을 25~30℃에서 질산에 천천히 적가하였다. 같은 온도에서 두 시간 동안 교반한 후 20℃에서 하루 동안 보관하였다. 노란색의 결정이 생성되면 다시 아세트산으로 재결정하였다. 수득률은 28%이었다.

[0214] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm: δ 3.93(s, 2H, -CH2), 7.24(d, 1H, Ar-H), 7.57(t, 1H, Ar-H), 7.80(t, 1H, Ar-H), 7.99(d, 1H, Ar-H), 8.60(d, 1H Ar-H), 8.90(d, 1H, Ar-H).

[0215] **4-2: 2-(4-아미노나프탈렌-1-일)아세트산의 합성**

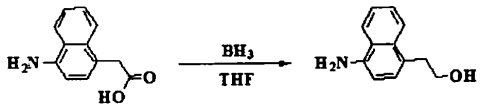
[0216] 

1 2

[0217] 상기 실시예4-1에서 얻은 화합물 1(5.00 g, 21.6 mmol)과 Sn(3.30 g, 27.8 mmol) 및 염산(20 ml)을 80℃에서 2시간 동안 환류, 교반하였다. 생성된 반응물을 염산로 세정한 후 재결정하였다. 수득률은 86%이었다.

[0218] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm: δ 3.93(s, 2H, $-CH_2$), 5.85(s, 2H, -NH2), 6.42(d, 1H, Ar-H), 6.93(d, 1H, Ar-H), 7.34-7.45(m, 2H, Ar-H), 8.00-8.21(m, 1H, Ar-H).

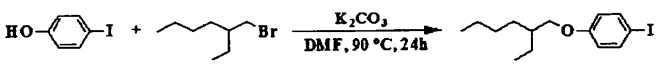
[0219] **4-3: 2-(4-아미노나프탈렌-1-일)에탄올의 합성**

[0220] 

[0221] 보란(Borane, 1.0 M in THF, 16.5 mL, 16.5 mmol)을 상기 실시예 4-2의 화합물 2(0.83 g, 4.11 mmol)가 녹아있는 테트라하이드로퓨란에 질소환류 하에서 천천히 적가, 교반하였다. 1 시간 후 혼합물을 증류수를 첨가하여 반응을 종료하고 에틸아세테이트로 추출한 후 증류수로 수회 세척하였다. 유기층을 무수 소듐설페이트로 건조한 후 감압하에서 용매를 제거하여 결정을 얻었다. 수득률은 62% 이었다.

[0222] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm: δ 3.18(t, 2H, $-CH_2-$), 3.88(t, 2H, $HO-CH_2-$), 4.78(s, 1H, -OH), 5.85(s, 2H, $-NH_2$), 6.42(d, 1H, Ar-H), 6.93(d, 1H, Ar-H), 7.34-7.45(m, 2H, Ar-H), 8.00-8.21(m, 1H, Ar-H).

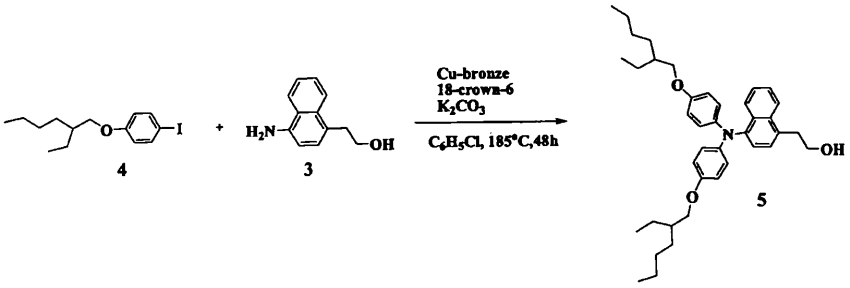
[0223] **4-4: 1-(2-에틸헥실옥시)-4-요오도벤젠의 합성**

[0224] 

[0225] 4-요오드페놀(15 g, 68.18 mmol), 탄산칼륨(24.5 g, 177.26 mmol), DMF 70 mL를 넣고 2시간 동안 환류, 교반한 후, 2-에틸헥실 브로마이드(17.12 g, 88.63 mmol)를 첨가하고 24시간 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종결되면 온도를 상온으로 내리고, 70 mL의 2M 염산 수용액으로 산처리 한 후, 디클로로메탄으로 추출하여 증류수로 수회 세척 하였다. 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피(실리카, 디크로로메탄:헥산 = 3:2)로 생성물을 분리하였다. 수득률은 93%이었다.

[0226] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm): 0.97-0.88(t, 6H, $-CH_3$), 1.53-1.28(m, 8H, $-CH_2$), 1.73-1.67(m, 1H,$(CH_2)_3$-H), 3.80-3.79(d, 2H, CH_2-O), 6.69-6.66(d, 2H, Ar-H), 7.55-7.52(d, 2H, Ar-H).

[0227] **4-5: 2-(4-(비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)아미노)나프탈렌-1-일)에탄올의 합성**

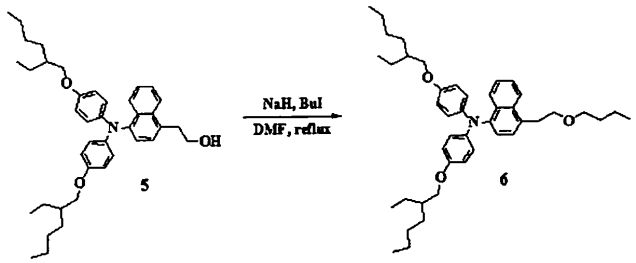


[0228]

[0229] 상기 화합물 4(4.00 g, 2.25 mmol), 화합물 3(1.00 g, 5.34 mmol), Cu-브론즈 합금(0.08 g, 0.10 mmol), 18-크라운-6(0.17 g, 0.12 mmol), 탄산칼륨(3.35 g, 24.2 mmol)을 1,2-디클로로벤젠에 녹인 후 2일 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종결된 후 혼합물을 디클로로메탄과 물로 수회 추출한 후, 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조시키고, 여과한 후에 감압하에 용매를 제거하고 이를 실리카 관 크로마토그래피(디클로로메탄-헥산=2:1)로 정제하였다. 수득률은 59%이었다.

[0230] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm): 0.96(12H, m, $-CH_3$), 1.20-1.35(16H, m, $-CH_2-$), 1.98(2H, m, -CH-), 3.18(2H, m, $-CH_2-$), 3.88-4.03(6H, m, $-CH_2-$), 4.78(1H, s, -OH), 6.32-6.62(8H, m, Ar-H), 6.93(1H, d, Ar-H), 7.34-7.45(2H, m, Ar-H). 8.02-8.21(2H, m, Ar-H)

[0231] **4-6: 4-(2-부톡시에틸)-N,N-비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-아민의 합성**



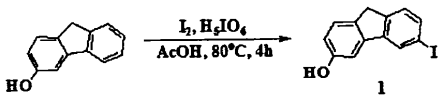
[0232]

[0233] 수소화나트륨(0.18 g, 7.50 mmol)가 담긴 250 mL 슈렝크 플라스크에 화합물 5(3.00 g, 5.03 mmol)가 담긴 적가기구를 장치하고 진공 하에서 건조시켰다. 건조가 완료된 후 질소 환류 하에서 정제된 DMF를 각각 30 mL 씩 플라스크와 적가기구에 첨가한 후, 0℃에서 천천히 적가 하였다. 100℃에서 24시간 동안 환류, 교반한 후 n-부틸 요오다이드(1.70 g, 9.24 mmol)를 첨가하였다. 반응이 종료된 후 온도를 상온으로 내리고, 2M 염산 수용액으로 산처리하였다. 산처리가 완료된 후, 디클로로메탄으로 추출하여 증류수로 수회 세척하였다. 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피(디클로로메탄)로 생성물을 분리하였다. 수득률은 74%이었다.

[0234] 1H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm): 0.96(15H, m, $-CH_3$), 1.20-1.35(20H, m, $-CH_2-$), 3.16-3.37(4H, m, $-CH_2-$), 3.88-4.03(6H, m, $-CH_2-$), 6.32-6.62(8H, m, Ar-H), 6.93(1H, d, Ar-H), 7.34-7.45(2H, m, Ar-H). 8.02-8.21(2H, m, Ar-H).

[0235] **실시예5: N-(4-(2-부톡시에틸)페닐)-7-(2-에틸헥실옥시)-N-(7-(2-에틸헥실옥시)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민의 합성**

[0236] **5-1: 6-요오도-9H-플루오렌-3-올의 합성**



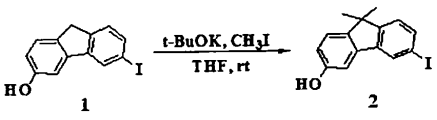
[0237]

[0238] 9H-플루오렌-3-올(5.00 g, 27.6 mmol)을 끓는 용매(아세틱산:물:황산/100:20:3)에 녹인 후 H_5IO_6(1.10 g, 4.83 mmol)와 I_2(2.30 g, 9.06 mmol)를 첨가하였다. 4시간 후 생성된 침전물을 여과한 후 여과물을 2M 탄산나트륨 수

용액과 물로 씻어냈다. 생성된 결정을 헥산에서 재결정하였다. 수득률은 72%이었다.

