



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호

10-2011-0063623

(43) 공개일자

2011년06월13일

(51) Int. Cl.

C07F 15/00 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)

(21) 출원번호

10-2011-0049488(분할)

(22) 출원일자

2011년05월25일

심사청구일자

2011년05월25일

(62) 원출원

특허 10-2009-0040255

원출원일자

2009년05월08일

심사청구일자

2009년05월08일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울 성북구 안암동5가 1

(72) 발명자

고재중

충청북도 청주시 흥덕구 가경동 효성아파트 101동 1003호

김점중

경상남도 사천시 사천읍 구암리 524 원광이안애아파트 106-1303

(74) 대리인

박보경, 송경근

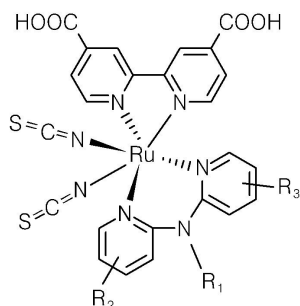
전체 청구항 수 : 총 11 항

(54) 신규의 양쪽친화성 화합물, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 염료를 이용한 염료감응 태양전지

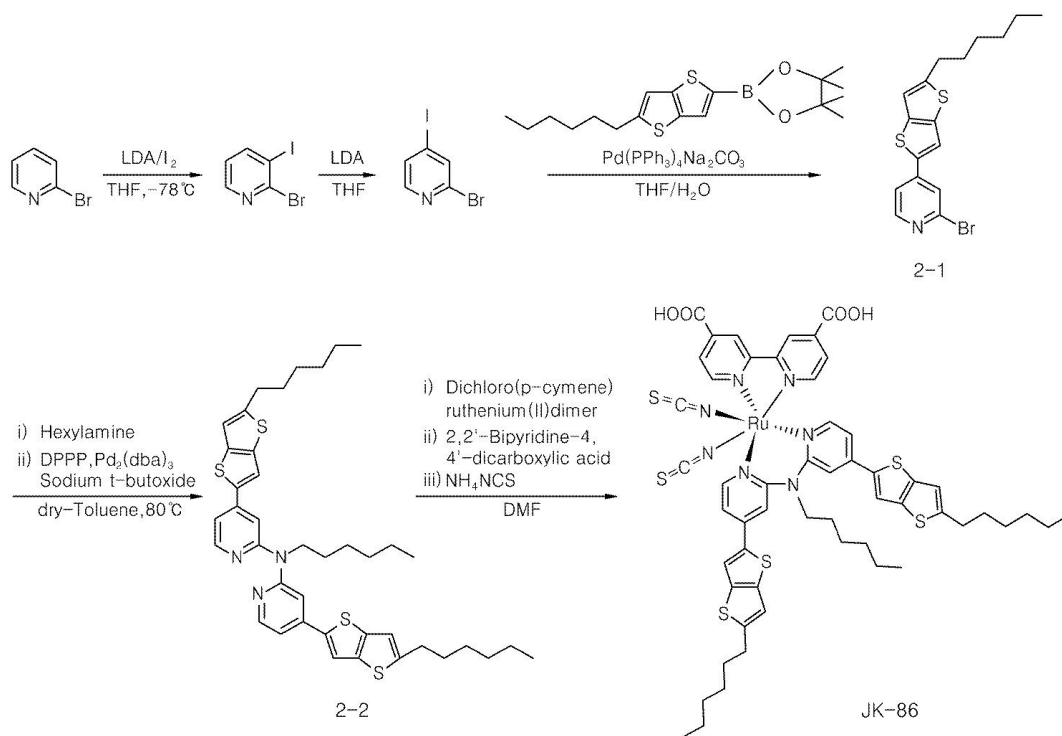
(57) 요약

본 발명은 신규한 양쪽친화성 화합물인 하기 화학식 1의 화합물을 개시한다. 이 양쪽친화성 화합물을 포함하는 염료를 금속 산화물층에 흡착시켜 성능이 우수한 염료감응 태양전지를 형성할 수 있다.

<화학식 1>



대표도

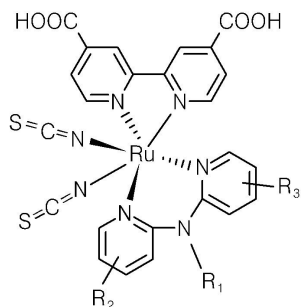


특허청구의 범위

청구항 1

하기 화학식 1의 양쪽친화성(amphiphilic) 화합물.

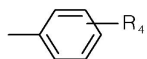
<화학식 1>



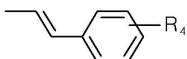
[상기 화학식 1의 R₁은 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl), 페닐(phenyl), 탄소수 1 내지 20의 알킬페닐(alkylphenyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

상기 화학식 1의 R₂ 및 R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시(alkyloxy), 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

<화학식 2>



<화학식 3>



상기 화학식 2 및 화학식 3의 R₄는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.]

청구항 2

제1항에 있어서,

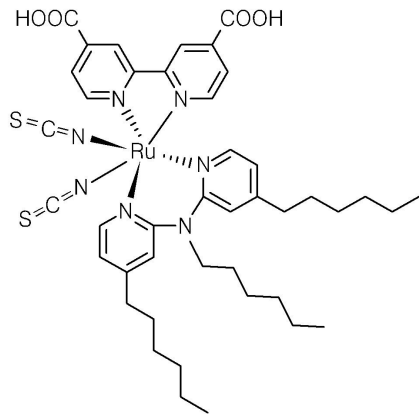
상기 화학식 1의 R₂와 R₃는 동일한 화학식을 갖는 것을 특징으로 하는 양쪽친화성 화합물.

청구항 3

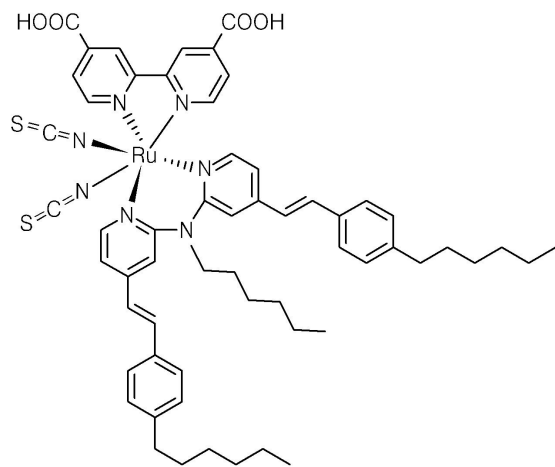
제1항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 14, 15, 17 내지 19의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 양쪽친화성 화합물.

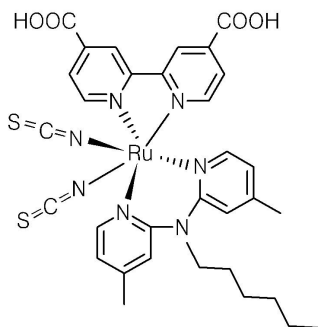
<화학식 14>



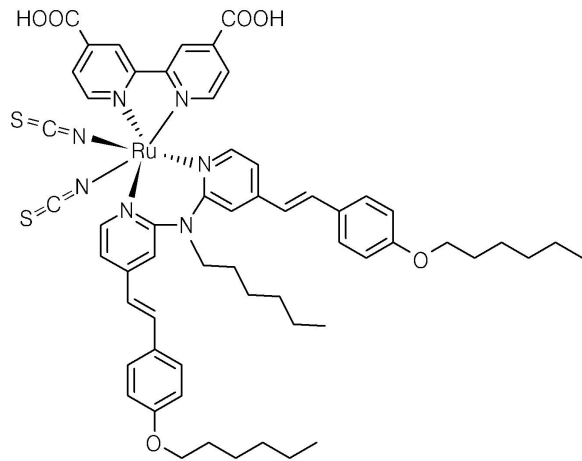
<화학식 15>



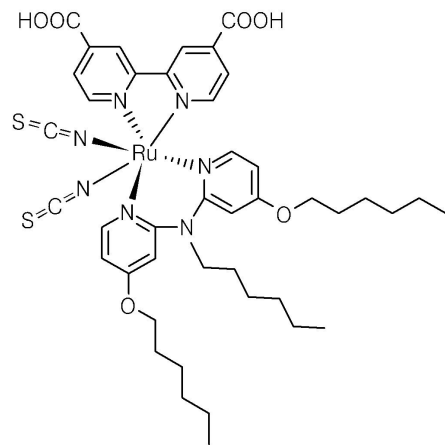
<화학식 17>



<화학식 18>



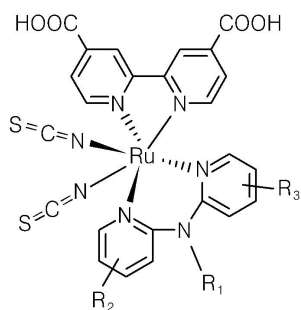
<화학식 19>



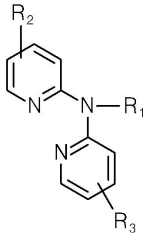
청구항 4

하기 화학식 20의 화합물에 하기 화학식 21의 화합물, 하기 화학식 22의 화합물 및 화학식 23의 화합물을 순차적으로 반응시키는 단계를 포함하여 하기 화학식 1의 화합물을 제조하는 것을 특징으로 하는 양쪽친화성 (amphiphilic) 화합물의 제조방법.

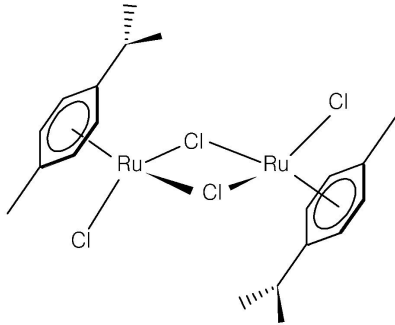
<화학식 1>



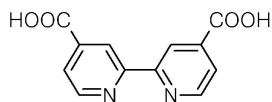
<화학식 20>



<화학식 21>



<화학식 22>



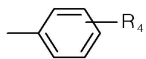
<화학식 23>



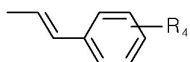
[상기 화학식 1과 화학식 20의 R_1 은 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl), 페닐(phenyl), 탄소수 1 내지 20의 알킬페닐(alkylphenyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

상기 화학식 1과 화학식 20의 R_2 및 R_3 는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시(alkyloxy), 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

<화학식 2>



<화학식 3>



상기 화학식 2 및 화학식 3의 R_4 는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.]

청구항 5

제4항에 있어서,

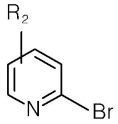
상기 화학식 1과 화학식 20의 R_2 와 R_3 는 동일한 화학식을 갖는 것을 특징으로 하는 양쪽친화성 화합물 제조방법.

청구항 6

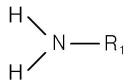
제5항에 있어서,

상기 화학식 20의 화합물은 하기 화학식 24의 화합물과 하기 화학식 25의 화합물을 반응시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 양쪽친화성 화합물 제조방법.

<화학식 24>



<화학식 25>

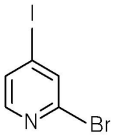


청구항 7

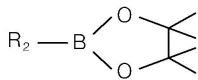
제6항에 있어서,

상기 화학식 24의 화합물은 하기 화학식 26의 화합물과 하기 화학식 27의 화합물을 반응시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 양쪽친화성 화합물 제조방법.

<화학식 26>



<화학식 27>

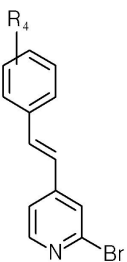


청구항 8

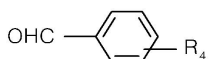
제6항에 있어서,

상기 화학식 24의 화합물은 하기 화학식 28의 화합물이고, 하기 화학식 28의 화합물은 하기 화학식 29의 화합물과 하기 화학식 30의 화합물을 반응시켜 제조하는 것을 특징으로 하는 양쪽친화성 화합물 제조방법.

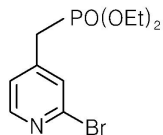
<화학식 28>



<화학식 29>



<화학식 30>



청구항 9

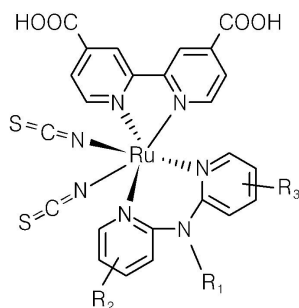
전도성 기관;

상기 전도성 기관 상에 형성되고, 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 염료가 흡착된 금속 산화물층을 포함하는 반도체 전극;

대향 전극; 및

상기 반도체 전극과 상기 대향 전극 사이를 채우는 전해질 용액;을 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양 전지.

<화학식 1>



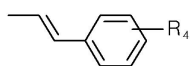
[상기 화학식 1의 R₁은 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl), 페닐(phenyl), 탄소수 1 내지 20의 알킬페닐(alkylphenyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

상기 화학식 1의 R₂ 및 R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시(alkyloxy), 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고,

<화학식 2>



<화학식 3>



상기 화학식 2 및 화학식 3의 R₄는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.]