[0239] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm): 4.12(2H, s, $-CH_2$), 6.75(1H, d, Ar-H), 7.31-7.38(3H, m, Ar-H), 7.66(1H, d, Ar-H), 8.22(1H, s, Ar-H).

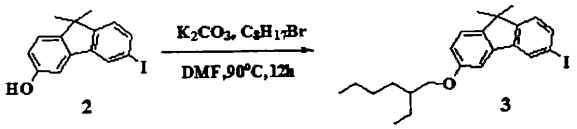
[0240] **5-2: 6-요오도-9,9-디메틸-9H-플루오렌-3-올의 합성**

[0241] 

[0242] 상기 화합물 1(3.00g, 30.1 mmol)이 녹아 있는 냉각된 무수 테트라하이드로퓨란에 t-BuO^-K^+(2.40 g, 21.4 mmol)를 첨가한 후 실온에서 1.5 시간 동안 교반하였다. 요오드메탄(2.78 g, 19.6 mmol)를 첨가한 후 두 시간 동안 교반하였다. 생성된 KI를 여과한 후 용매를 제거하여 70%의 수율로 결정을 수득하였다.

[0243] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm): 1.67(6H, s, $-CH_3$), 6.75(1H, s, Ar-H)), 7.31-7.38(3H, m, Ar-H), 7.66(1H, d, Ar-H), 8.22(1H, s, Ar-H).

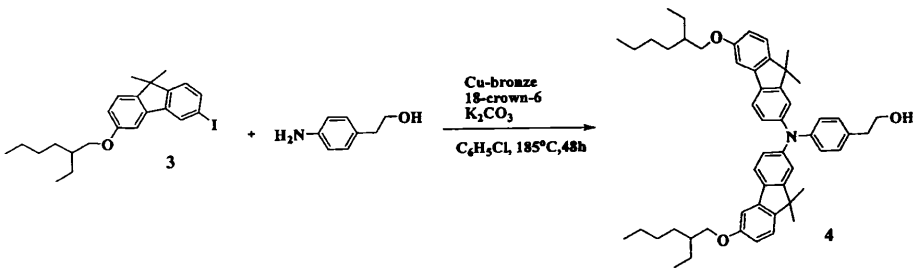
[0244] **5-3: 3-(2-에틸헥실옥시)-6-요오도-9,9-디메틸-9H-플루오렌의 합성**

[0245] 

[0246] 상기 화합물 2(22.9 g, 68.18 mmol), 탄산칼륨(24.5 g, 177.26 mmol), DMF 70 mL를 넣고 2시간 동안 환류, 교반한 후 2-에틸헥실 브로마이드(17.12 g, 88.63 mmol)를 주사기를 사용하여 첨가한 후 24시간 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종결된 후 온도를 상온으로 내리고, 70 mL의 2M 염산 수용액으로 산처리 한 후 디클로로메틸로 추출 하여 증류수로 수회 세척 하였다. 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피(실리카, 디클로로메탄:헥산 = 2:1)로 생성물을 분리하였다. 수득률은 82%이었다.

[0247] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm): 0.96(6H, t, $-CH_3$), 1.25-1.33(8H, m, $-CH_2-$), 1.67(6H, s, $-CH_3$), 3.78-4.11(2H, m, $-CH_2-$), 6.79(1H, d, Ar-H), 7.32-7.44(3H, m, Ar-H), 7.66(1H, d, Ar-H), 8.22(1H, s, Ar-H).

[0248] **5-4: 2-(4-(비스(7-(2-에틸헥실옥시)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)아미노)페닐)에탄올의 합성**

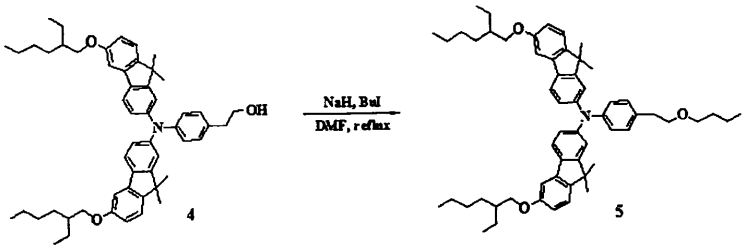
[0249] 

[0250] 상기 화합물 3(7.20 g, 16.1 mmol), 2-(4-아미노페닐)에탄올(1.00 g, 7.29 mol) Cu-Sn 합금(0.10 g, 1.57 mmol), 18-크라운-6(0.24 g, 0.91 mmol), 탄산칼륨(4.43 g, 32.1 mmol)을 1,2-디클로로벤젠에 녹인 후 2일 동안 환류, 교반하였다. 반응이 종결된 후 혼합물을 디클로로메탄과 증류수로 수회 추출하여 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조하고 여과한 후, 감압하에 용매를 제거하고 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(디클로로메탄-헥산=2:1)로 정제하였다. 수득률은 59%이었다.

[0251] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm): 0.96(12H, m, $-CH_3$), 1.25-1.35(16H, m, $-CH_2-$), 1.67(12H, s, $-CH_3$), 1.98(2H, m, -CH-), 2.75(2H, t, $-CH_2-$), 3.63(2H, t, $-CH_2-$), 3.78-4.12(4H, m, $-CH_2-$), 4.78(1H, s, -OH), 6.41(2H, m, Ar-H). 6.58(2H, d, Ar-H), 6.73-6.88(6H, m, Ar-H), 7.35(2H, s, Ar-H), 7.44-7.60(4H, m, Ar-

H).

[0252] **5-5: N-(4-(2-부톡시에틸)페닐)-7-(2-에틸헥실옥시)-N-(7-(2-에틸헥실옥시)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-일)-9,9-디메틸-9H-플루오렌-2-아민의 합성**



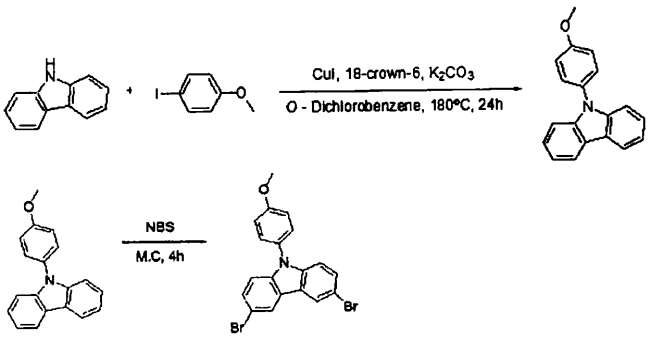
[0253]

[0254] 수소화나트륨(0.14 g, 5.83 mmol)이 담긴 250 mL 슈렝크 플라스크에 화합물 4(3.00 g, 3.86 mmol)가 담긴 적가 기구를 장치하고 진공 하에서 건조하였다. 건조가 완료되면 질소 환류 하에서 정제된 DMF를 각각 30 mL 씩 플라스크와 적가기구에 첨가한 후 0℃에서 천천히 적가하였다. 100℃에서 24시간 동안 환류, 교반한 후 n-부틸요오드(1.30 g, 7.06 mmol)를 첨가하였다. 반응이 종료된 후 온도를 상온으로 내리고 2M HCl 수용액으로 산 처리시켰다. 산처리가 완료되면, 디클로로메탄으로 추출하여 증류수로 수회 세척 하였다. 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다. 수득률은 64%이었다.

[0255] ^{1}H NMR(300 MHz, $CDCl_3$) δ(TMS, ppm): 0.96(15H, m, $-CH_3$), 1.25-1.46(20H, m, $-CH_2-$), 1.67(12H, s, $-CH_3$), 1.98(2H, m, -CH-), 2.75(2H, t, $-CH_2-$), 3.37(2H, t, $-CH_2-$), 3.70-3.78(6H, m, $-CH_2-$), 6.41(2H, m, Ar-H). 6.58(2H, d, Ar-H), 6.73-6.88(6H, m, Ar-H), 7.35(2H, s, Ar-H), 7.44-7.60(4H, m, Ar-H).

[0256] **실시예 6: 9-(4-부톡시페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸의 합성**

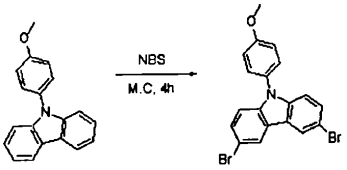
[0257] **6-1: 9-(4-메톡시페닐)-9H-카바졸의 합성**



[0258]

[0259] 둥근 플라스크에 카바졸(7g, 41.86mmole), 4-요오드아니졸(12.74g, 54.42mmole), 요오드화구리(I)(1.99g, 10.47mmol), K_2CO_3(34.72g, 251,18mmol), 18-크라운-6(1.11g, 4.19mmol)을 1,2-디클로로벤젠 30ml에 녹이고 180℃에서 24시간 교반한 후 여과종이를 사용하여 구리와 염을 거른 후에 에틸아세테이트로 추출한 후, 증류수로 수회 세척하였다. 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다.

[0260] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 3.90(s, -OMe, 3H), 8.13(d, Ar-H, 2H), 7.44(d, Ar-H, 2H), 7.38(m, Ar-H, 2H), 7.32(d, Ar-H, 2H), 7.27(m, Ar-H, 2H), 7.10(d, Ar-H, 2H)



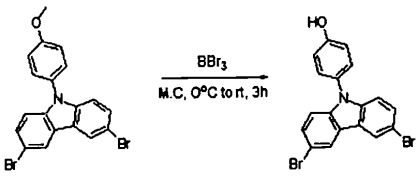
[0261]

[0262] **6-2: 3, 6-디브로모-9-(4-메톡시페닐)-9H-카바졸의 합성**

[0263] 9-(4-메톡시페닐)-9H-카바졸(3g, 11.22mmole)을 MC 30ml에 녹이고 N-브로모숙신이미드(3.39g, 22.44mmole)를 첨가하여 실온에서 4시간 교반하였다. 증류수를 첨가하여 반응을 종료하고 에틸아세테이트로 추출한 후 증류수로 수회 세척하였다. 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다.

[0264] ^{11}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 3.90(s, -OMe, 3H), 8.13(s, Ar-H, 2H), 7.65(d, Ar-H, 2H), 7.36(d, Ar-H, 2H), 7.10(m, Ar-H, 2H), 7.06(d, Ar-H, 2H)

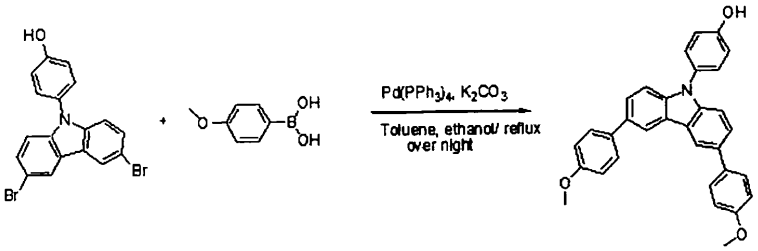
[0265] **6-3: 4-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)페놀의 합성**

[0266] 

[0267] 3,6-디브로모-9-(4-메톡시페닐)-9H-카바졸(3g, 6.96mmole)을 디클로로메탄 30 mL에 녹이고 반응온도를 0℃로 내린다. 0℃에서 BBr_3(1.65mL, 17.40mmol)를 천천히 첨가한 후 추가로 3시간동안 교반한다. 물을 BBr_3의 3당량의 양으로 넣어 반응을 종료시키고 에틸아세테이트로 추출한 후 증류수로 수회 세척하였다. 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다..

[0268] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) 8.13(s, Ar-H, 2H), 7.65(d, Ar-H, 2H), 7.36(d, Ar-H, 2H), 7.10(m, Ar-H, 2H), 7.06(d, Ar-H, 2H)

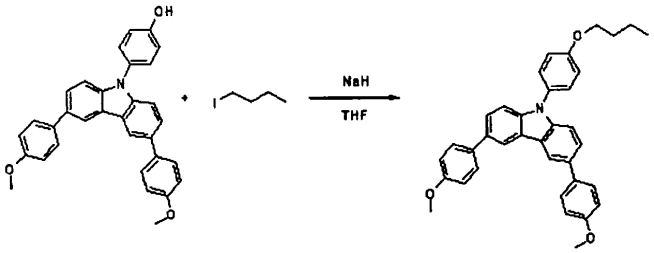
[0269] **6-4: 4-(3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)페놀의 합성**

[0270] 

[0271] 250 mL 둥근플라스크에 4-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)페놀(2g, 4.80mmole), 4-메톡시페닐보론산(2.19g, 14.39mmol), 탄산칼륨(1.99g, 14.39mmole), 테트라키스(트리페닐포스포린)팔라듐(0)(0.55g, 0.1mmole)을 넣고 질소환류 하에서 톨루엔/에탄올/H_2O(3:1:1) 60ml를 첨가한 후 온도를 80℃로 올리고 48시간 동안 환류 교반한다. 반응 종료이 종료되면 에틸아세테이트로 추출한 후 증류수로 수회 세척하였다. 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다.

[0272] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) 3.88(s, -OCH3, 6H), 7.01-7.03(d, -Ar, 4H), 7.06(d, Ar-H, 2H), 7.10(m, Ar-H, 2H),7.48-7.51(d, -Ar, 2H), 7.63-7.65(m, -Ar, 6H), 8.27(s, -Ar, 2H)

[0273] **6-5: 9-(4-부톡시페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸의 합성**

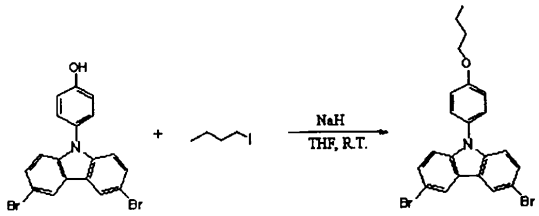
[0274] 

[0275] 250 mL 둥근 플라스크에 4-(3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)페놀(2g, 3.79mmole)을 넣고 질소환류 하에서 무수 테트라하이드로퓨란 20 mL를 첨가하여 용해시킨 후 반응용기를 0℃로 냉각시킨다. 냉각이 완료 되면

수소화나트륨(0.17g, 5.7mmole)를 첨가하고 실온에서 1시간 교반한 후, 2-요오드부탄올(1.7g, 5.8mmole)을 천천히 적가 하였다. 실온에서 24시간 동안 교반한 후, 반응용기에 증류수를 첨가하여 반응을 중단시켰다. 반응 종료 후 에틸아세테이트로 추출한 후 유기층을 증류수로 수회 세척하였다. 세척이 완료되면 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다.

[0276] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) 1.83-1.94(t, $-CH_3$, 3H),(m, $-CH_2$, 2H), 1.44-1.50(m, $-CH_2$, 2H), 3.28-3.32(t, $-CH_2$, 2H), 3.88(s, -OCH3, 6H), 7.01-7.03(d, -Ar, 4H), 7.06(d, Ar-H, 2H), 7.10(m, Ar-H, 2H),7.48-7.51(d, -Ar, 2H), 7.63-7.65(m, -Ar, 6H), 8.27(s, -Ar, 2H)

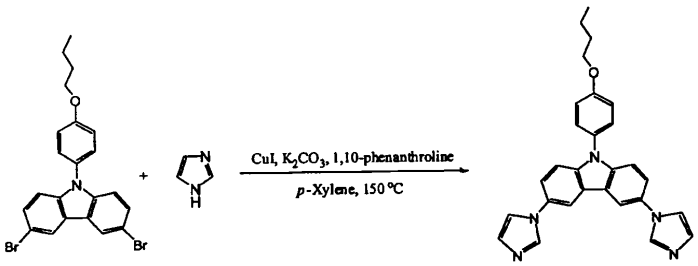
[0277] **6-6: 9-(4-부톡시페닐)-3,6-디브로모-9H-카바졸의 합성**

[0278] 

[0279] 250 mL 플라스크에 4-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)페놀(2 g, 4.8 mmole)을 넣고 질소환류하에서 무수 테트라하이드로퓨란 20 mL를 첨가하여 용해시킨 후 반응용기를 0℃로 냉각시켰다. 냉각이 완료되면 수소화나트륨(0.14 g, 5.92 mmole)를 첨가하고 실온에서 1시간 동안 교반한 후, 1-요오드부탄(0.84 g, 4.56 mmole)을 천천히 적가하였다. 실온에서 24시간 동안 교반한 후, 반응용기에 증류수를 첨가하여 반응을 중단시켰다. 반응 종료 후 에틸아세테이트로 추출한 후 유기층을 증류수로 수회 세척하였다. 세척이 완료되면 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다.