청구항 10

제9항에 있어서,

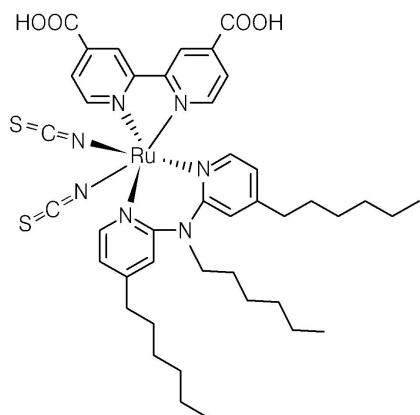
상기 화학식 1의 R₂와 R₃는 동일한 화학식을 갖는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

청구항 11

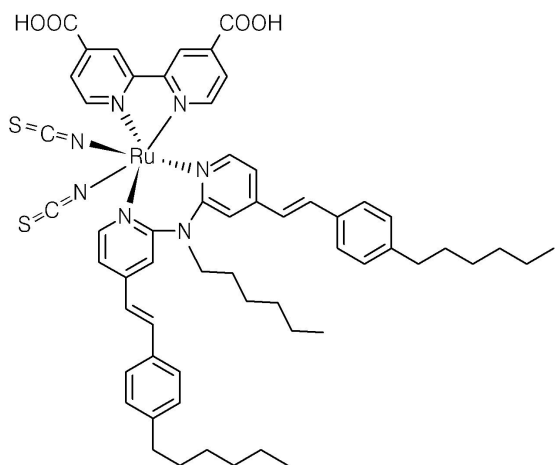
제9항에 있어서,

상기 화학식 1의 화합물은 하기 화학식 14, 15, 17 내지 19의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

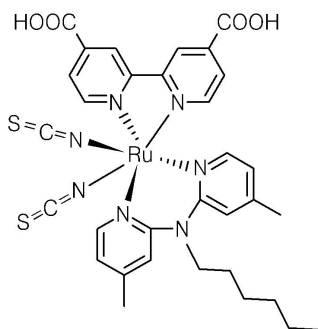
<화학식 14>



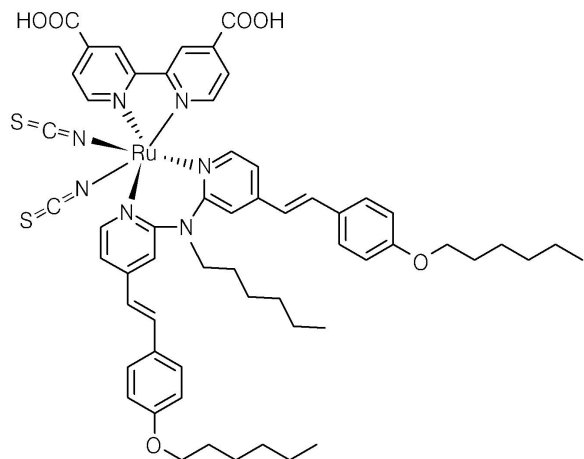
<화학식 15>



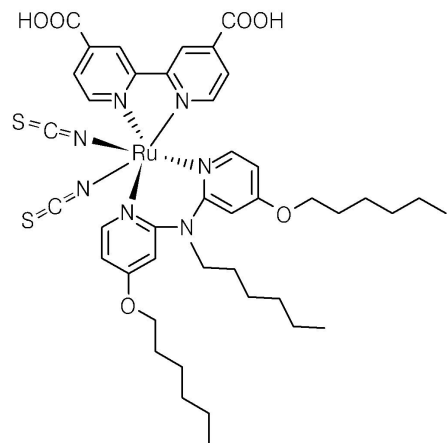
<화학식 17>



<화학식 18>



<화학식 19>



명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 양쪽친화성 화합물과 이를 염료로 사용한 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

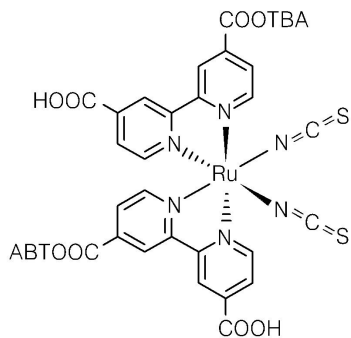
배경기술

[0002] 염료감응 태양전지는 실리콘 태양전지와는 달리 감광성 염료분자와 전이금속 산화물을 구성 재료로 하는 광전기 화학적 태양전지이다. 상세하게 상기 감광성 염료분자는 가시광선을 흡수하여 전자-홀 쌍(electron-hole pair)을 생성하고, 상기 생성된 전자가 상기 전이금속 산화물에 의해 기관으로 전달되어 광전기화학적 특성을 갖는다.

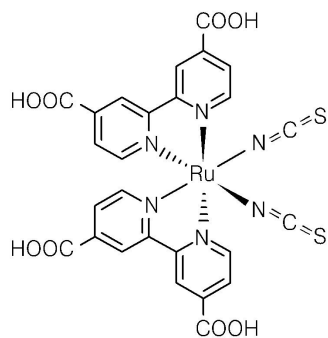
[0003] 지금까지 알려진 염료감응 태양전지 중 대표적인 예가 스위스의 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 염료감응 태양전지가 있다(미국 특허 제4,927,721호 및 동 제 5,350,644호). 일반적으로 그라첼 등에 의한 염료감응 태양전지들은 염료분자가 입혀진 나노입자 이산화티탄(TiO₂)으로 이루어지는 반도체 전극, 백금 전극, 그리고 이들 사이에 채워진 전해질 용액으로 구성되어 있다. 상기와 같은 염료감응 태양전지는 실리콘 태양전지에 비해 전력당 제조 원가가 저렴하기 때문에 태양전지로 유용성이 있다는 점에서 주목받아 왔다.

[0004] 한편, 종래 염료감응 태양전지에서 사용한 염료는 Ru(II)-polypyridyl 화합물을 연결시킨 Ru(dcb)(bpy)₂²⁺가 주요 염료로 알려져 있다(미국특허 제5,350,644호 참조). 또한 Ru, Os, Cu, Zn 등의 전이 금속에 질소를 포함하는 다양한 리간드를 포함하는 염료 등이 있다(미국특허, 제 6,350,946호, 미국특허 제 6,291,763, 미국특허 제 6,310, 262, 일본특허 특개2000-294306). 상기 염료들 중에서 나노입자 염료감응 태양전지의 Ru계 염료로 붉은

주홍색과 진한 청색을 나타내는 하기 화학식의 화합물들이(상표명: 'N719', 'N3' 등) 고효율의 염료감응 태양전지의 염료로 가장 널리 사용되고 있다. 그러나, 염료감응 태양전지의 상용화 및 응용성 확대를 위하여 다양한 색상의 염료 개발이 매우 중요하다.



<N-719>



<N3>

발명의 내용

해결하려는 과제

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는, 신규한 양쪽친화성 화합물을 제공하는 데 있다.

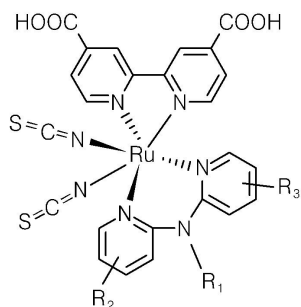
본 발명이 해결하고자 하는 다른 기술적 과제는, 신규한 양쪽친화성 화합물의 제조방법을 제공하는 데 있다.

본 발명이 해결하고자 하는 또 다른 기술적 과제는, 상기의 신규한 화합물을 포함하는 염료를 이용하여, 성능이 우수한 염료감응 태양전지를 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

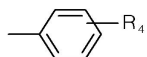
상기의 기술적 과제를 달성하기 위한, 본 발명에 따른 양쪽친화성(amphiphilic) 화합물은 하기 화학식 1의 화합물이다.

<화학식 1>

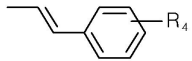


상기 화학식 1의 R₁은 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl), 페닐(phenyl), 탄소수 1 내지 20의 알킬페닐(alkylphenyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 화학식 1의 R₂ 및 R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시(alkyloxy), 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

<화학식 2>



[0015] <화학식 3>

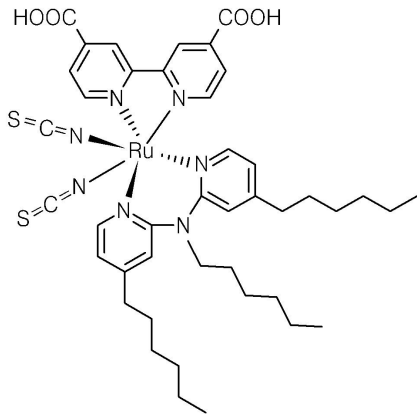


[0016]

[0017] 상기 화학식 2 및 화학식 3의 R₄는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

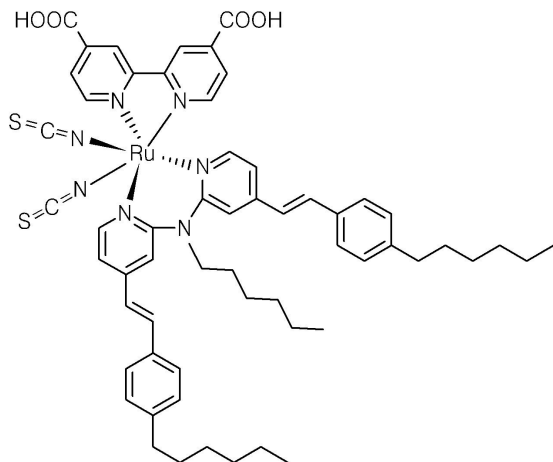
[0018] 본 발명에 따른 양쪽친화성 화합물은 하기 화학식 14, 15, 17 내지 19의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나일 수 있다.

[0019] <화학식 14>



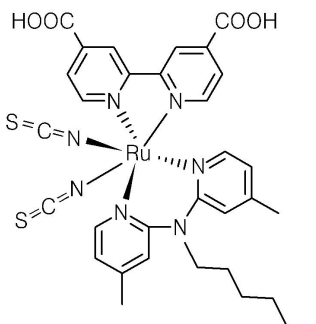
[0020]

[0021] <화학식 15>



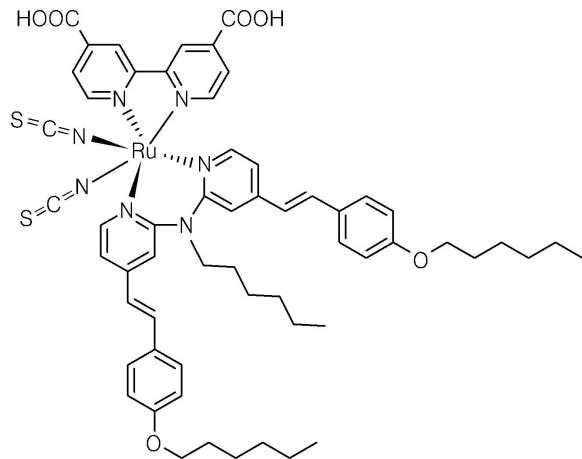
[0022]

[0023] <화학식 17>



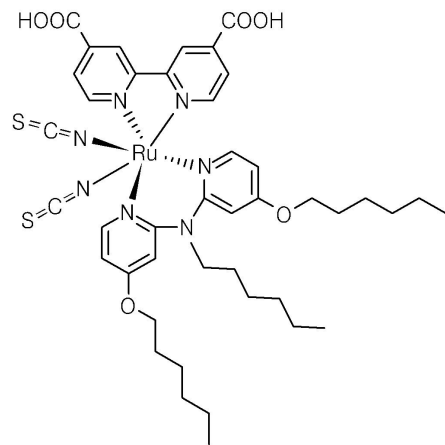
[0024]

[0025] <화학식 18>



[0026]

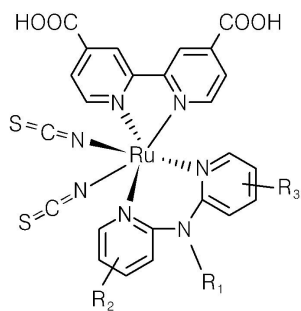
[0027] <화학식 19>



[0028]

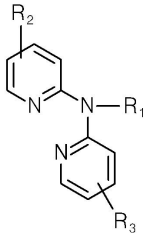
[0029] 상기의 다른 기술적 과제를 해결하기 위한, 본 발명에 따른 양쪽친화성 화합물 제조방법은 하기 화학식 1의 화합물을 제조하는 방법으로, 하기 화학식 20의 화합물에 하기 화학식 21의 화합물, 하기 화학식 22의 화합물 및 화학식 23의 화합물을 순차적으로 반응시키는 단계를 포함한다.

[0030] <화학식 1>



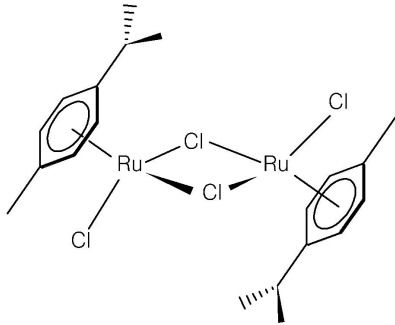
[0031]

[0032] <화학식 20>



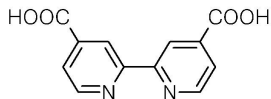
[0033]

[0034] <화학식 21>



[0035]

[0036] <화학식 22>



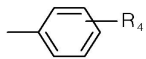
[0037]

[0038] <화학식 23>

[0039] NH_4NCS

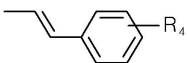
[0040] 상기 화학식 1과 화학식 20의 R_1 은 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl), 페닐(phenyl), 탄소수 1 내지 20의 알킬페닐(alkylphenyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 화학식 1과 화학식 20의 R_2 및 R_3 는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시(alkyloxy), 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0041] <화학식 2>



[0042]

[0043] <화학식 3>

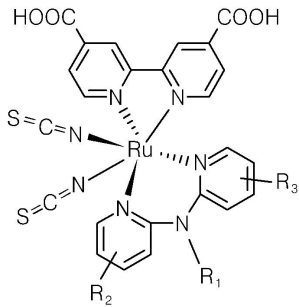


[0044]

[0045] 상기 화학식 2 및 화학식 3의 R_4 는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0046] 상기의 또 다른 기술적 과제를 해결하기 위한, 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 전도성 기판; 상기 전도성 기판 상에 형성되고, 하기 화학식 1의 화합물을 포함하는 염료가 흡착된 금속 산화물층을 포함하는 반도체 전극; 대향 전극; 및 상기 반도체 전극과 상기 대향 전극 사이를 채우는 전해질 용액;을 구비한다.