[0280] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) 8.13(s, Ar-H, 2H), 7.65(d, Ar-H, 2H), 7.36(d, Ar-H, 2H), 7.10(m, Ar-H, 2H), 7.06(d, Ar-H, 2H), 1.83-1.94(t, $-CH_3$, 3H),(m, $-CH_2$, 2H), 1.44-1.50(m, $-CH_2$, 2H), 3.28-3.32(t, $-CH_2$, 2H)

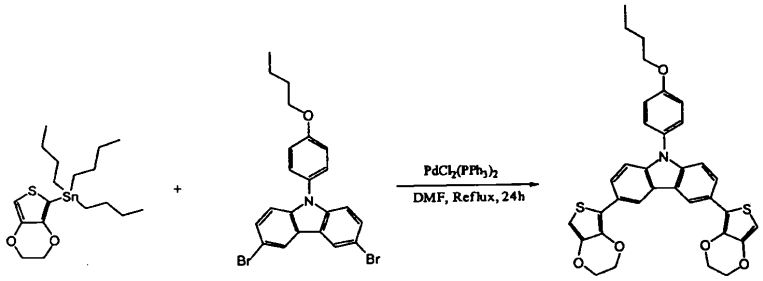
[0281] **6-7: 9-(4-부톡시페닐)-3,6-디(1H-이미다졸-1-일)-9H-카바졸의 합성**

[0282] 

[0283] 250 mL 둥근 플라스크에 9-(4-부톡시페닐)-3,6-디브로모-9H-카바졸(3 g, 6.34 mmole), 이미다졸(1.04 g, 15.22 mmol), 요오드화구리(0.24 g, 1.27 mmole), 1,10-페단쓰롤린(1,10-penanthroline, 0.23 g, 1.27 mmole), 탄산칼륨(5.26 g, 38.04 mmol)을 넣고 질소환류 하에서 파라-자일렌 20 mL를 첨가하여 용해시킨 후 150℃에서 24시간동안 환류 교반하였다. 증류수를 첨가하여 반응을 종료하고 에틸아세테이트로 추출한 후 유기층을 증류수로 수회 세척하였다. 세척이 완료되면 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다.

[0284] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) 1.83-1.94(t, $-CH_3$, 3H),(m, $-CH_2$, 2H), 1.44-1.50(m, $-CH_2$, 2H), 3.28-3.32(t, $-CH_2$, 2H), 3.88(s, $-OCH_3$, 6H), 7.14-7.17(d, Ar-H, 2H),7.36-7.49(m, -Ar, 10H), 7.91(s, -Ar, 2H), 8.13(d, -Ar, 2H)

[0285] **6-8: 9-(4-부톡시페닐)-3,6-비스(2,3-디하이드로싸이에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-일)-9H-카바졸**

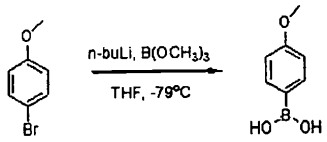
[0286] 

[0287] 250 mL 둥근 플라스크에 9-(4-부톡시페닐)-3,6-디브로모-9H-카바졸(2 g, 4.23 mmole), 2-(트리부틸스티닐)-3,4-에틸렌디옥시싸이오펜(4.37 g, 10.14 mmol), 비스(트리페닐포스핀)팔라듐(II) 클로라이드(0.59 g, 0.85 mmole)를 넣고 질소 환류 하에서 DMF 30 mL를 첨가하여 용해 시킨 후 150℃에서 24시간동안 환류 교반시켰다. 증류수를 첨가하여 반응을 종료하고 에틸아세테이트로 추출한 후, 증류수로 수회 세척하고, 세척이 완료되면 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다.

[0288] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) 1.83-1.94(t, $-CH_3$, 3H),(m, $-CH_2$, 2H), 1.44-1.50(m, $-CH_2$, 2H), 3.28-3.32(t, $-CH_2$, 2H), 3.88(s, -OCH3, 6H), 7.09-7.12(d, Ar-H), 7.29-7.32(d, Ar-H, 2H),7.41-7.44(d, -Ar, 2H), 7.74-7.77(d, -Ar, 2H), 8.44(s, -Ar, 2H)

[0289] **실시예7: 9-(4-부톡시-3,5-디메틸페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸의 합성**

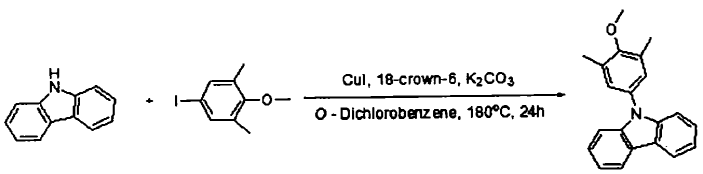
[0290] **7-1: 4-메톡시페닐보론산의 합성**

[0291] 

[0292] 250 mL 둥근 플라스크에 1-브로모-4-메톡시벤젠(15.0 g, 80.2 mmole)을 넣고 무수 테트라하이드로퓨란 150 mL를 첨가하여 용해시킨 후 온도를 -78℃로 냉각한다. 냉각이 완료되면 저온을 유지하면서 부틸리튬(5.65 g, 88.2 mmole)을 천천히 적가한 후 1시간 교반시켰다. 같은 온도에서 트리메틸 보레이트(16.7 g, 160.4 mmole)를 천천히 적가하고 추가로 1시간동안 교반 시킨 후 실온으로 승온하여 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종료 되면 6M 염산 수용액을 첨가하여 pH를 2로 맞추고 에틸아세테이트로 추출한 후 증류수로 수회 세척하였다. 세척이 완료되면 유기층을 무수 마그네슘 설페이트로 건조시키고 여과하였다. 유기용매를 증발시키고 잔류물을 소량의 테트라하이드로퓨란에 녹인 후 0℃에서 n-헥산을 첨가하여 결정으로 석출시켜 여과 후 건조시켜 제조하였다.

[0293] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 3.81(s, 3H, $-OCH_3$), 6.89-6.91(d, -Ar, 2H), 7.72-7.74(d, -Ar, 2H)

[0294] **7-2: 9-(4-메톡시-3,5-디메틸페닐)-9H-카바졸의 합성**

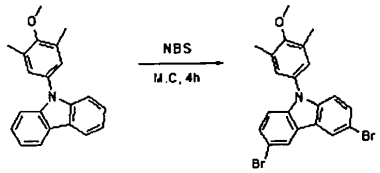
[0295] 

[0296] 둥근 플라스크에 카바졸(7 g, 41.86 mmole), 5-요오드-2-메톡시-1,3-디메틸벤젠(14.26 g, 54.42 mmole), 요오드화구리(I)(1.99 g, 10.47 mmol), 탄산칼륨(34.72 g, 251,18 mmol), 18-크라운-6(1.11 g, 4.19 mmol)을 넣고 1,2-디클로로벤젠 30 mL를 첨가하여 용해시키고 180℃에서 24시간 교반한 후 여과종이로 구리와 염을 거른 후에 에틸아세테이트로 추출한 후, 증류수로 수회 세척하였다. 세척이 완료되면 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다.

[0297] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 3.90(s, -OMe, 3H), 8.13(d, Ar-H, 2H), 7.44(d, Ar-H, 2H), 7.38(m, Ar-H, 2H),

7.32(d, Ar-H, 2H), 7.10(d, Ar-H, 2H), 2.35(s, CH, 6H)

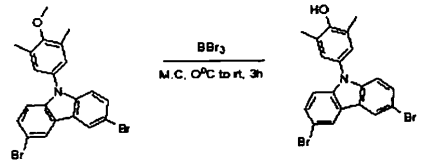
[0298] **7-3: 3, 6-디브로모-9-(4-메톡시-3,5-디메틸페닐)-9H-카바졸의 합성**

[0299] 

[0300] 250 mL 둥근 플라스크에 9-(4-메톡시-3,5-디메틸페닐)-9H-카바졸(3.38 g, 11.22 mmole)을 넣고 디클로로메탄 30 mL를 첨가하여 용해시킨 후 N-브로모숙신이미드(3.39 g, 22.44 mmole)를 첨가하고 실온에서 4시간 교반하였다. 반응이 종료되면 에틸아세테이트로 추출한 후 증류수로 수회 세척하였다. 세척이 완료되면 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다.

[0301] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ2.35(s, CH, 6H), 3.90(s, -OMe, 3H), 8.13(s, Ar-H, 2H), 7.65(d, Ar-H, 2H), 7.36(d, Ar-H, 2H), 7.06(d, Ar-H, 2H)

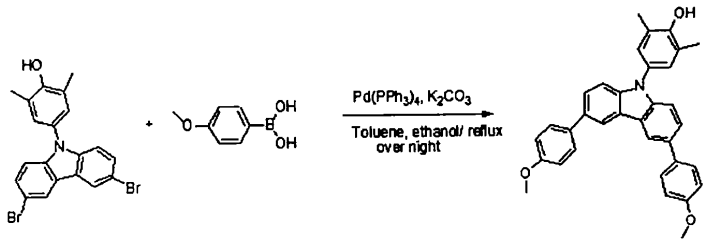
[0302] **7-4: 4-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)-2,6-디메틸페놀의 합성방법**

[0303] 

[0304] 250 mL 둥근 플라스크에 3,6-디브로모-9-(4-메톡시-3,5-디메틸페닐)-9H-카바졸(3.2 g, 6.96 mmole)을 넣고 디클로로메탄 30 mL를 첨가하여 용해시킨 후 온도를 0℃로 냉각한다. 냉각이 완료되면 BBr_3(1.65 mL, 17.40 mmol)를 천천히 적가하고 3시간동안 교반한 후 반응에 사용된 BBr_3의 3당량에 해당하는 양의 증류수를 첨가하여 반응을 종료시킨다. 반응이 종료되면 에틸아세테이트로 추출한 후 증류수로 수회 세척한다. 세척이 완료되면 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다.

[0305] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) 2.35(s, CH, 6H), 8.13(s, Ar-H, 2H), 7.65(d, Ar-H, 2H), 7.36(d, Ar-H, 2H), 7.06(d, Ar-H, 2H)

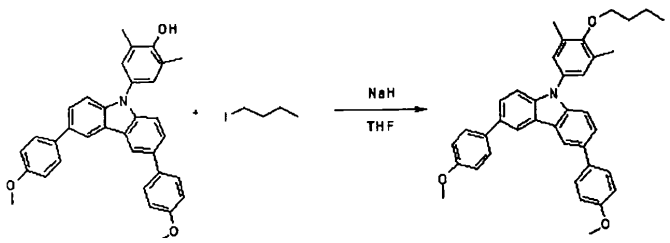
[0306] **7-5: 4-(3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)-2,6-디메틸페놀의 합성**

[0307] 

[0308] 250 mL 둥근 플라스크에 4-(3,6-디브로모-9H-카바졸-9-일)-2,6-디메틸페놀(2.13g, 4.80 mmole), 4-메톡시페닐보론산(2.19 g, 14.39 mmol), 탄산칼륨(1.99 g, 14.39 mmole), 테트라키스(트리페닐포스포린)팔라듐(0)(0.55 g, 0.1 mmole)을 넣고 질소환류 하에서 톨루엔/에탄올/H_2O(3:1:1) 60 mL를 첨가하여 용해시킨 후. 80℃에서 48시간 동안 환류 교반한다. 반응이 종료되면 에틸아세테이트로 추출한 후, 증류수로 수회 세척한다. 세척이 완료되면 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다.

[0309] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) 2.35(s, CH, 6H), 3.88(s, -OCH3, 6H), 7.01-7.03(d, -Ar, 4H), 7.06(d, Ar-H, 2H), 7.48-7.51(d, -Ar, 2H), 7.63-7.65(m, -Ar, 6H), 8.27(s, -Ar, 2H)

[0310] **7-6: 9-(4-부톡시-3,5-디메틸페닐)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸의 합성**

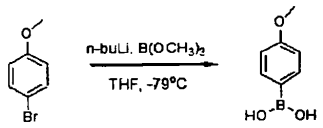
[0311] 

[0312] 250 mL 둥근플라스크에 4-(3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)-2,6-디메틸페놀(1.89 g, 3.79 mmole)을 넣고 무수 테트라하이드로퓨란 20 mL를 첨가하여 용해시킨 후 0℃로 반응용기를 냉각시킨다. 냉각이 완료되면 수소화나트륨(0.17 g, 5.7 mmole)을 넣고 실온에서 1시간 교반한 후, 2-요오드부탄올(1.7 g, 5.8 mmole)을 천천히 적가 하였다. 실온에서 12시간동안 교반한 후, 반응용기에 물을 넣어 반응을 종료시켰다. 반응이 종료되면 용매를 제거하고 에틸아세테이트로 추출한 후 증류수로 수회 세척하였다. 세척이 완료되면 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다.

[0313] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) 1.83-1.94(t, $-CH_3$, 3H),(m, $-CH_2$, 2H), 1.44-1.50(m, $-CH_2$, 2H), 2.35(s, CH, 6H), 3.28-3.32(t, $-CH_2$, 2H), 3.88(s, -OCH3, 6H), 7.01-7.03(d, -Ar, 4H), 7.06(d, Ar-H, 2H), 7.48-7.51(d, -Ar, 2H), 7.63-7.65(m, -Ar, 6H), 8.27(s, -Ar, 2H)

[0314] **실시예8: 9-헥실-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸의 합성**

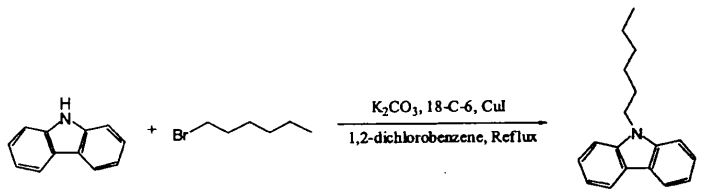
[0315] **8-1: 4-메톡시페닐보론산의 합성**

[0316] 

[0317] 250 mL 둥근 플라스크에 1-브로모-4-메톡시벤젠(15.0 g, 80.2 mmole)을 넣고 무수 테트라하이드로퓨란 150 mL를 첨가하여 용해시킨후 -78℃로 냉각시켰다. 냉각이 완료되면 저온을 유지하면서 부틸리튬(5.65 g, 88.2 mmole)을 천천히 적가한후 1시간 동안 교반시켰다. 같은 온도에서 트리메틸 보레이트(16.7 g, 160.4 mmole)를 천천히 적가한후, 추가로 1시간동안 교반 시키고 실온으로 승온 한후 실온에서 12시간동안 교반하였다. 반응이 종료되면 6M 염산 수용액으로 pH를 2로 맞추고 에틸아세테이트로 추출한 후 증류수로 수회 세척하였다. 세척이 완료되면 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 여과하였다. 유기용매를 증발시키고 잔류물을 소량의 테트라하이드로퓨란에 녹인후 0℃에서 n-헥산을 첨가하여 결정으로 석출시켜 여과하고 건조시켰다.

[0318] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 3.81(s, 3H, $-OCH_3$), 6.89-6.91(d, -Ar, 2H), 7.72-7.74(d, -Ar, 2H)

[0319] **8-2: 9-헥실-카바졸의 합성**

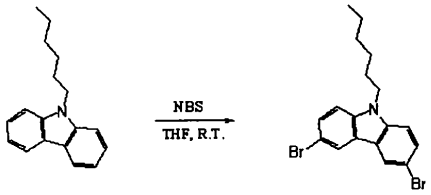
[0320] 

[0321] 250 mL 둥근 플라스크에 카바졸(5 g, 29.9 mmole), 1-브로모헥산(4.84 g, 29.3 mmole), 요오드화구리(I)(0.57 g, 2.99 mmol), 탄산칼륨(12.4 g, 89.71 mmol), 18-크라운-6(0.79 g, 2.99 mmol)을 넣고 질소환류 하에서 1,2-디클로로벤젠 20 mL을 첨가하여 용해시킨후 180℃에서 24시간 교반시켰다. 여과종이로 구리와 염을 거른후 에틸아세테이트로 추출하고, 증류수로 여러 번 세척하였다. 세척이 완료되면 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한후, 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다.

[0322] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 0.86-1.90(t, $-CH_3$, 3H), 1.31-1.43(m, $-CH_2$, 6H), 1.89-1.92(m, $-CH_2$, 2H), 4.31-

4.36(t, $-CH_2$, 2H), 7.22-7.28(m, -Ar, 2H), 7.41-7.49(m, -Ar, 4H), 8.10-8.13(d, -Ar, 2H)

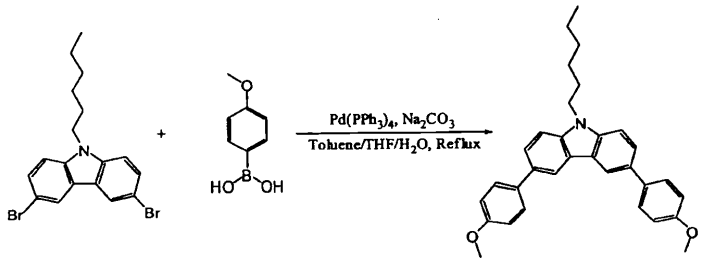
[0323] **8-3: 3, 6-디브로모-9-헥실-9H-카바졸의 합성**

[0324] 

[0325] 250 mL 둥근플라스크에 9-(4-헥실-9H-카바졸(6.2 g, 24.66 mmole)을 넣고 THF 30 mL를 첨가하여 용해시킨후 N-브로모숙신이미드(9 g, 50.56 mmole)를 첨가하고 실온에서 4시간 교반하였다. 반응이 종료되면 용매를 제거한후 에틸아세테이트로 추출하고 증류수로 수회 세척하였다. 세척이 완료되면 유기층을 무수 마그네슘설페이트로 건조한후 감압 하에서 용매를 제거하고, 관 크로마토그래피로 생성물을 분리하였다.