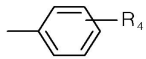
[0047] <화학식 1>



[0048]

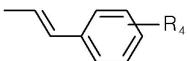
[0049] 상기 화학식 1의 R₁은 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl), 페닐(phenyl), 탄소수 1 내지 20의 알킬페닐(alkylphenyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 상기 화학식 1의 R₂ 및 R₃는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시(alkyloxy), 하기 화학식 2 및 화학식 3으로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0050] <화학식 2>



[0051]

[0052] <화학식 3>

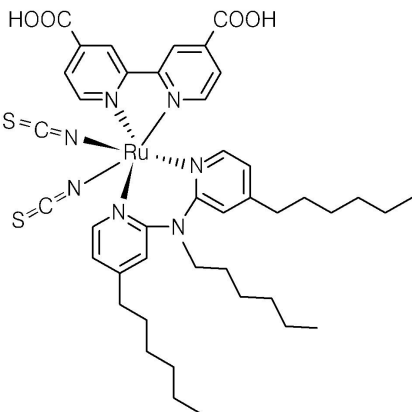


[0053]

[0054] 상기 화학식 2 및 화학식 3의 R₄는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

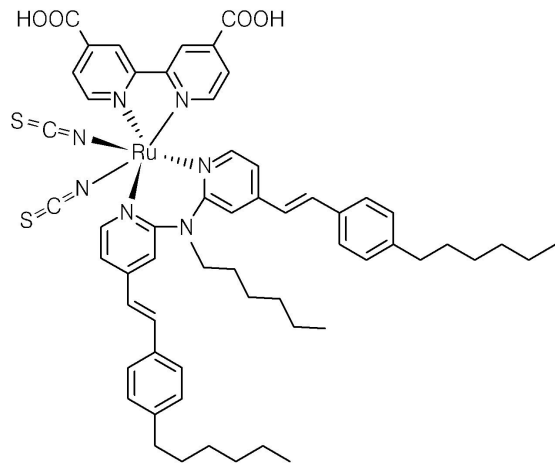
[0055] 본 발명에 따른 염료감응 태양전지는 하기 화학식 14, 15, 17 내지 19의 화합물로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나를 염료로 이용할 수 있다.

[0056] <화학식 14>



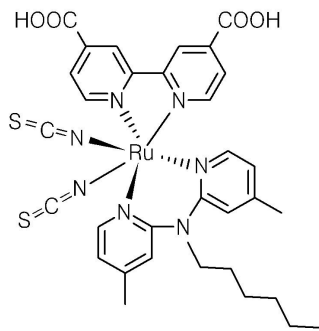
[0057]

[0058] <화학식 15>



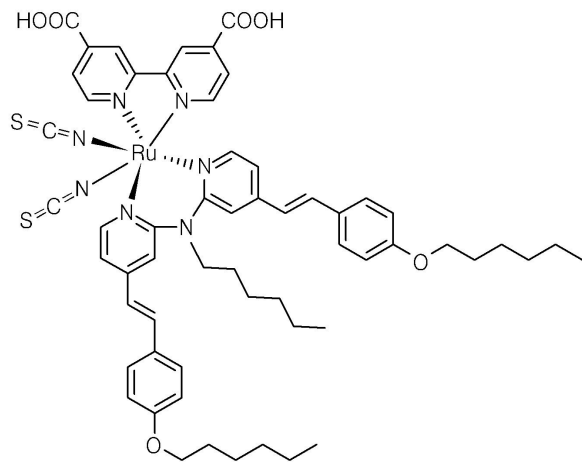
[0059]

[0060] <화학식 17>



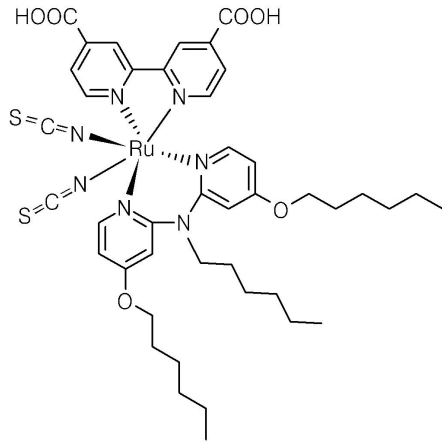
[0061]

[0062] <화학식 18>



[0063]

[0064] <화학식 19>



[0065]

발명의 효과

[0066] 본 발명은 염료의 원료로 이용되는 신규한 양쪽친화성 화합물과 이의 제조방법을 제공한다. 또한 본 발명은 상기의 신규한 양쪽친화성 화합물이 이용되는 염료감응 태양전지를 제공한다. 상기의 신규한 양쪽친화성 화합물은 다양한 종래의 염료가 흡수하는 파장과 다른 파장을 흡수할 수 있어 용도가 다양하며, 이러한 양쪽친화성 화합물을 이용한 염료감응 태양전지는 J_{sc} 값이 크게 향상되어 효율이 우수하게 된다.

도면의 간단한 설명

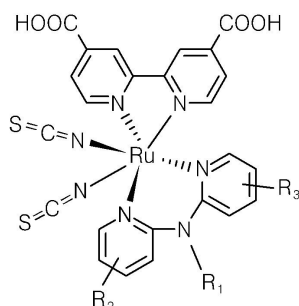
- [0067] 도 1은 본 발명에 따른 양쪽친화성 화합물 제조방법의 제1실시예로, JK-85의 제조방법을 간략하게 나타내는 도면이다.
- 도 2는 본 발명에 따른 양쪽친화성 화합물 제조방법의 제2실시예로, JK-86의 제조방법을 간략하게 나타내는 도면이다.
- 도 3은 본 발명에 따른 양쪽친화성 화합물 제조방법의 제3실시예로, JK-104의 제조방법을 간략하게 나타내는 도면이다.
- 도 4는 본 발명에 따른 양쪽친화성 화합물 제조방법의 제4실시예로, JK-95의 제조방법을 간략하게 나타내는 도면이다.
- 도 5는 본 발명에 따른 양쪽친화성 화합물 제조방법의 제5실시예로, JK-96의 제조방법을 간략하게 나타내는 도면이다.
- 도 6은 본 발명에 따른 염료감응 태양전지의 개략적인 구성을 나타내는 도면이다.
- 도 7은 JK-85, JK-86, JK-104, JK-95 및 JK-99가 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 파장에 따른 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- 도 8은 JK-85, JK-86, JK-104, JK-95 및 JK-99가 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 파장에 따른 IPCE(incident photon-to-current conversion efficiency)를 나타내는 도면이다.
- 도 9는 JK-85, JK-86, JK-104, JK-95 및 JK-99가 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 전압에 따른 전류 밀도를 나타내는 도면이다.
- 도 10은 JK-85 및 JK-86이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 시간의 경과에 따른, J_{sc} , V_{oc} , Fill Factor 및 효율의 변화를 나타내는 도면이다.
- 도 11은 JK-85 및 JK-86이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 외부광이 조사될 때의 임피던스 변화를 나타내는 도면이다.
- 도 12는 JK-85 및 JK-86이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 외부광이 조사되지 않을 때의 임피던스 변화를 나타내는 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0068] 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 신규의 양쪽친화성 화합물, 이의 제조 방법, 및 이를 포함하는 염료를 이용한 염료감응 태양전지의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명한다.

[0069] 본 발명은 화학식 1의 화합물을 포함하는 양쪽친화성(amphiphilic) 화합물이다.

[0070] <화학식 1>



[0071]

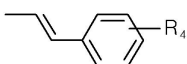
[0072] 여기서, R₁은 탄소수 1 내지 20의 알킬(alkyl), 페닐(phenyl), 탄소수 1 내지 20의 알킬페닐(alkylphenyl)로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, R₂ 및 R₃는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시(alkyloxy)이거나, 화학식 2 내지 화학식 11로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

[0073] <화학식 2>



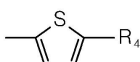
[0074]

[0075] <화학식 3>



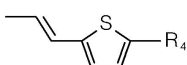
[0076]

[0077] <화학식 4>



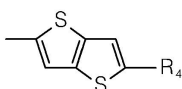
[0078]

[0079] <화학식 5>



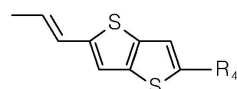
[0080]

[0081] <화학식 6>



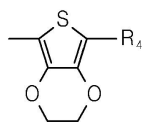
[0082]

[0083] <화학식 7>



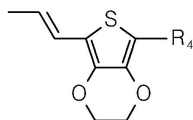
[0084]

[0085] <화학식 8>



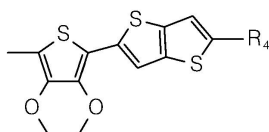
[0086]

[0087] <화학식 9>



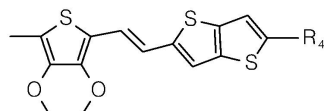
[0088]

[0089] <화학식 10>



[0090]

[0091] <화학식 11>

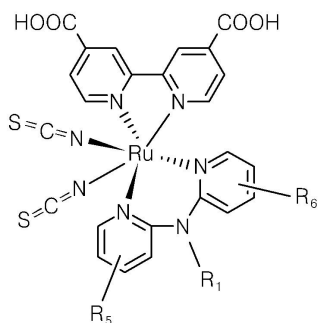


[0092]

[0093] 화학식 2 내지 화학식 11의 R₄는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

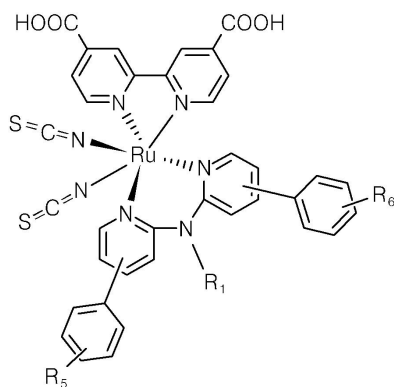
[0094] 구체적으로, 화학식 1의 화합물은 화학식 33 내지 화학식 43의 화합물들로 나타낼 수 있다.

[0095] <화학식 33>



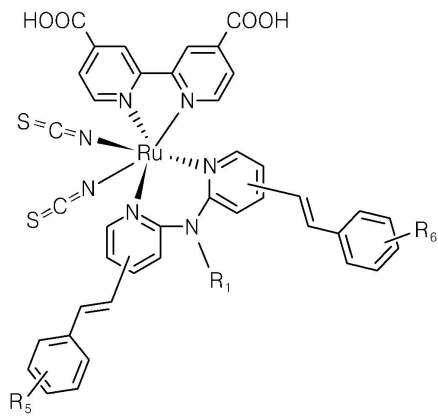
[0096]

[0097] <화학식 34>



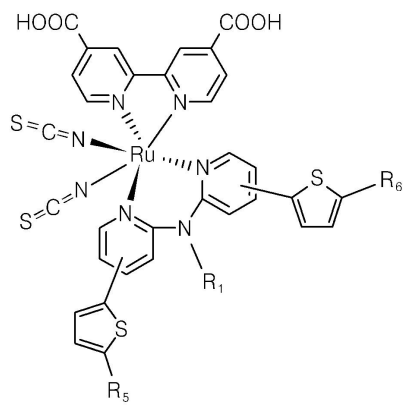
[0098]

[0099] <화학식 35>



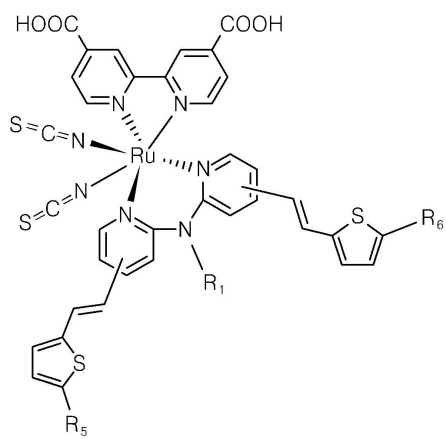
[0100]

[0101] <화학식 36>



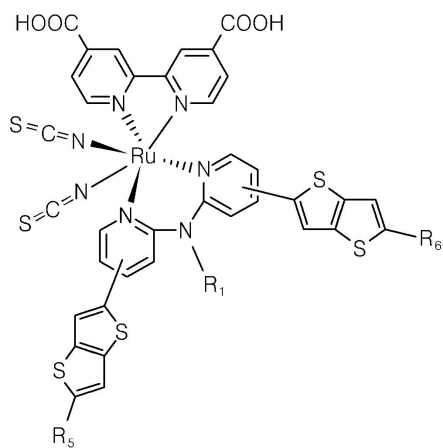
[0102]

[0103] <화학식 37>



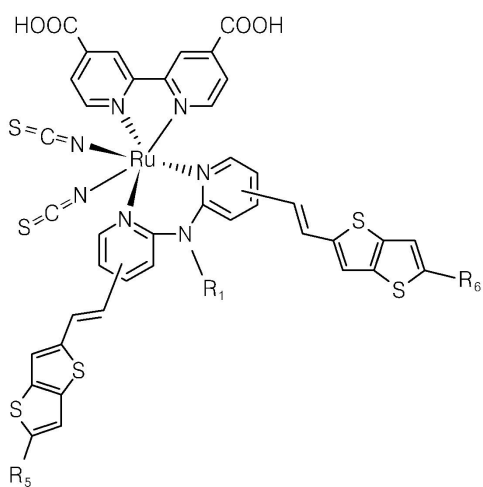
[0104]

[0105] <화학식 38>



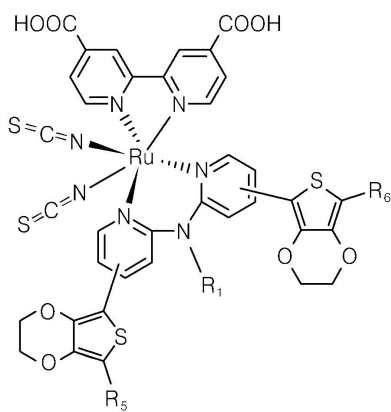
[0106]

[0107] <화학식 39>



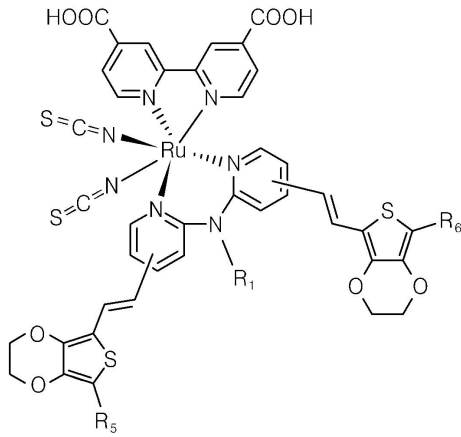
[0108]

[0109] <화학식 40>



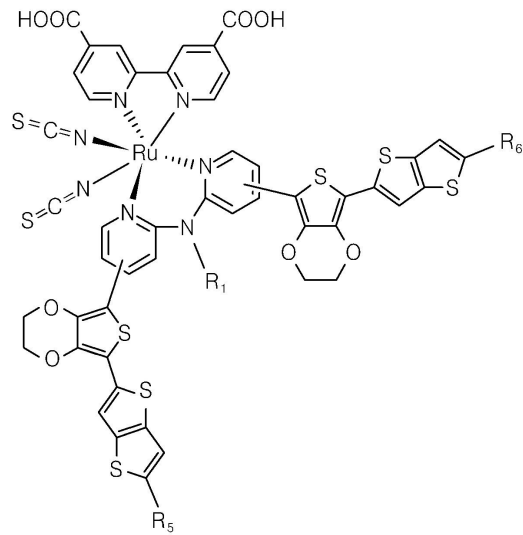
[0110]

[0111] <화학식 41>



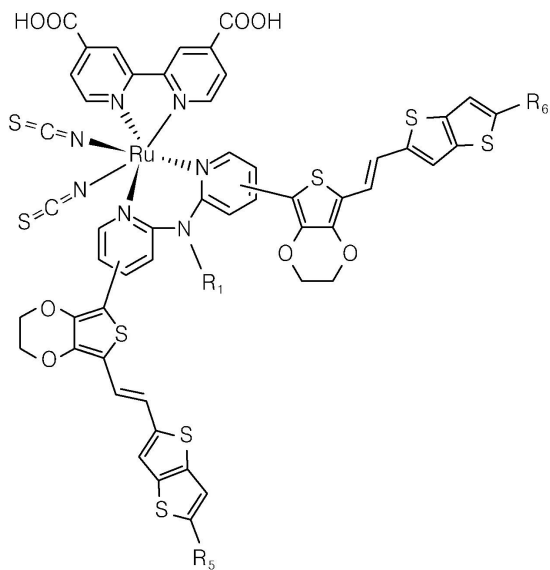
[0112]

[0113] <화학식 42>



[0114]

[0115] <화학식 43>



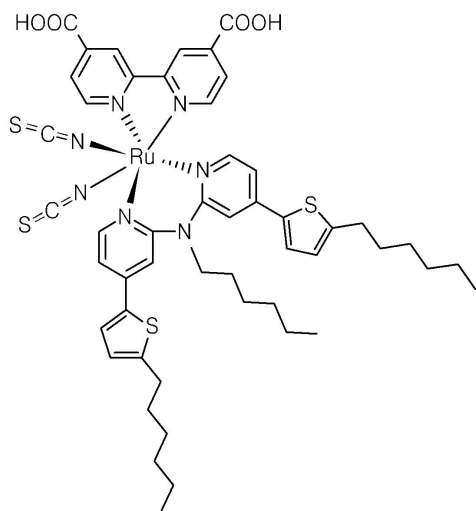
[0116]

[0117] 화학식 33 내지 화학식 43의 R₁은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 페닐, 탄소수 1 내지 20의 알킬페닐로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 화학식 33 내지 화학식 43의 R₅ 및 R₆은 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬, 탄소수 1

내지 20의 알킬옥시로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다.

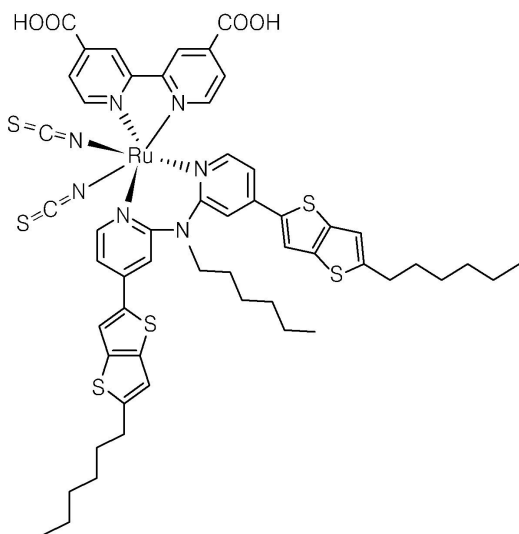
[0118] 그리고 화학식 1의 R_2 와 R_3 , 그리고 화학식 33 내지 화학식 43의 R_5 및 R_6 은 각각 동일한 화학식을 가질 수 있다. 본 발명에 따른 바람직한 양쪽친화성 화합물은 화학식 12 내지 화학식 19의 화합물들이다.

[0119] <화학식 12>



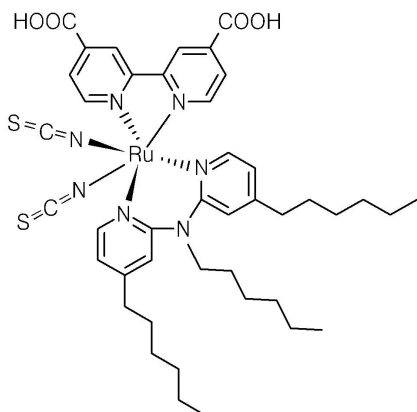
[0120]

[0121] <화학식 13>



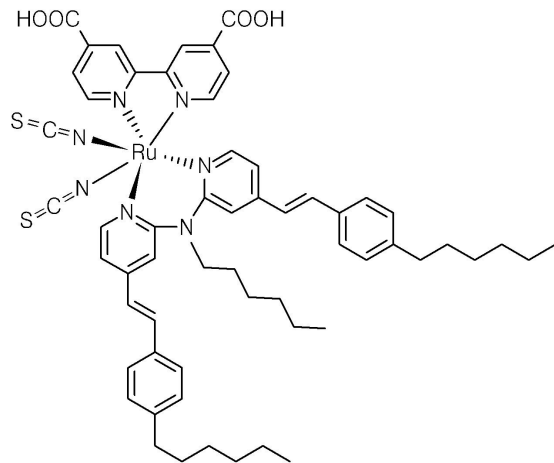
[0122]

[0123] <화학식 14>



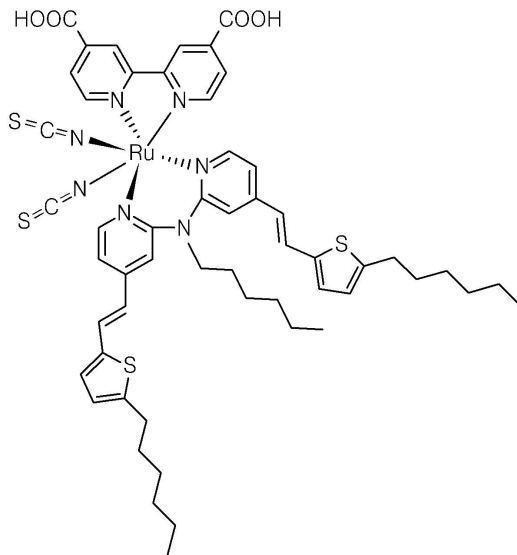
[0124]

[0125] <화학식 15>



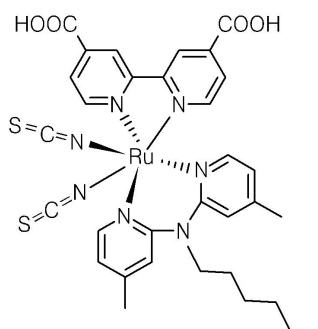
[0126]

[0127] <화학식 16>



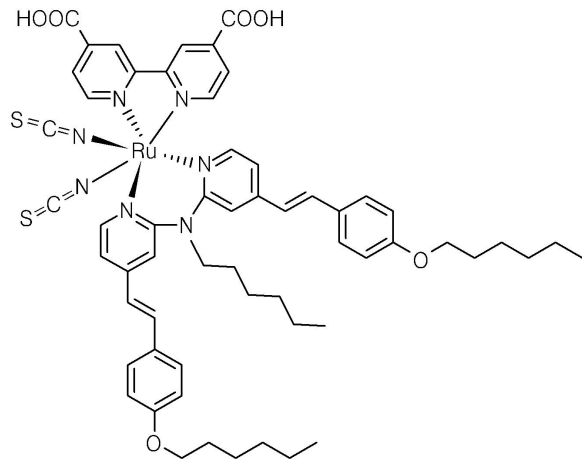
[0128]

[0129] <화학식 17>



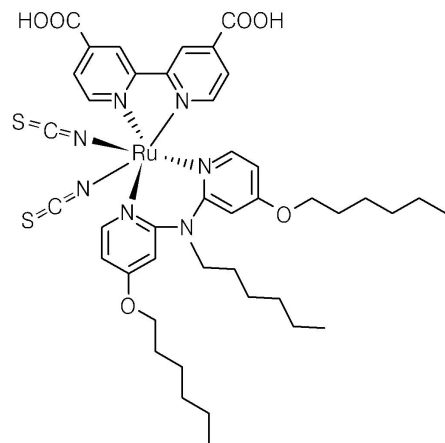
[0130]

[0131] <화학식 18>



[0132]

[0133] <화학식 19>

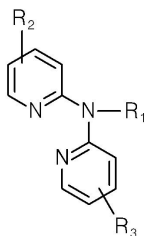


[0134]

[0135] 여기서, 화학식 12의 화합물은 JK-85, 화학식 13의 화합물은 JK-86, 화학식 14의 화합물은 JK-104, 화학식 15의 화합물은 JK-95, 화학식 16의 화합물은 JK-99, 화학식 17의 화합물은 JK-135, 화학식 18의 화합물은 JK-94, 그리고 화학식 19의 화합물은 JK-96으로 명명한다.

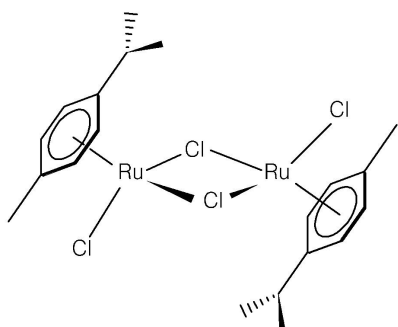
[0136] 또한, 본 발명은 화학식 1의 화합물 제조방법을 포함한다. 화학식 1의 화합물은 화학식 20의 화합물에 화학식 21의 화합물, 화학식 22의 화합물 및 화학식 23의 화합물을 순차적으로 반응시켜 제조할 수 있다.

[0137] <화학식 20>



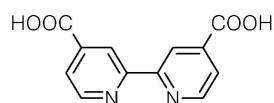
[0138]

[0139] <화학식 21>



[0140]

[0141] <화학식 22>



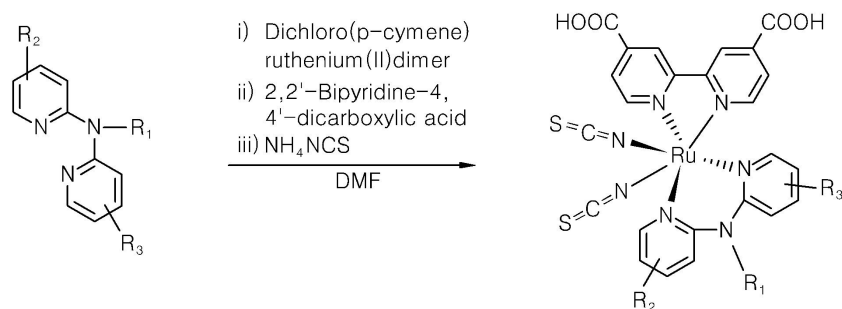
[0142]

[0143] <화학식 23>

[0144] NH_4NCS

[0145] 화학식 20의 R_1 은 탄소수 1 내지 20의 알킬, 페닐, 탄소수 1 내지 20의 알킬페닐로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이고, 화학식 20의 R_2 및 R_3 는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시이거나, 화학식 2 내지 화학식 11로 이루어진 군에서 선택된 어느 하나이다. 화학식 21의 화합물은 dichloro(p-cymene)ruthenium(II)dimer이고, 화학식 22의 화합물은 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid이다. 화학식 1의 화합물을 제조하기 위한 반응을 반응식 1에 나타내었으며, 이 반응은 DMF(dimethyl-formamide)에서 수행될 수 있다.

[0146] <반응식 1>

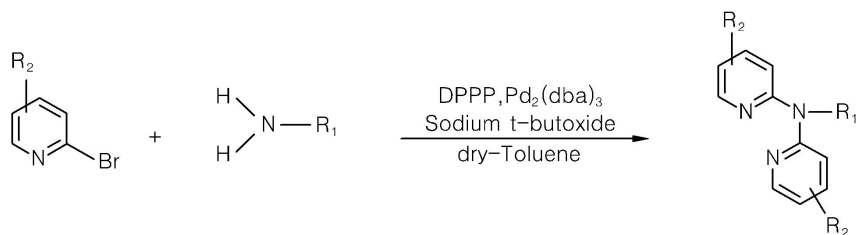


[0147] <화학식20>

<화학식1>

[0148] 화학식 1 및 화학식 20의 R_2 와 R_3 는 동일한 화학식을 가질 수 있다. 이때, 화학식 20의 화합물은 반응식 2와 같이 화학식 24의 화합물과 화학식 25의 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다.

[0149] <반응식 2>



<화학식24>

<화학식25>

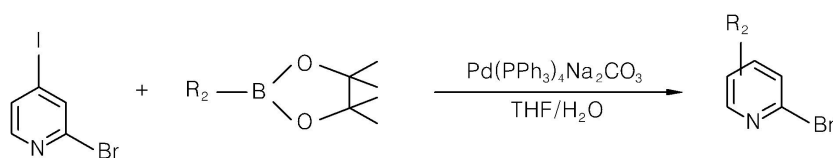
<화학식20>

[0150]

[0151] 반응식 2의 반응은 DPPP(bis(diphenylphosphanyl)propane), Pd₂(dba)₃(dipalladiumtris(benzylideneacetone) 및 sodium t-butoxide를 함께 첨가하여 수행할 수 있다. 그리고 반응식 2의 반응은 톨루엔(toluene)에서 수행될 수 있다.

[0152] 화학식 24의 화합물은 반응식 3과 같이 화학식 26의 화합물과 화학식 27의 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다.

[0153] <반응식 3>



<화학식26>

<화학식27>

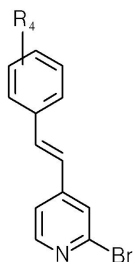
<화학식24>

[0154]

[0155] 반응식 3의 반응은 Pd(PPh₃)₄(tetrakis(triphenylphosphine)palladium)와 Na₂CO₃을 함께 첨가하여 수행할 수 있다. 그리고 반응식 2의 반응은 THF(tetrahydrofuran)과 H₂O의 혼합용액에서 수행될 수 있다.

[0156] 화학식 24의 화합물이 화학식 28의 화합물인 경우, 화학식 28의 화합물은 반응식 4와 같이 화학식 29의 화합물과 화학식 30의 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다.