[0326] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 0.86-1.90(t, $-CH_3$, 3H), 1.31-1.43(m, $-CH_2$, 6H), 1.89-1.92(m, $-CH_2$, 2H), 4.31-4.36(t, $-CH_2$, 2H), 7.36(d, Ar-H, 2H), 7.10(m, Ar-H, 2H), 7.06(d, Ar-H, 2H)

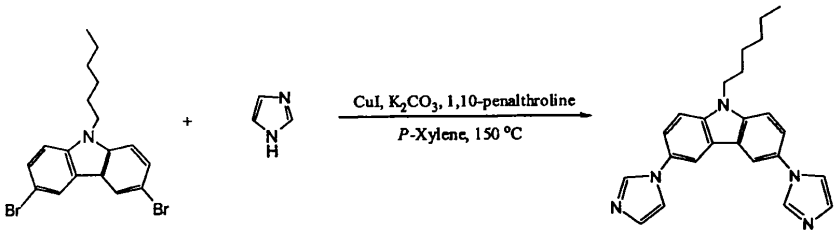
[0327] **8-4: 9-헥실-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸의 합성**

[0328] 

[0329] 4-(3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸-9-일)페놀 대신에 3,6-디브로모-9-4-헥실-9H-카바졸을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6-5와 동일한 방법으로 제조하였다.

[0330] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) δ 0.86-1.90(t, $-CH_3$, 3H), 1.31-1.43(m, $-CH_2$, 6H), 1.89-1.92(m, $-CH_2$, 2H), 4.31-4.36(t, $-CH_2$, 2H), 7.01-7.05(d, Ar-H, 4H), 7.43-7.46(d, Ar-H, 2H), 7.63-7.69(d, Ar-H, 6H), 8.29(s, Ar-H, 2H)

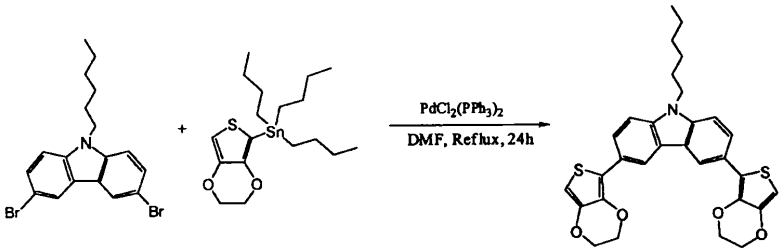
[0331] **8-5: 9-헥실-3,6-디(1H-이미다졸-1-일)-9H-카바졸의 합성**

[0332] 

[0333] 9-(4-부톡시페닐)-3,6-디브로모-9H-카바졸 대신 3,6-디브로모-9-헥실-9H-카바졸을 사용한 것을 제외하고는 실시예 6-7과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0334] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) 0.86-0.90(t, $-CH_3$, 3H),1.32-1.43(m, $-CH_2$, 6H), 1.90-1.92(t, $-CH_2$, 2H), 4.36-4.4(t, N-CH_2, 2H), 7.26(s, Ar-H, 2H), 7.36(s, Ar-H, 2H), 7.53(s, -Ar, 4H), 7.90(s, -Ar, 2H), 8.09(s, -Ar, 2H)

[0335] **8-6: 3,6-비스(2,3-디하이드로싸이에노[3,4-b][1,4]디옥신-5-일)-9-헥실-9H-카바졸의 합성**

[0336] 

[0337] 9-(4-부톡시페닐)-3,6-디브로모-9H-카바졸 대신에 3,6-디브로모-9-헥실-9H-카바졸을 사용한 것 이외에는 실시예 6-8과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0338] ^{1}H NMR(300MHz, $CDCl_3$) 0.86-0.90(t, $-CH_3$, 3H),1.32-1.43(m, $-CH_2$, 6H), 1.90-1.92(t, $-CH_2$, 2H), 3.28-3.32(t, $-CH_2$, 2H), 3.88(s, $-OCH_3$, 6H), 4.36-4.4(t, N-CH_2, 2H), 7.09-7.12(d, Ar-H), 7.29-7.32(d, Ar-H, 2H),7.41-7.44(d, -Ar, 2H), 7.74-7.77(d, -Ar, 2H), 8.44(s, -Ar, 2H)

[0339] **실시예9: 정공수송물질(HTM)을 함유한 이온성 준고체 고분자 전해질(E3)의 제조**

[0340] 아세토니트릴 용매에 다음과 같은 물질들을 하기에 기재된 몰농도가 되도록 혼합하여 이온성 액체전해질을 제조하였다:

[0341] DMPII(1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide): 0.6 몰(M),

[0342] LiI: 0.1 몰(M)

[0343] I_2: 0.05 몰(M)

[0344] tBP(tetrabutylammonium hexafluorophosphate):0.5 몰(M)

[0345] 상기 액체전해질에, 액체전해질 100중량부를 기준으로 고체전해질용 고분자로서 분자량(M_n)이 1,000,000인 PEO[Poly(ethylene oxide)] 및 분자량(M_n)이 725인 PPG[Poly(propylene glycol)]를 각각 6 중량부 및 4 중량부로 혼합하고, 상기 고체전해질용 고분자 100 중량부를 기준으로 상기 실시예1의 정공수송물질인 9-(2-부톡시에틸)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸(BMPC)을 20 중량부로 혼합하여 정공수송물질(HTM)을 함유한 준고체 고분자 전해질을 제조하였다.

[0346] **실시예10~13: 정공수송물질(HTM)을 함유한 이온성 준고체 고분자 전해질의 제조**

[0347] 본 발명의 정공수송물질인 9-(2-부톡시에틸)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸(BMPC)을 고체전해질용 고분자 100 중량부를 기준으로 각각 5 중량부(실시예10), 10 중량부(실시예11), 15 중량부(실시예12), 30 중량부(실시예13)로 브랜드한 것을 제외하고는 상기 실시예9와 동일한 방법으로 정공수송물질(HTM)을 함유한 준고체 고분자 전해질을 제조하였다.

[0348] **비교예1: PEO 고분자 전해질(E1)의 제조**

[0349] 상기 실시예8에서 제조된 액체전해질에, 상기 액체전해질 100 중량부를 기준으로 분자량(M_n)이 1,000,000인 PEO[Poly(ethylene oxide)]를 10 중량부로 혼합하여 PEO 고분자 전해질을 제조하였다.

[0350] **비교예2: PEO/PPG 고분자 전해질(E2)의 제조**

[0351] 상기 실시예9에서 제조된 액체전해질에, 상기 액체전해질 100 중량부를 기준으로 분자량(M_n)이 1,000,000인 PEO[Poly(ethylene oxide)] 6 중량부 및 분자량(M_n)이 725인 PPG[Poly(propylene glycol)] 4 중량부를 혼합하여 PEO/PPG 고분자 전해질을 제조하였다.

[0352] **실시예 14: 염료감응 태양전지의 제조**

[0353] 다음의 공정에 따라 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0354] 1.FTO 유리기판을 수산화나트륨 세정용액에 넣고 1시간 동안 초음파 세척한 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세

척하고, 질소가소를 이용해 건조시켰다.

[0355] 2.세척된 FTO 유리기판을 40mM 농도의 $TiCl_4$ 수용액에 담근 후 70℃ 오븐에서 30분 간 가열하였다.

[0356] 3.$TiCl_4$ 처리된 FTO 유리기판을 증류수와 에탄올을 이용하여 세척한 후, 질소가스를 이용하여 건조시키고, 80℃ 오븐에서 10분 간 가열하였다.

[0357] 4.이어서, $TiCl_4$ 처리된 FTO 유리기판에 13nm 입자 크기의 TiO_2 페이스트를 닥터 블레이드(doctor blade) 방법으로 코팅하고, 상온에서(20℃) 2시간 동안 건조시켰다.

[0358] 5.TiO_2가 코팅된 FTO 유리기판을 80℃ 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다.

[0359] 6.이어서, TiO_2가 코팅된 FTO 유리기판을 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500℃에서 30분간 소성시켰다.

[0360] 7.상기 소성된 FTO 유리기판을 입자크기 400nm인 TiO_2 페이스트를 닥터 블레이드 방법으로 코팅하였다. 그리고 상온에서(20℃) 2시간 동안 건조시킨 후, 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500℃에서 30분간 소성시켰다.

[0361] 8.이어서, 상기 소성된 FTO 유리기판을 40mM $TiCl_4$ 수용액에 30분 동안 담근 후, 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고 질소가스를 이용하여 건조시키고, 80℃ 오븐에서 10분 동안 건조하였다.