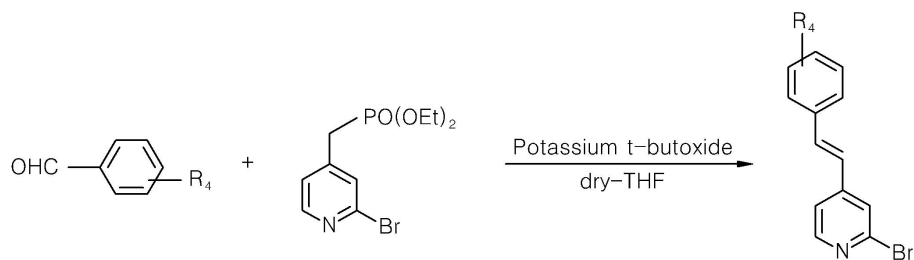
[0157] <화학식 28>



[0158]

[0159] 화학식 28의 R₄는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시이다.

[0160] <반응식 4>



[0161]

<화학식29>

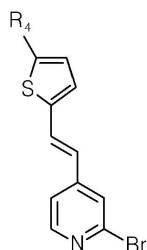
<화학식30>

<화학식28>

[0162] 반응식 4의 반응은 potassium t-butoxide를 함께 첨가하여 수행할 수 있다. 그리고 반응식 4의 반응은 THF에서 수행될 수 있다.

[0163] 화학식 24의 화합물이 화학식 31의 화합물인 경우, 화학식 31의 화합물은 반응식 5와 같이 화학식 32의 화합물과 화학식 30의 화합물을 반응시켜 제조할 수 있다.

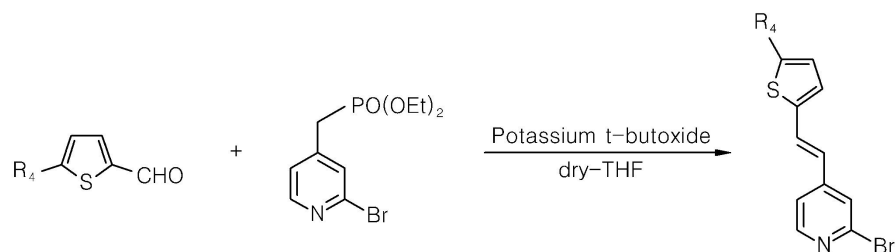
[0164] <화학식 31>



[0165]

[0166] 화학식 31의 R₄는 수소, 탄소수 1 내지 20의 알킬 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬옥시이다.

[0167] <반응식 5>



[0168]

<화학식32>

<화학식30>

<화학식31>

[0169] 반응식 5의 반응은 potassium t-butoxide를 함께 첨가하여 수행할 수 있다. 그리고 반응식 5의 반응은 THF에서 수행될 수 있다.

[0170] 이하, 본 발명에 따른 양쪽친화성 화합물 및 이의 제조방법을 설명한다. 이하의 실시예들에 의해 본 발명은 한정되지 않고 다른 형태로 구체화될 수 있다.

[0171] **실시예 1: JK-85(화학식 12의 화합물)의 제조**

[0172] JK-85의 제조단계를 도 1에 나타내었다.

[0173] **1) 2-bromo-4-(5-hexylthiophen-2-yl)pyridine, 중간체 화합물 1-1 합성**

[0174] 2-bromo-4-iodopyridine(651 mg, 2.3 mmol), 2-(5-hexylthiophen-2-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(677 mg, 2.3 mmol), Pd(PPh₃)₄(133 mg, 5 mol%) 및 Na₂CO₃(244 mg, 2.3 mmol)을 THF(30ml)와 H₂O(20 ml) 용액에 용해시키고 15 시간 동안 환류시켰다. 그리고 감압하여 용매를 증발시킨 후, H₂O(50 ml)와

methylene chloride(50 ml)를 첨가하였다. 유기층(organic layer)을 분리하고, MgSO₄로 건조시킨 후, 정제하고 분리하면, 2-bromo-4-(5-hexylthiophen-2-yl)pyridine를 얻을 수 있었다. 수율은 70 %이었다.

[0175] ¹H NMR (CDCl₃): 8.25 (d, 1H, J = 5.1 Hz), 7.58 (s, 1H), 7.34-7.30 (m, 2H), 6.79 (d, 1H, J = 3.9 Hz), 2.82 (t, 2H, J = 7.4 Hz), 1.66 (qu, 2H, J = 7.4 Hz), 1.32 (m, 6H), 0.89(t, 3H, J = 6.6 Hz).

[0176] ¹³C NMR (CDCl₃): 150.5, 148.3, 147.8, 140.7, 139.1, 125.8, 124.3, 123.3, 117.8, 31.8, 31.6, 30.4, 28.5, 22.8, 14.5.

[0177] **2) N-hexyl-4,4'-di(5-hexylthiophen-2-yl)-2,2'-dipyridylamine, 중간체 화합물 1-2 합성**

[0178] 2-bromo-4-(5-hexylthiophen-2-yl)pyridine **1-1** (550 mg, 1.7 mmol), hexylamine(0.1 mL, 0.8 mmol), DPPP(1,3-bis(diphenylphosphanyl)propane)(27 mg, 0.07 mmol), Pd₂(dba)₃(dipalladiumtris(benzylideneacetone))(30 mg, 0.033 mmol) 및 sodium t-butoxide(220 mg, 2.3 mmol)을 질소분위기에서 혼합한 후, 드라이 톨루엔(dry toluene)(50 mL)을 첨가하고, 80 °C에서 24 시간 동안 저어주었다. 그리고 감압하여 용매를 증발시킨 후, H₂O(50 ml)와 methylene chloride(50 ml)를 첨가하였다. 유기층(organic layer)을 분리하고, MgSO₄로 건조시킨 후, 정제하고 분리하면, N-hexyl-4,4'-di(5-hexylthiophen-2-yl)-2,2'-dipyridylamine을 얻을 수 있었다. 수율은 52 %이었다.

[0179] ¹H NMR (CDCl₃): 8.31 (d, 2H, J = 5.7 Hz), 7.30 (s, 2H), 7.23 (d, 2H, J = 3.9 Hz), 7.02 (d, 2H, J = 5.7 Hz), 6.74 (d, 2H, J = 3.0 Hz), 4.24 (t, 2H, J = 7.5 Hz), 2.80 (t, 4H, J = 7.7 Hz), 1.69 (m, 6H), 1.32 (m, 18H), 0.89(m, 9H).

[0180] ¹³C NMR (CDCl₃): 158.3, 148.9, 148.0, 143.0, 139.0, 125.4, 124.9, 113.5, 110.4, 48.6, 31.8, 31.6, 31.5, 30.4, 28.8, 28.5, 26.8, 22.8, 22.6, 14.1.

[0181] **3) JK-85(cis-bis(thiocyanato)-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato){N-hexyl-4,4'-di(5-hexylthiophen-2-yl)-2,2'-dipyridylamine}ruthenium(II)di(tetrabutylammonium)의 합성**

[0182] N-hexyl-4,4'-di(5-hexylthiophen-2-yl)-2,2'-dipyridylamine **1-2** (90 mg, 0.153 mmol)과 dichloro(p-cymene)ruthenium(II)dimer(46 mg, 0.077 mmol) 혼합물을 DMF(15 mL)에 넣고 70 °C에서 4시간 동안 저어주었다. 연속적으로, 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid(37 mg, 0.153 mmol)을 첨가하고, 160 °C에서 4 시간 동안 저어주었다. 그리고 NH₄NCS(116 mg, 1.53 mmol)을 첨가하고, 140 °C에서 4 시간 동안 반응이 일어나도록 하였다. 그런 후, 상온으로 냉각시키고, 감압하여 용매를 증발시켰다. 그리고 물을 첨가하여 여과하고 세척한 후, 진공에서 건조시켰다. 건조된 물질을 정제하고, 여과하면 JK-85를 얻을 수 있었다. 수율은 30 %이었다.

[0183] ¹H NMR (CD₃OD): 9.56 (d, 1H), 8.96 (d, 1H), 8.85 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.29 (d, 1H), 8.16 (d, 1H), 7.74 (m, 3H), 7.53 (m, 2H), 7.42 (d, 1H), 7.15 (s, 1H), 6.94 (m, 2H), 6.80 (d, 1H), 4.21 (t, 1H), 3.78 (t, 1H), 2.90 (t, 2H), 2.79 (t, 2H), 1.64 (m, 22H), 1.36 (m, 50H), 0.98 (m, 24H), 0.86 (m, 9H).

[0184] **실시예 2: JK-86(화학식 13의 화합물)의 제조**

[0185] JK-86의 제조단계를 도 2에 나타내었다.

[0186] **1) 2-bromo-4-(2-hexylthieno[3,2-b]thiophen-5-yl)pyridine, 중간체 화합물 2-1 합성**

[0187] 2-bromo-4-iodopyridine(405 mg, 1.43 mmol), 2-(2-hexylthieno[3,2-b]thiophen-5-yl)-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane(500 mg, 1.43 mmol), Pd(PPh₃)₄(83 mg, 5 mol%) 및 Na₂CO₃(152 mg, 2.3 mmol)을 THF(30 mL)와 H₂O(20 mL) 용액에 용해시키고 10 시간 동안 환류시켰다. 그리고 감압하여 용매를 증발시킨 후, H₂O(50 mL)와 methylene chloride(50 mL)를 첨가하였다. 유기층(organic layer)을 분리하고, MgSO₄로 건조시킨 후, 정제하고 분리하면, 2-bromo-4-(2-hexylthieno[3,2-b]thiophen-5-yl)pyridine을 얻을 수 있었다. 수율은 62 %이었다.

- [0188] ^1H NMR (CDCl_3): 8.19 (d, 2H, $J = 5.1$ Hz), 6.84 (s, 2H), 6.67 (d, 2H, $J = 5.1$ Hz), 4.10 (t, 2H, $J = 7.5, 7.8$ Hz), 2.54 (s, 6H), 1.66 (m, 2H), 1.29 (m, 6H), 0.85(t, 3H, $J = 5.1$ Hz).
- [0189] ^{13}C NMR (CDCl_3): 158.5, 148.8, 147.6, 146.0, 139.6, 128.1, 126.0, 124.9, 124.8, 113.6, 112.5, 48.8, 31.8, 31.7, 31.6, 30.6, 28.9, 28.8, 28.6, 26.9, 22.8, 22.7, 14.2.
- [0190] **2) N-hexyl-4,4'-di(5-hexylthieno(3,2-b)thiophen)-2,2'-dipyridylamine**, 중간체 화합물 2-2 합성
- [0191] 2-bromo-4-(2-hexylthieno[3,2-b]thiophen-5-yl)pyridine **2-1** (550 mg, 1.7 mmol), hexylamine(0.1 mL, 0.8 mmol), DPPP(27 mg, 0.07 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (30 mg, 0.033 mmol) 및 sodium t-butoxide(220 mg, 2.3 mmol)을 질소분위기에서 혼합한 후, 드라이 톨루엔(dry toluene)(50 mL)을 첨가하고, 80 °C에서 24 시간 동안 저어주었다. 그리고 감압하여 용매를 증발시킨 후, H_2O (50 ml)와 methylene chloride(50 ml)를 첨가하였다. 유기층(organic layer)을 분리하고, MgSO_4 로 건조시킨 후, 정제하고 분리하면, N-hexyl-4,4'-di(5-hexylthieno[3,2-b]thiophen)-2,2'-dipyridylamine을 얻을 수 있었다. 수율은 56 %이었다.
- [0192] ^1H NMR (CDCl_3): 8.34 (d, 2H, $J = 4.8$ Hz), 7.51 (s, 2H), 7.36 (s, 2H), 7.07 (d, 2H, $J = 3.9$ Hz), 6.90 (s, 2H), 4.25 (t, 2H, $J = 6.6$ Hz), 2.86 (t, 4H, $J = 6.8$ Hz), 1.72 (m, 6H), 1.33 (m, 18H), 0.90 (m, 6H).
- [0193] ^{13}C NMR (CDCl_3): 158.3, 150.2, 149.0, 143.3, 141.5, 139.4, 138.1, 117.5, 116.5, 113.5, 110.4, 48.07, 31.8, 31.6, 31.5, 31.3, 28.8, 28.5, 26.9, 22.8, 22.7, 14.2.
- [0194] **3) JK-86(cis-bis(thiocyanato)-(2,2'-bipyridyl-4,4'-dicarboxylato) [4,4'-di(5-hexylthieno(3,2-b)thiophen)}-2,2'-dipyridylamine]ruthenium(II)di(tetrabutylammonium)의 합성**
- [0195] N-hexyl-4,4'-di(5-hexylthieno[3,2-b]thiophen)-2,2'-dipyridylamine **2-2** (90 mg, 0.153 mmol)과 dichloro(p-cymene)ruthenium(II)dimer(46 mg, 0.077 mmol) 혼합물을 DMF(15 mL)에 넣고 70 °C에서 4시간 동안 저어주었다. 연속적으로, 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid(37 mg, 0.153 mmol)을 첨가하고, 160 °C에서 4 시간 동안 저어주었다. 그리고 NH_4NCS (116 mg, 1.53 mmol)을 첨가하고, 140 °C에서 4 시간 동안 반응이 일어나도록 하였다. 그런 후, 상온으로 냉각시키고, 감압하여 용매를 증발시켰다. 그리고 물을 첨가하여 여과하고 세척한 후, 진공에서 건조시켰다. 건조된 물질을 정제하고, 여과하면 JK-86을 얻을 수 있었다. 수율은 27 %이었다.
- [0196] ^1H NMR (CD_3OD): 9.56 (d, 1H), 8.97 (d, 1H), 8.85 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.28 (d, 1H), 8.16 (d, 1H), 8.05 (s, 1H), 7.76 (m, 3H), 7.60 (s, 1H), 7.38 (d, 1H), 7.21 (d, 1H), 7.06 (s, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.88 (d, 1H), 4.26 (t, 1H), 3.80 (t, 1H), 2.81 (m, 4H), 1.60 (m, 22H), 1.34-1.21 (m, 50H), 0.94 (m, 24H), 0.81 (m, 9H).
- [0197] **실시예 3: JK-104(화학식 14의 화합물)의 제조**
- [0198] JK-104의 제조단계를 도 3에 나타내었다.
- [0199] **1) N-hexyl-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridylamine, 중간체 화합물 3-1 합성**
- [0200] 2-bromo-4-methylpyridine(2.0 g, 11.62 mmol), hexylamine(580 mg, 5.8 mmol), DPPP(191 mg, 0.47 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (212 mg, 0.23 mmol) 및 sodium t-butoxide(1.56 g, 16.27 mmol)을 질소분위기에서 혼합한 후, 드라이 톨루엔(dry toluene)(50 mL)을 첨가하고, 80 °C에서 21 시간 동안 저어주었다. 그리고 감압하여 용매를 증발시킨 후, H_2O (50 ml)와 methylene chloride(100 ml)를 첨가하였다. 유기층(organic layer)을 분리하고, MgSO_4 로 건조시킨 후, 정제하고 분리하면, N-hexyl-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridylamine을 얻을 수 있었다. 수율은 75 %이었다.
- [0201] ^1H NMR (CDCl_3): 8.19 (d, 2H, $J = 5.1$ Hz), 6.84 (s, 2H), 6.67 (d, 2H, $J = 5.1$ Hz), 4.10 (t, 2H, $J =$

7.5, 7.8 Hz), 2.54 (s, 6H), 1.66 (m, 2H), 1.29 (m, 6H), 0.85(t, 3H, J = 5.1 Hz).