[0362] 9.이어서, 상기 건조된 FTO 유리기판을 히팅건(heating gun)을 이용하여 30분 동안 소결한 후에 0.3mM로 희석된 N719 염료 용액(dye slution)(EtOH)에 딥핑(dipping)하여 12시간 동안 염료를 흡착시켰다.

[0363] 10.상기 염료가 흡착된 FTO 유리기판을 에탄올로 세척한 후, 질소가스를 이용하여 건조시켰다.

[0364] 11.FTO 유리기판(상대전극용)에 전해질을 주입하기 위한 지름 0.6mm의 두개 구멍을 한 개 뚫었다.

[0365] 12.이어서, FTO 유리기판을 H_2O/아세톤/HCl(4:4:2, v/v/v%) 수용액에 1시간 동안 담가서 초음파 세척기로 세척하고, 70℃ 오븐에서 30분 동안 건조시켰다.

[0366] 13.이어서, FTO 유리기판을 Pt 용액(1mL 에탄올 용액에 2mg의 H_2PtCl_6을 녹인)으로 스핀 코팅한 후 히팅건을 이용하여 400℃에서 15분간 가열시켰다.

[0367] 14.상기에서 제조된 산화전극과 환원전극을 고분자 실링 필름(sealing film)을 이용하여 80℃로 가열된 핫프레스(hot press)를 이용하여 합체하였다.

[0368] 15.합체된 셀에 진공펌프라인을 이용하여 상기 실시예 9에서 제조된 HTM을 함유한 이온성 준고체 고분자 전해질(E3)을 주입한 후, 60℃ 핫플레이트(hot plate) 위에서 용매를 증발시켜 free-standing 상태의 준고체 고분자 전해질을 형성하였다.

[0369] 16.상기 두개 구멍을 실링필름과 커버 글래스(cover glass)로 밀봉하였다.

[0370] **실시예 15~18: 염료감응 태양전지의 제조**

[0371] 실시예 9에서 제조된 HTM을 함유한 이온성 준고체 고분자 전해질(E3)을 대신 상기 각각 실시예 10~13에서 제조된 이온성 준고체 고분자 전해질을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 14과 동일한 방법으로 각각 실시예 15~18의 태양전지를 제조하였다.

[0372] **비교예3 : 염료감응 태양전지의 제조**

[0373] 전해질로서, 상기 비교예 1에서 제조된 PEO 고체전해질(E1)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 14와 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

[0374] **비교예4 : 염료감응 태양전지의 제조**

[0375] 전해질로서, 상기 비교예 2에서 제조된 PEO/PPG 고체전해질(E2)을 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 14와 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

[0376] **시험예 1: 전해질의 이온전도도 측정**

[0377] 실시예9(E3), 비교예1(E1) 및 비교예2(E2)에서 제조된 고분자 전해질의 이온전도도를 측정하기 위하여, FTO | 전해질 | Pt 셀을 제작하여 AC 임피던스를 측정한 다음, 아래의 식을 이용하여 이온전도도를 계산하고, 그 결과를 하기 표1에 나타내었다.

[0378] $$\sigma = \frac{l}{R \cdot A}$$ A : area, l : thickness

표 1

[0379]

전해질	이온전도도, s(mS/cm)
비교예1(E1)	0.37 mS/cm
비교예2(E2)	0.42 mS/cm
실시예9(E3)	0.79 mS/cm

[0380] 상기 표1로부터 확인되는 바와 같이, 이온전도도 계산 결과, 실시예9의 전해질(E3), 즉 정공수송물질인 BMPC(9-(2-부톡시에틸)-3,6-비스(4-메톡시페닐)-9H-카바졸)를 20 중량부로 함유한 본 발명의 준고체 고분자 전해질이 가장 높은 이온전도도를 나타냈다.

[0381] **시험예 2: 염료감응 태양전지의 성능 평가**

[0382] 상기 실시예14 및 비교예 3 및 4에서 제조된 염료감응 태양전지를 사용하여 1 sun(100 mW/cm^2) 일루미네이션(illumination) 조건에서 광전류-전압을 측정하고, 그 결과를 하기 표2에 나타내었다. 실시예14 및 비교예 3 및 4의 염료감응 태양전지의 전류-전압곡선은 도1에 도시되었다. 또한, 광전변환효율(IPCE)은 도2에 도시되었다.

표 2

[0383]

태양전지	V_{oc}(V)	J_{sc}(mA/cm^2)	FF(%)	η(%)
비교예3(E1 사용)	0.69	13.60	0.67	6.33
비교예4(E2 사용)	0.70	14.50	0.69	7.07
실시예14(E3 사용)	0.78	15.22	0.74	8.64

[0384] 상기 표2 및 도1 및 도2로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명의 정공수송물질(BMPC)을 포함한 전해질 E3를 사용한 태양전지의 경우, 1 sun(100mW/cm^2) 기준에서 V_{oc}는 0.78 V, J_{sc} 15.22 mA/cm^2, Fill factor는 0.74%, η은 8.64%로 가장 높은 성능을 나타냈다.

[0385] **시험예 3: 정공수송물질(HTM)의 농도 변화에 따른 염료감응 태양전지의 성능 평가**

[0386] 각기 다른 농도의 정공 수송 물질(BMPC)을 포함하는 준고체 고분자 전해질(실시예 10~13 제조)을 포함하여 제조된 상기 실시예14~18의 염료감응 태양전지의 성능을 평가하기 위하여, AM 1.5(100mW/cm^2)의 조건에서 전류-전압을 측정하였다.

[0387] 측정결과, 전류-전압곡선은 도3과 같이 나타났다.

[0388] 도3의 전류-전압곡선에서 다른 농도와 비교하여 BMPC 20 중량부를 포함한 실시예9의 전해질을 사용한 실시예 14의 태양전지에서 가장 우수한 성능이 나타난 것은, 그러한 농도에서 준고체 고분자 전해질이 적합한 겔 상태를 형성하고, 작동 전극(working electrode)에서 TiO_2와 전해질간의 상호작용(interaction)이 용이해져서 전자의 이동이 활발해지기 때문인 것으로 보인다.

[0389] **시험예 4: 염료감응 태양전지 셀의 내부 전하이동 저항 특성**

[0390] 실시예9(E3), 비교예1(E1), 비교예2(E2)에서 제조된 전해질의 염료감응 태양전지 내에서의 전하이동 저항(charge transfer resistance)을 측정하기 위하여 1 sun(100mW/cm^2) 조건하에서 AC 임피던스를 측정한 Nyquist

plot를 도4에 나타내었다. 이 때, 내부 저항을 구하기 위하여 설정한 등가회로는 도5에 나타내었다. 임피던스 fitting에 의하여 각각 계면의 내부 저항을 구하고, 그 결과를 표3에 나타내었다.

표 3

[0391]

전해질	R_s(Ω)	$R1_{CT}$(Ω)	$R2_{CT}$(Ω)
비교예1(E1)	11.73	21.28	17.63
비교예2(E2)	12.90	15.05	9.129
실시예9(E3)	7.626	16.81	7.626

[0392] 상기 표3으로부터 확인되는 바와 같이, 본 발명의 정공수송물질(BMPC)을 포함하여 제조된 실시예 9의 전해질 E3는 TiO_2/염료/전해질 계면에서 낮은 저항을 나타냈다. 이러한 낮은 저항은 전자의 빠른 이동을 가능하게 하여 염료감응 태양전지의 효율을 향상시킨다.

[0393] **비교 시험예1: PEO 고분자 전해질의 특성 및 셀 효율**

[0394] PEO 고분자 전해질은 $(PEO)_NKI$(혹은 LiI)-I_2의 혼합으로 제조되며, KI가 1몰일때, PEO의 N은 각각 5, 8, 10, 12, 20, 30, 40, 50몰이며, 다음과 같이 [PEO 5몰 : KI 1몰], [PEO 8몰 : KI 1몰], [PEO 10몰 : KI 1몰] 비율로 제조될 수 있다. 그리고 KI 1몰일 때 I_2의 몰은 [KI:I_2]=1:0.1 몰비율로 아세토니트릴 용매에 넣어 혼합할 수 있으며, 하기 표4는 [PEO:KI=12:1]일 때 각각의 KI-I_2 몰비율 및 온도에 따른 전도도를 나타낸다.

표 4

[0395]

Mole ratio of KI-I_2	Conductivity(S/cm)		
	303K	318K	333K
1:0.105	4.26×10^{-5}	5.94×10^{-5}	8.01×10^{-5}
1:0.100	5.16×10^{-5}	7.37×10^{-5}	1.13×10^{-4}
1:0.095	3.60×10^{-5}	5.13×10^{-5}	6.00×10^{-5}
1:0.087	1.77×10^{-5}	3.09×10^{-5}	4.07×10^{-5}
1:0.080	1.01×10^{-5}	2.12×10^{-5}	2.84×10^{-5}

[0396] 하기 표5는 PEO/KI(혹은 LiI)/I_2 고분자 전해질이 염료감응 태양전지에 사용되었을 때의 셀 효율을 나타낸다.