[0202] ^{13}C NMR (CDCl_3): 158.5, 148.8, 147.6, 146.0, 139.6, 128.1, 126.0, 124.9, 124.8, 113.6, 112.5, 48.8, 31.8, 31.7, 31.6, 30.6, 28.9, 28.8, 28.6, 26.9, 22.8, 22.7, 14.2.

[0203] **2) N-hexyl-4,4'-dihexyl-2,2'-dipyridylamine, 중간체 화합물 3-2 합성**

[0204] THF(15 mL)에 용해되어 있는 N-hexyl-4,4'-dimethyl-2,2'-dipyridylamine **3-1** (0.5 g, 1.76 mmol)을 LDA(lithium diisopropylamide)에 첨가하고 실온에서 1 시간 동안 저어주었다. 이 혼합물에 THF(10 mL)에 용해되어 있는 pentyl bromide(319 mg, 2.11 mmol)를 첨가하고 1 시간 동안 저어주었다. 그리고 감압하여 용매를 증발시킨 후, H_2O (50 ml)와 methylene chloride(100 ml)를 첨가하였다. 유기층(organic layer)을 분리하고, MgSO_4 로 건조시킨 후, 정제하고 분리하면, N-hexyl-4,4'-dihexyl-2,2'-dipyridylamine을 얻을 수 있었다. 수율은 75 %이었다.

[0205] ^1H NMR (CDCl_3): 8.21 (d, 2H, J = 5.4 Hz), 6.85 (s, 2H), 6.67 (d, 2H, J = 3.6 Hz), 4.11 (t, 2H, J = 6.9, 7.2 Hz), 2.49 (t, 4H, J = 7.5, 7.2 Hz), 1.65 (m, 2H), 1.56 (m, 4H), 1.27 (m, 18H), 0.85(m, 9H).

[0206] ^{13}C NMR (CDCl_3): 158.1, 152.9, 148.2, 117.6, 114.8, 77.4, 48.6, 35.6, 31.8, 31.7, 30.4, 29.0, 28.6, 26.9, 22.8, 22.7, 14.2.

[0207] **3) JK-104의 합성**

[0208] N-hexyl-4,4'-dihexyl-2,2'-dipyridylamine **3-2** (120 mg, 0.283 mmol)과 dichloro(p-cymene)ruthenium(II)dimer(88 mg, 0.142 mmol) 혼합물을 DMF(15 mL)에 넣고 70 °C에서 4시간 동안 저어주었다. 연속적으로, 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid(70 mg, 0.283 mmol)을 첨가하고, 160 °C에서 4 시간 동안 저어주었다. 그리고 NH_4NCS (215 mg, 2.83 mmol)을 첨가하고, 140 °C에서 4 시간 동안 반응이 일어나도록 하였다. 그런 후, 상온으로 냉각시키고, 감압하여 용매를 증발시켰다. 그리고 물을 첨가하여 여과하고 세척한 후, 진공에서 건조시켰다. 건조된 물질을 정제하고, 여과하면 JK-104를 얻을 수 있었다. 수율은 60 %이었다.

[0209] ^1H NMR (CD_3OD): 9.54 (d, 1H, J = 5.4 Hz), 8.90 (d, 1H, J = 6.0 Hz), 8.84 (s, 1H), 8.77 (s, 1H), 8.24 (d, 1H, J = 5.4 Hz), 8.15 (d, 1H, J = 5.7 Hz), 7.75 (m, 2H), 7.45 (m, 3H), 7.13 (d, 1H, J = 3.3 Hz), 7.07 (s, 1H), 7.04-6.90 (m, 4H), 6.78 (d, 1H, J = 3.6 Hz), 6.71 (d, 1H, J = 5.1 Hz), 6.64 (d, 1H, J = 16.5 Hz), 4.18 (t, 1H), 3.72 (t, 1H), 3.22 (t, 16H), 2.84 (t, 2H), 2.79 (t, 2H), 1.63 (m, 22H), 1.35 (m, 34H), 0.98 (m, 24H), 0.87 (m, 9H).

[0210] **실시예 4: JK-95(화학식 15의 화합물)의 제조**

[0211] JK-95의 제조단계를 도 4에 나타내었다.

[0212] **1) 2-(4-bromophenyl)-5,5'-dimethyl-1,3-dioxane, 중간체 화합물 4-1 합성**

[0213] 4-bromobenzaldehyde(2.0 g, 10.8 mmol), neopentylglycol(1.7 g, 16.2 mmol)과 p-toluenesulfonic acid(410 mg, 0.2 equiv)를 벤젠(benzene)에 용해시키고 7 시간 동안 환류하였다. 그리고 감압하여 용매를 증발시킨 후, H_2O (50 ml)와 methylene chloride(50 ml)를 첨가하였다. 유기층(organic layer)을 분리하고, MgSO_4 로 건조시킨 후, 정제하고 분리하면, 2-(4-bromophenyl)-5,5'-dimethyl-1,3-dioxane을 얻을 수 있었다. 수율은 90 %이었다.

[0214] ^1H NMR (CDCl_3): 7.50 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.38 (d, 2H, J = 8.7 Hz), 5.35 (s, 1H), 3.76 (d, 2H, J = 11.1 Hz), 3.63 (d, 2H, J = 11.1 Hz), 1.28 (s, 3H), 0.80(s, 3H).

[0215] ^{13}C NMR (CDCl_3): 137.7, 131.5, 128.1, 123.0, 101.1, 77.8, 48.3, 30.3, 23.1, 22.0.

[0216] **2) 5,5'-dimethyl-2-(4-hexylphenyl)-1,3-dioxane, 중간체 화합물 4-2 합성**

[0217] 질소 분위기의 -78 °C에서 THF(50 mL)에 2-(4-bromophenyl)-5,5'-dimethyl-1,3-dioxane **4-1** (1.0 g, 3.7 mmol)이 섞여져 있는 용액에 n-BuLi(1.6 M(용매는 헥산), 2.8 mL, 4.4 mmol)을 첨가하고 30 분 동안 섞어주었

다. 그리고 1-bromohexane(0.56 mL, 4.0 mmol)을 첨가하고 4 시간 동안 섞어주었다. 그리고 감압하여 용매를 증발시킨 후, H₂O(50 mL)와 methylene chloride(50 mL)를 첨가하였다. 유기층(organic layer)을 분리하고, MgSO₄로 건조시킨 후, 정제하고 분리하면, 5,5'-dimethyl-2-(4-hexylphenyl)-1,3-dioxane을 얻을 수 있었다. 수율은 85 %이었다.

[0218] ¹H NMR (CDCl₃): 7.41 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.18 (d, 2H, J = 8.4 Hz), 5.37 (s, 1H), 3.77 (d, 2H, J = 11.1 Hz), 3.64 (d, 2H, J = 11.1 Hz), 2.60 (t, 2H, J = 7.7 Hz), 1.58 (m, 2H), 1.30-1.27 (m, 9H), 0.88 (t, 3H, J = 6.6 Hz), 0.80(s, 3H).

[0219] ¹³C NMR (CDCl₃): 143.8, 136.0, 128.5, 126.1, 102.0, 77.8, 48.2, 35.9, 31.9, 31.5, 30.4, 29.0, 23.2, 22.7, 22.0, 14.2.

[0220] 3) 4-hexylbenzaldehyde, 중간체 화합물 4-3 합성

[0221] THF(25 mL)와 H₂O(10 mL)에 녹아있는 5,5'-dimethyl-2-(4-hexylphenyl)-1,3-dioxane **4-2** (640 mg, 2.3 mmol)에 TFA(trifluoroacetic acid)(0.65 mL)를 첨가하고, 실온에서 4 시간 동안 섞어주었다. 그리고 감압하여 용매를 증발시킨 후, H₂O(50 mL)와 methylene chloride(50 mL)를 첨가하였다. 유기층(organic layer)을 분리하고, MgSO₄로 건조시킨 후, 정제하고 분리하면, 4-hexylbenzaldehyde을 얻을 수 있었다. 수율은 87 %이었다.

[0222] ¹H NMR (CDCl₃): 9.97 (s, 1H), 7.81 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.34 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 2.68 (t, 2H, J = 7.7 Hz), 1.63 (qu, 2H, J = 7.6 Hz), 1.43-1.29 (m, 6H), 0.90(m, 3H).

[0223] ¹³C NMR (CDCl₃): 192.2, 150.6, 134.5, 130.0, 129.2, 36.4, 31.8, 31.2, 29.1, 22.5, 14.1.

[0224] 4) 2-bromo-4-[4-(hexyl)styryl]pyridine, 중간체 화합물 4-4 합성

[0225] 4-hexylbenzaldehyde **4-4** (310 mg, 1.62 mmol), diethyl(2-bromopyridin-4-yl)methylphosphonate (500 mg, 1.62 mmol) 및 potassium t-butoxide(289 mg, 2.6 mmol)을 THF에 용해시키고, 1 시간 동안 섞어주었다. 그리고 감압하여 용매를 증발시킨 후, H₂O(50 mL)와 methylene chloride(50 mL)를 첨가하였다. 유기층(organic layer)을 분리하고, MgSO₄로 건조시킨 후, 정제하고 분리하면, 2-bromo-4-[4-(hexyl)styryl]pyridine을 얻을 수 있었다. 수율은 90 %이었다.

[0226] ¹H NMR (CDCl₃): 8.29 (d, 1H, J = 4.8 Hz), 7.54 (s, 1H), 7.44 (d, 2H, J = 8.1 Hz), 7.30-7.19 (m, 4H), 6.89 (d, 1H, J = 16.2 Hz), 2.63 (t, 2H, J = 8.1 Hz), 1.67-1.59 (m, 2H), 1.42-1.25 (m, 6H), 0.91(t, 3H, J = 7.5 Hz).

[0227] ¹³C NMR (CDCl₃): 150.4, 148.0, 144.6, 143.0, 134.8, 133.2, 129.1, 127.3, 124.9, 123.5, 119.9, 35.8, 33.6, 31.8, 29.1, 22.5, 14.1.

[0228] 5) N-hexyl-4,4'-di(4-hexylstyryl)-2,2'-dipyridylamine, 중간체 화합물 4-5 합성

[0229] 2-bromo-4-[4-(hexyl)styryl]pyridine **4-4** (340 mg, 1.0 mmol), hexylamine(50 mg, 0.5 mmol), DPPP(15 mg, 0.035 mmol), Pd₂(dba)₃(20 mg, 0.022 mmol) 및 sodium t-butoxide(120 g, 1.3 mmol)을 질소분위기에서 혼합한 후, 드라이 톨루엔(dry toluene)(35 mL)을 첨가하고, 80 °C에서 13 시간 동안 섞어주었다. 그리고 감압하여 용매를 증발시킨 후, H₂O(50 mL)와 methylene chloride(100 mL)를 첨가하였다. 유기층(organic layer)을 분리하고, MgSO₄로 건조시킨 후, 정제하고 분리하면, N-hexyl-4,4'-di(4-hexylstyryl)-2,2'-dipyridylamine을 얻을 수 있었다. 수율은 55 %이었다.

[0230] ¹H NMR (CDCl₃): 8.32 (d, 2H, J = 5.1 Hz), 7.41 (d, 4H, J = 8.1 Hz), 7.19 (d, 2H, J = 16.2 Hz), 7.16 (d, 4H, J = 7.8 Hz), 7.11 (s, 2H), 7.01 (d, 2H, J = 5.4 Hz), 6.90 (d, 2H, J = 16.2 Hz), 4.20 (t, 2H, J = 7.2 Hz), 2.60 (t, 4H, J = 7.8 Hz), 1.73 (m, 2H), 1.60 (m, 4H), 1.30-1.23 (m, 18H), 0.88 (m, 9H).

- [0231] ^{13}C NMR (CDCl_3): 158.5, 148.7, 146.3, 143.9, 133.9, 132.7, 129.0, 127.1, 125.8, 113.9, 112.8, 53.6, 48.8, 35.9, 33.6, 31.8, 31.5, 28.6, 26.9, 22.8, 22.7, 14.2, 14.1.
- [0232] **3) JK-95의 합성**
- [0233] N-hexyl-4,4'-di(4-hexylstyryl)-2,2'-dipyridylamine **4-5** (105 mg, 0.167 mmol)과 dichloro(p-cymene)ruthenium(II)dimer(51 mg, 0.084 mmol) 혼합물을 DMF(15 mL)에 넣고 70 °C에서 4시간 동안 저어주었다. 연속적으로, 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid(41 mg, 0.167 mmol)을 첨가하고, 160 °C에서 4 시간 동안 저어주었다. 그리고 NH_4NCS (127 mg, 1.67 mmol)을 첨가하고, 140 °C에서 4 시간 동안 반응이 일어나도록 하였다. 그런 후, 상온으로 냉각시키고, 감압하여 용매를 증발시켰다. 그리고 물을 첨가하여 여과하고 세척한 후, 진공에서 건조시켰다. 건조된 물질을 정제하고, 여과하면 JK-95를 얻을 수 있었다. 수율은 60 %이었다.
- [0234] ^1H NMR (CD_3OD): 9.55 (d, 1H, J = 5.1 Hz), 8.94 (d, 1H, J = 6.0 Hz), 8.85 (s, 1H), 8.78 (s, 1H), 8.27 (d, 1H, J = 6.0 Hz), 8.16 (d, 1H, J = 5.4 Hz), 7.75 (d, 1H, J = 4.8 Hz), 7.67-7.14 (m, 15H), 7.01 (d, 2H, J = 16.2 Hz), 4.21 (m, 2H), 3.21 (t, 16H), 2.61 (m, 4H), 1.64 (m, 22H), 1.36 (m, 34H), 0.98 (m, 24H), 0.86 (m, 9H).
- [0235] **실시예 5: JK-99(화학식 16의 화합물)의 제조**
- [0236] JK-99의 제조단계를 도 5에 나타내었다.
- [0237] **1) 2-bromo-4-[2-(5-hexylthiophen-2-yl)vinyl]pyridine, 중간체 화합물 5-1 합성**
- [0238] 5-hexylthiophene-2-carbaldehyde(190 mg, 1.0 mmol), diethyl(2-bromopyridin-4-yl)methylphosphonate(310 mg, 1.0 mmol) 및 potassium t-butoxide(200 mg, 1.8 mmol)을 THF에 용해시키고, 30 분 동안 섞어주었다. 그리고 감압하여 용매를 증발시킨 후, H_2O (50 ml)와 methylene chloride(50 ml)를 첨가하였다. 유기층(organic layer)을 분리하고, MgSO_4 로 건조시킨 후, 정제하고 분리하면, 2-bromo-4-[2-(5-hexylthiophen-2-yl)vinyl]pyridine을 얻을 수 있었다. 수율은 90 %이었다.
- [0239] ^1H NMR (CDCl_3): 8.26 (d, 1H, J = 5.1 Hz), 7.47 (d, 1H, J = 1.8 Hz), 7.35 (d, 1H, J = 15.6 Hz), 7.23 (dd, 1H, J = 5.1 Hz), 6.98 (d, 1H, J = 3.6 Hz), 6.71 (d, 1H, J = 3.3 Hz), 6.60(d, 1H, J = 15.6 Hz), 2.81 (t, 2H, J = 7.5, 7.8 Hz), 1.68 (qu, 2H, J = 6.6, 7.8 Hz), 1.33 (m, 6H), 0.89(t, 3H, J = 6.6, 6.9 Hz).
- [0240] ^{13}C NMR (CDCl_3): 150.3, 148.5, 147.8, 143.0, 138.9, 129.2, 128.1, 125.2, 124.5, 122.4, 119.6, 31.7, 31.6, 30.6 28.9, 22.7, 14.2.
- [0241] **2) N-hexyl-4,4'-di(5-hexylthiophen-2-yl)vinyl)-2,2'-dipyridylamine, 중간체 화합물 5-2 합성**
- [0242] 2-bromo-4-[2-(5-hexylthiophen-2-yl)vinyl]pyridine **5-1** (900 mg, 2.6 mmol), hexylamine(130 mg, 1.3 mmol), DPPP(43 mg, 0.10 mmol), $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (48 mg, 0.05 mmol) 및 sodium t-butoxide(350 mg, 3.64 mmol)을 질소분위기에서 혼합한 후, 드라이 톨루엔(dry toluene)(50 mL)을 첨가하고, 80 °C에서 24 시간 동안 섞어주었다. 그리고 감압하여 용매를 증발시킨 후, H_2O (50 ml)와 methylene chloride(50 ml)를 첨가하였다. 유기층(organic layer)을 분리하고, MgSO_4 로 건조시킨 후, 정제하고 분리하면, N-hexyl-4,4'-di(5-hexylthiophen-2-yl)vinyl)-2,2'-dipyridylamine을 얻을 수 있었다. 수율은 60 %이었다.
- [0243] ^1H NMR (CDCl_3): 8.28 (d, 2H, J = 5.1 Hz), 7.25 (d, 2H, J = 15.9 Hz), 7.02 (s, 2H), 6.92 (m, 4H), 6.67 (d, 2H, J = 3.3 Hz), 6.62 (d, 2H, J = 15.9 Hz), 4.16 (t, 2H, J = 7.5 Hz), 2.78 (t, 4H, J = 7.8 Hz), 1.66 (m, 6H), 1.31 (m, 18H), 0.88(m, 9H).
- [0244] ^{13}C NMR (CDCl_3): 158.5, 148.8, 147.6, 146.0, 139.6, 128.1, 126.0, 124.9, 124.8, 113.6, 112.5, 48.8, 31.8, 31.7, 31.6, 30.6, 28.9, 28.8, 28.6, 26.9, 22.8, 22.7, 14.2.

[0245] 3) JK-99의 합성

[0246] N-hexyl-4,4'-di(5-hexylthiophen-2-yl)vinyl)-2,2'-dipyridylamine **5-2** (112 mg, 0.174 mmol)과 dichloro(p-cymene)ruthenium(II)dimer(54 mg, 0.087 mmol) 혼합물을 DMF(15 mL)에 넣고 70 °C에서 4시간 동안 저어주었다. 연속적으로, 2,2'-bipyridine-4,4'-dicarboxylic acid(43 mg, 0.174 mmol)을 첨가하고, 160 °C에서 4 시간 동안 저어주었다. 그리고 NH₄NCS(132 mg, 1.74 mmol)을 첨가하고, 140 °C에서 4 시간 동안 반응이 일어나도록 하였다. 그런 후, 상온으로 냉각시키고, 감압하여 용매를 증발시켰다. 그리고 물을 첨가하여 여과하고 세척한 후, 진공에서 건조시켰다. 건조된 물질을 정제하고, 여과하면 JK-99를 얻을 수 있었다. 수율은 60 %이었다.

[0247] ¹H NMR (CD₃OD): 9.54 (d, 1H, J = 5.4 Hz), 8.90 (d, 1H, J = 6.0 Hz), 8.84 (s, 1H), 8.77 (s, 1H), 8.24 (d, 1H, J = 5.4 Hz), 8.15 (d, 1H, J = 5.7 Hz), 7.75 (m, 2H), 7.45 (m, 3H), 7.13 (d, 1H, J = 3.3 Hz), 7.07 (s, 1H), 7.04-6.90 (m, 4H), 6.78 (d, 1H, J = 3.6 Hz), 6.71 (d, 1H, J = 5.1 Hz), 6.64 (d, 1H, J = 16.5 Hz), 4.18 (t, 1H), 3.72 (t, 1H), 3.22 (t, 16H), 2.84 (t, 2H), 2.79 (t, 2H), 1.63 (m, 22H), 1.35 (m, 34H), 0.98 (m, 24H), 0.87 (m, 9H).

[0248] 이하에서 첨부된 도면들을 참조하여 본 발명에 따른 신규의 양쪽친화성 화합물을 포함하는 염료를 이용한 염료 감응 태양전지의 바람직한 실시예에 대해 상세하게 설명한다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 것이며, 단지 본 실시예는 본 발명의 개시가 완전하도록 하며, 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이다.

[0249] 도 6은 본 발명에 따른 염료감응 태양전지를 개략적으로 나타낸 도면이다.

[0250] 도 6을 참조하면, 본 발명에 따른 염료감응 태양전지(100)는 제1기판(110), 반도체 전극(120), 대향 전극(130), 제2기판(140), 전해질 용액(150) 및 고분자층(160)을 구비한다.

[0251] 제1기판(110)은 전도성 유리로 이루어질 수 있다. 바람직하게는 유리(glass) 기판 위에 ITO(indium tin oxide), FTO(fluorine-doped tin oxide)가 코팅되어 있다. 그리고 제1기판(110)과 반도체 전극(120) 사이에는 TiCl₄층(미도시)이 형성될 수 있다.

[0252] 반도체 전극(120)은 제1기판(110) 상에 형성되며, 염료가 흡착되어 있는 나노입자 금속산화물로 이루어진다. 반도체 전극(120)은 5 ~ 15 μm 정도의 두께로 형성될 수 있다. 나노입자 금속산화물은 이산화티탄(TiO₂), 이산화주석(SnO₂) 또는 산화아연(ZnO)으로 이루어지며, 약 5 ~ 30 nm 정도의 크기를 가질 수 있다. 그리고 나노입자 금속산화물에 흡착되어 있는 염료는 화학식 1의 화합물로 이루어지는 양쪽친화성 화합물이 이용된다. 화학식 1의 화합물은 상술한 바와 같으며, 바람직하게는 화학식 1의 R₂와 R₃이 동일한 화학식을 가진다. 더욱 바람직하게는 화학식 12 내지 화학식 19의 화합물이 염료로 이용된다.

[0253] 제2기판(140)은 제1기판(110)과 마찬가지로 전도성 유리, 즉 ITO 또는 FTO가 코팅되어 있는 유리 기판일 수 있다.

[0254] 대향 전극(130)은 제2기판(140) 상에 형성되며, 백금(Pt)으로 이루어질 수 있다. 그리고 대향 전극(130)은 반도체 전극(120)과 대향되도록 배치된다.

[0255] 전해질 용액(150)은 반도체 전극(120)과 대향 전극(130) 사이의 공간을 채우는 용액으로서, 1-vinyl-3-methylimidazolium iodide와 I₂을 3-methoxypropionitrile에 용해시킨 I₃⁻/I⁻의 전해질 용액일 수 있다.

[0256] 도 6에 예시된 본 발명의 바람직한 실시예에 따른 염료감응 태양전지의 작동을 설명하면 다음과 같다.

[0257] 먼저, 제1기판(110)을 투과한 태양 빛이 반도체 전극(120)의 나노입자 금속산화물에 흡착된 화학식 1의 화합물의 염료 분자에 의하여 흡수되면, 여기 상태로 들뜨게 된 염료 분자는 전자를 나노입자 금속산화물의 전도대로 주입하게 된다. 나노입자 금속산화물로 주입된 전자는 입자간 계면을 통하여 제1기판(110)에 전달되고 외부 전선을 통하여 대향 전극(120)으로 이동된다.

[0258] 전자 전이의 결과로 산화된 염료 분자는 전해질 용액(150) 내의 요오드 이온의 산화 환원 작용(3I⁻ → I₃⁻ + 2e⁻)에 의하여 제공되는 전자를 받아 다시 환원되며, 산화된 요오드 이온(I₃⁻)은 대향 전극(130)에 도달한 전자에 의해

다시 환원되어 염료감응 태양전지의 작동과정이 완성된다.

- [0259] 본 발명에 따른 양쪽친화성 화합물이 염료감응 태양전지에 이용되는 경우의 특성을 살펴보기 위해, 본 발명에 따른 양쪽친화성 화합물 중 바람직한 예들인 JK-85, JK-86, JK-104, JK-95 및 JK-99를 염료로 이용하여 염료감응 태양전지를 제작한 후, 그 특성을 살펴보았다. 이를 도 7 내지 도 12에 나타내었다.
- [0260] 도 7은 JK-85, JK-86, JK-104, JK-95 및 JK-99가 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 파장에 따른 흡수 스펙트럼을 나타내는 도면이다.
- [0261] 도 7에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 양쪽친화성 화합물을 염료감응 태양전지의 염료로 이용하게 되면, 작용기를 변경함에 따라 다양한 파장대의 빛을 흡수할 수 있음을 알 수 있다. 특히 긴 파장대의 빛을 흡수할 수 있다.
- [0262] 도 8은 JK-85, JK-86, JK-104, JK-95 및 JK-99가 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 파장에 따른 IPCE(incident photon-to-current conversion efficiency)를 나타내는 도면이다.
- [0263] 도 8에 도시된 바와 같이, 본 발명에 따른 양쪽친화성 화합물을 염료감응 태양전지의 염료로 이용하게 되면, IPCE값이 큰 값을 가져서 입사되는 빛이 전류로 전환되는 효율이 우수하게 됨을 알 수 있다.
- [0264] 도 9는 JK-85, JK-86, JK-104, JK-95 및 JK-99가 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 전압에 따른 전류 밀도를 나타내는 도면이다.
- [0265] 도 9에 도시된 바와 같이, J_{sc} (short circuit current)와 V_{oc} (open circuit voltage) 값이 상대적으로 크고, 그 래프 형상이 직사각형에 가까워서 우수한 태양전지 특성을 보임을 알 수 있다.
- [0266] 도 10은 JK-85 및 JK-86이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 시간의 경과에 따른, J_{sc} , V_{oc} , Fill Factor 및 효율의 변화를 나타내는 도면이다.
- [0267] 도 10에 도시된 바와 같이, 시간이 경과하더라도 J_{sc} , V_{oc} , Fill Factor 및 효율 값이 거의 일정하여, 열적안정성이 매우 우수함을 알 수 있다.
- [0268] 도 11은 JK-85 및 JK-86이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 외부광이 조사될 때의 임피던스 변화를 나타내는 도면이고, 도 12는 JK-85 및 JK-86이 염료감응 태양전지의 염료로 이용된 경우, 외부광이 조사되지 않을 때의 임피던스 변화를 나타내는 도면이다.
- [0269] 도 11 및 도 12에 도시된 바와 같이, 외부광이 조사될 때에는 상대적으로 작은 임피던스 값을 가져서 전류의 흐름이 원활하게 되고, 외부광이 조사되지 않을 때에는 큰 임피던스 값을 가져서 외부광이 조사되지 않는 경우에 도 방전이 용이치 않음을 알 수 있다.
- [0270] 본 발명에 따른 양쪽친화성 화합물을 염료감응 태양전지의 염료로 이용하는 경우 종합적인 특성을 표 1에 나타내었다.

표 1

염료	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (V)	FF	η (%)
JK-85	16.50	0.71	0.65	7.66
JK-86	18.32	0.68	0.72	9.03
JK-104	13.53	0.64	0.71	6.15
JK-95	16.10	0.66	0.69	7.44
JK-99	16.89	0.66	0.69	7.84

- [0271]
- [0272] 표 1에 나타낸 바와 같이, 본 발명에 따른 양쪽친화성 화합물을 염료감응 태양전지의 염료로 이용한 경우 전체적으로 특성이 우수함을 알 수 있다. 특히, JK-86의 경우에는 J_{sc} 값이 18.32 mA/cm²으로 아주 큰 값을 가져 효

율(η)이 9% 이상이 됨을 알 수 있다.