표 5

[0397]

Mole ratio of EO:KI:I_2	J_{sc}(mA/cm^2)	V_{oc}(V)	FF(%)	η(%)
12:1:0.111	5.042	0.617	0.631	1.964
12:1:0.105	6.124	0.593	0.563	2.044
12:1:0.100	5.249	0.631	0.560	1.856

[0398] **비교 시험예2: PVdF-HFP/PS 고분자 전해질의 특성 및 셀 효율**

[0399] PVdF-HFP/PS 고분자 전해질을 사용하여 제조된 염료감응 태양전지의 전류-전압 곡선을 도5에 도시하였다. 그리고, 상기 염료감응 태양전지의 효율을 하기 표6에 나타내었다.

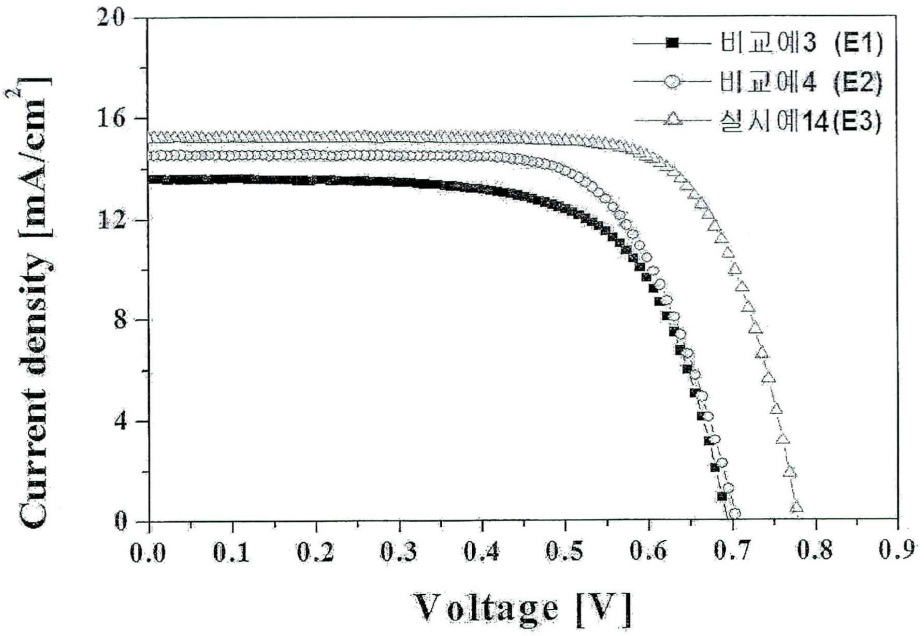
표 6

[0400]

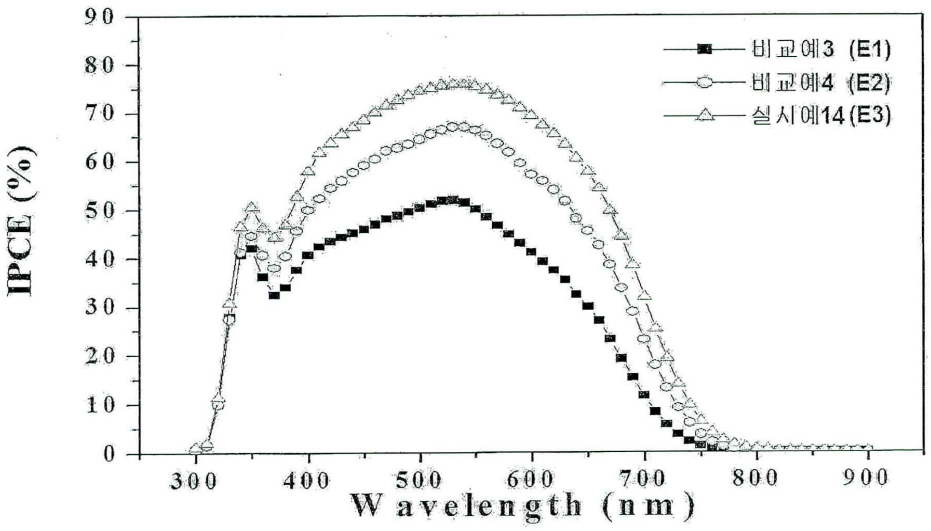
전해질	V_{oc}(V)	J_{sc}(mA/cm^2)	FF(%)	η(%)
PVdF-HFP/PS(1:1)	0.73	11.4	0.65	5.39
PVdF-HFP/PS(2:1)	0.71	11.8	0.64	5.37
PVdF-HFP/PS(3:1)	0.76	11.6	0.66	5.75
PVdF-HFP	0.74	11.6	0.63	5.39

도면

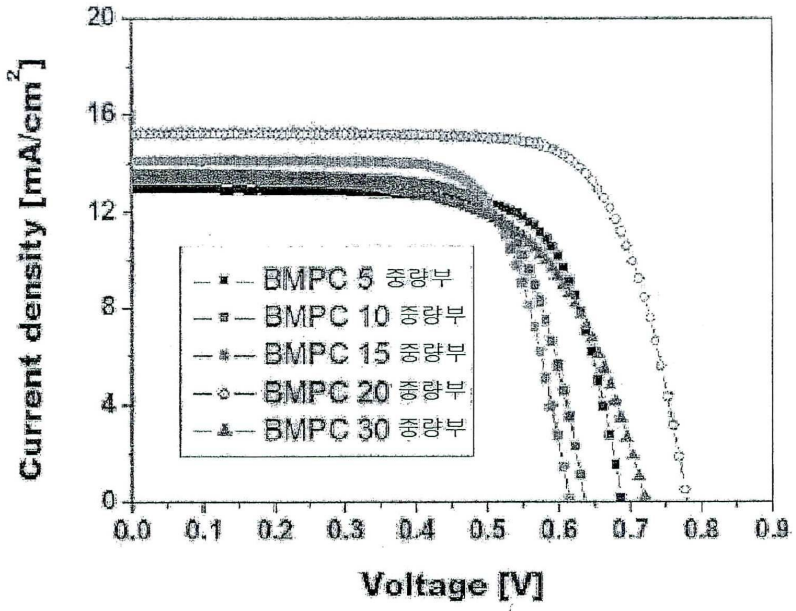
도면1



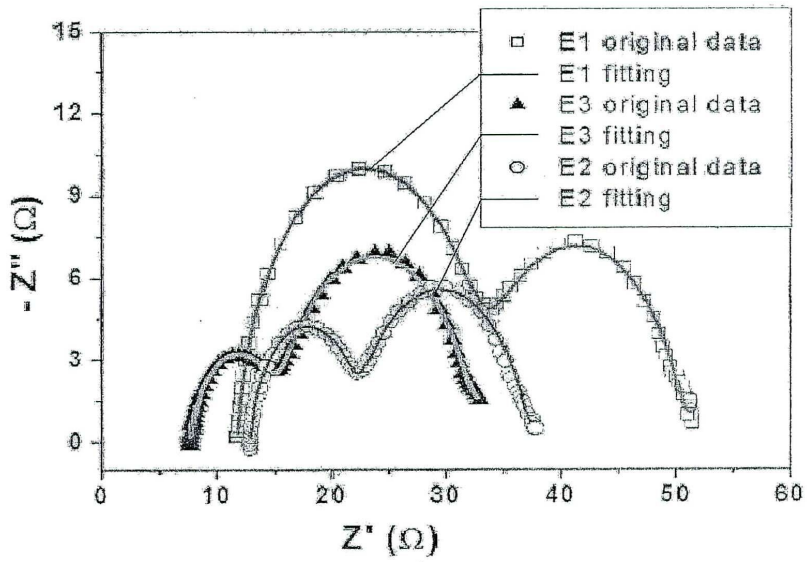
도면2



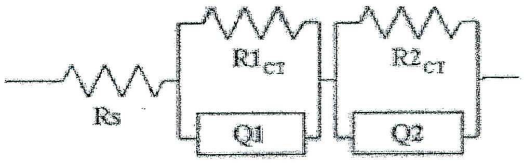
도면3


Current density [mA/cm^2]
Voltage [V]
BMPC 5 중량부
BMPC 10 중량부
BMPC 15 중량부
BMPC 20 중량부
BMPC 30 중량부

도면4


-Z'' (Ω)
Z' (Ω)
E1 original data
E1 fitting
E3 original data
E3 fitting
E2 original data
E2 fitting

도면5


Rs
R1CT
Q1
R2CT
Q2