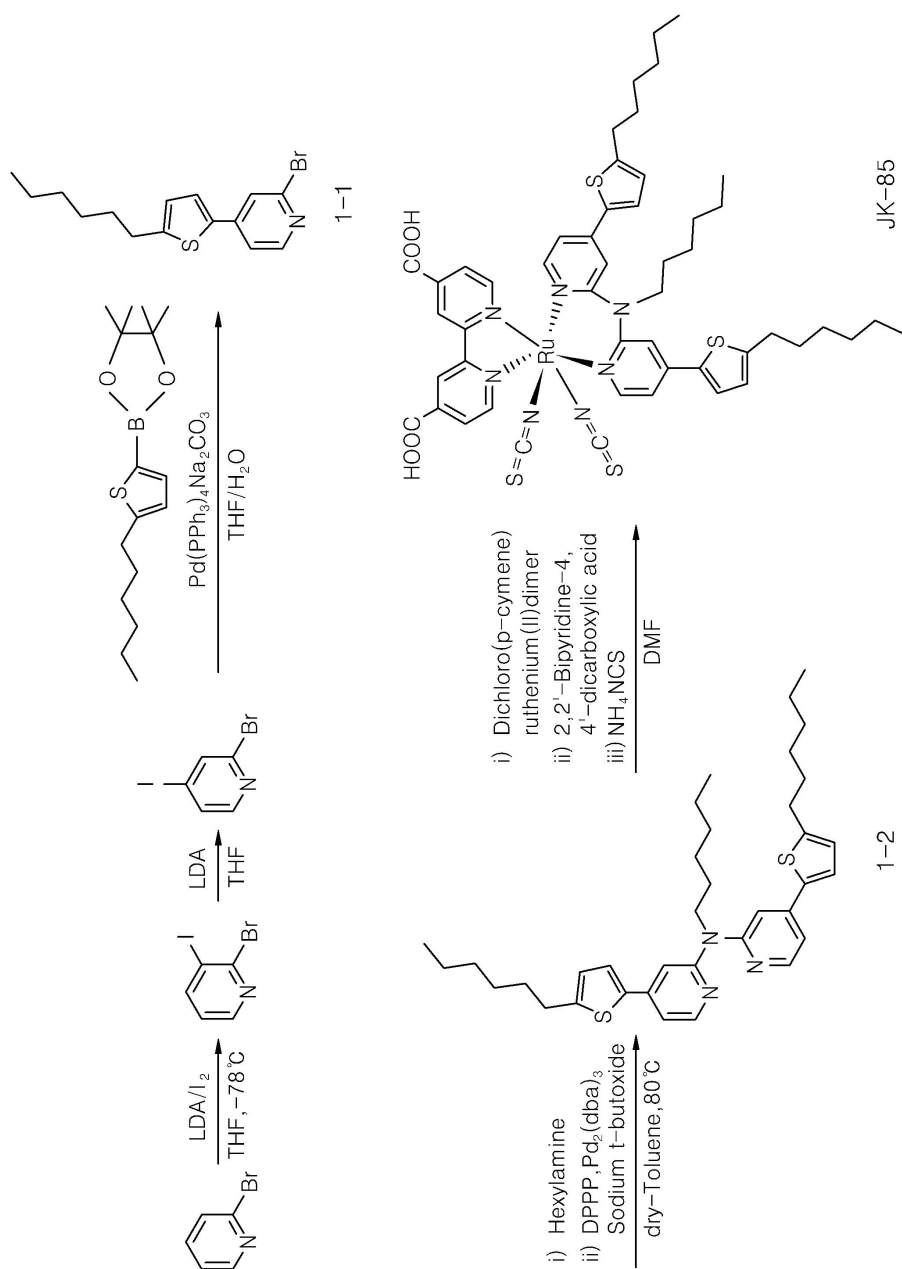
[0273] 이상에서 본 발명의 바람직한 실시예에 대해 도시하고 설명하였으나, 본 발명은 상술한 특정의 바람직한 실시예에 한정되지 아니하며, 청구범위에서 청구하는 본 발명의 요지를 벗어남이 없이 당해 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 누구든지 다양한 변형 실시가 가능한 것은 물론이고, 그와 같은 변경은 청구범위 기재의 범위 내에 있게 된다.

부호의 설명

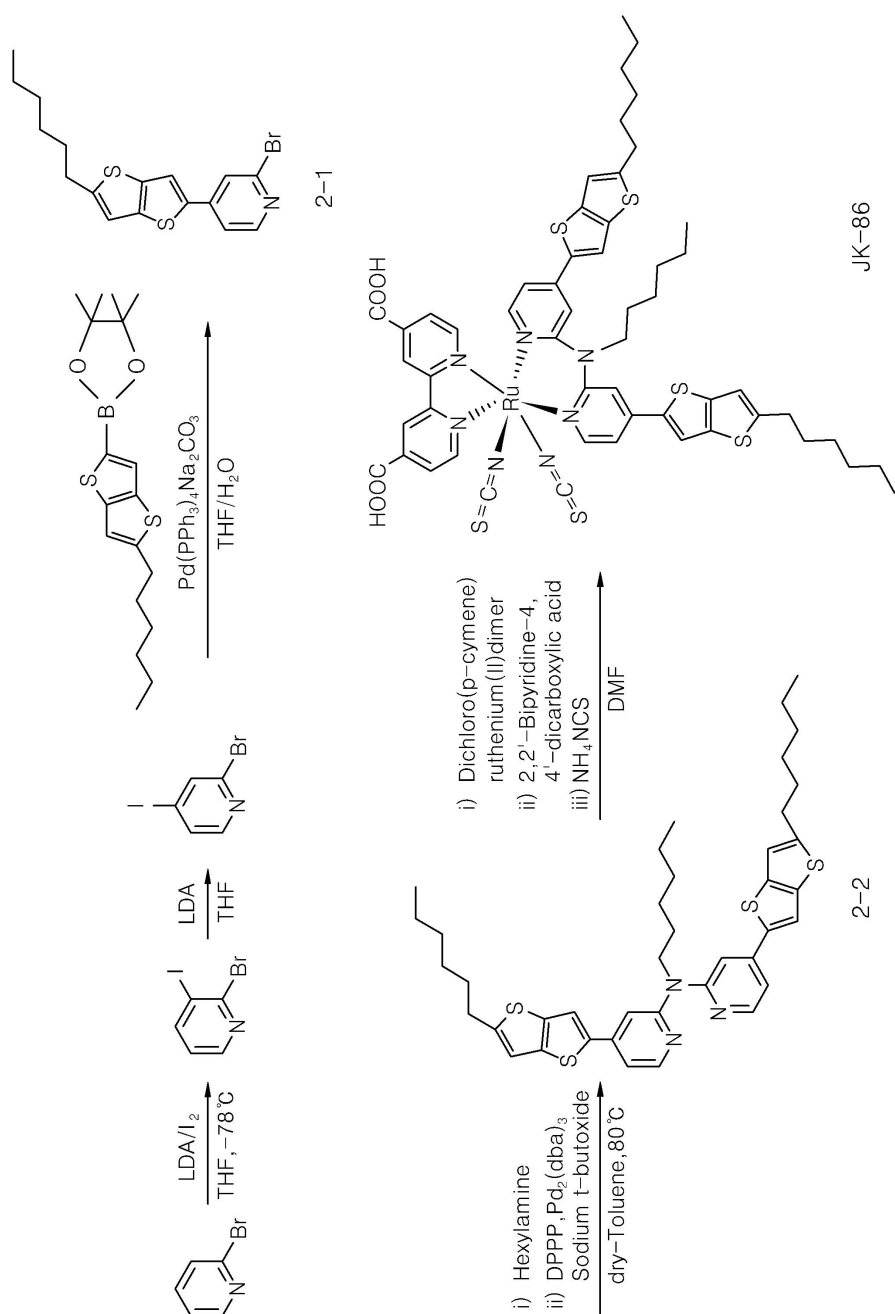
[0274] 100 - 염료감응 태양전지
110 - 제1기판
120 - 반도체 전극
130 - 대향 전극
140 - 제2기판
150 - 전해질 용액
160 - 고분자층

도면

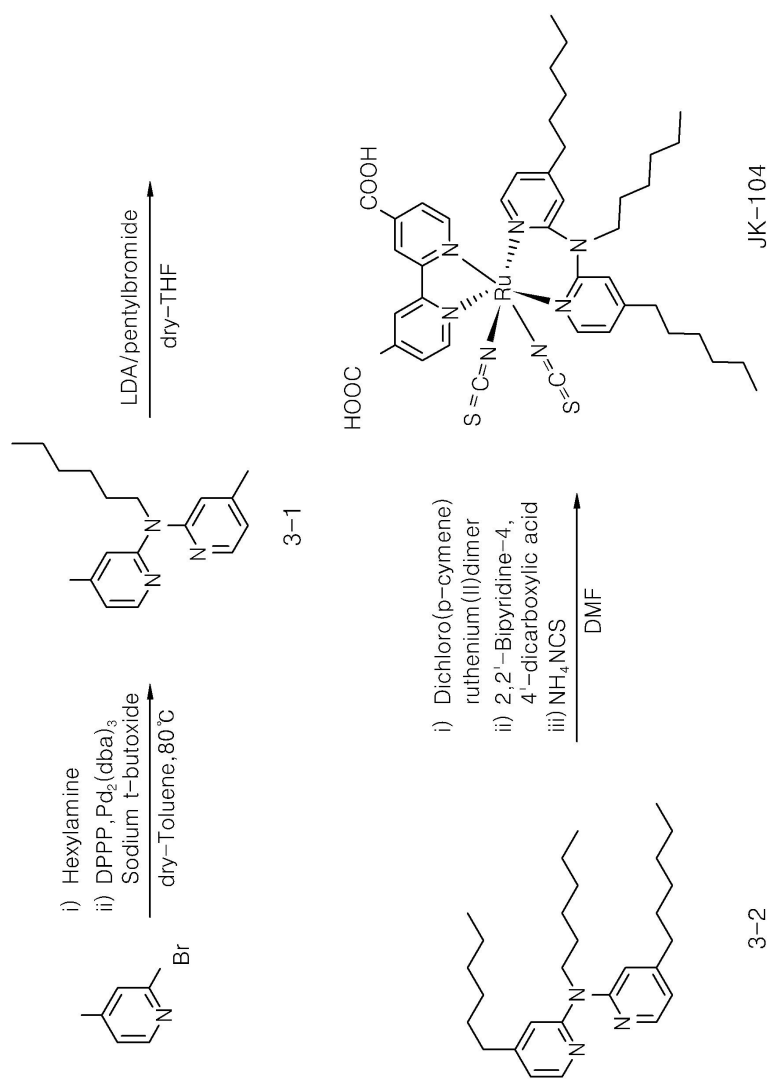
도면1



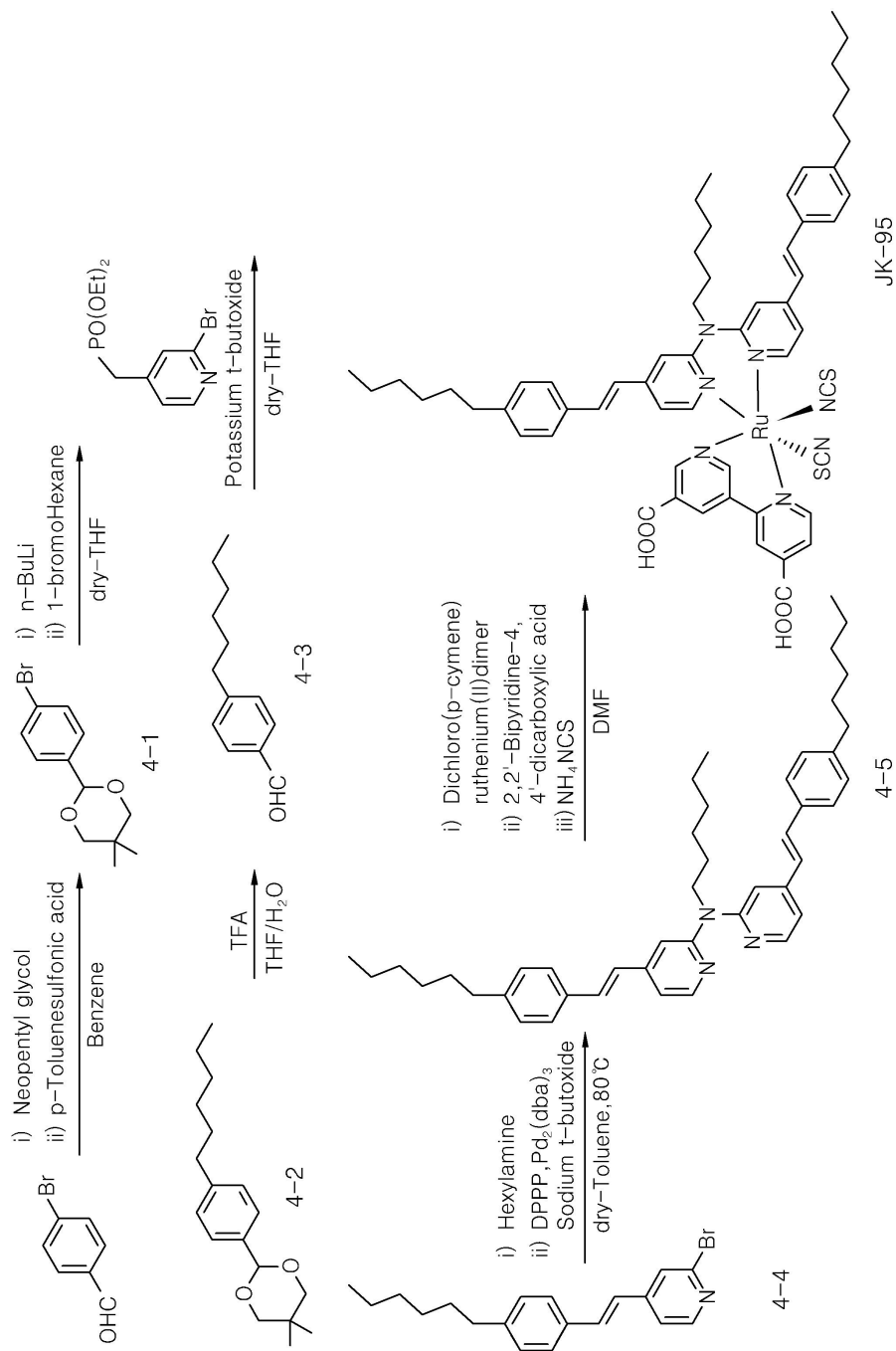
도면2



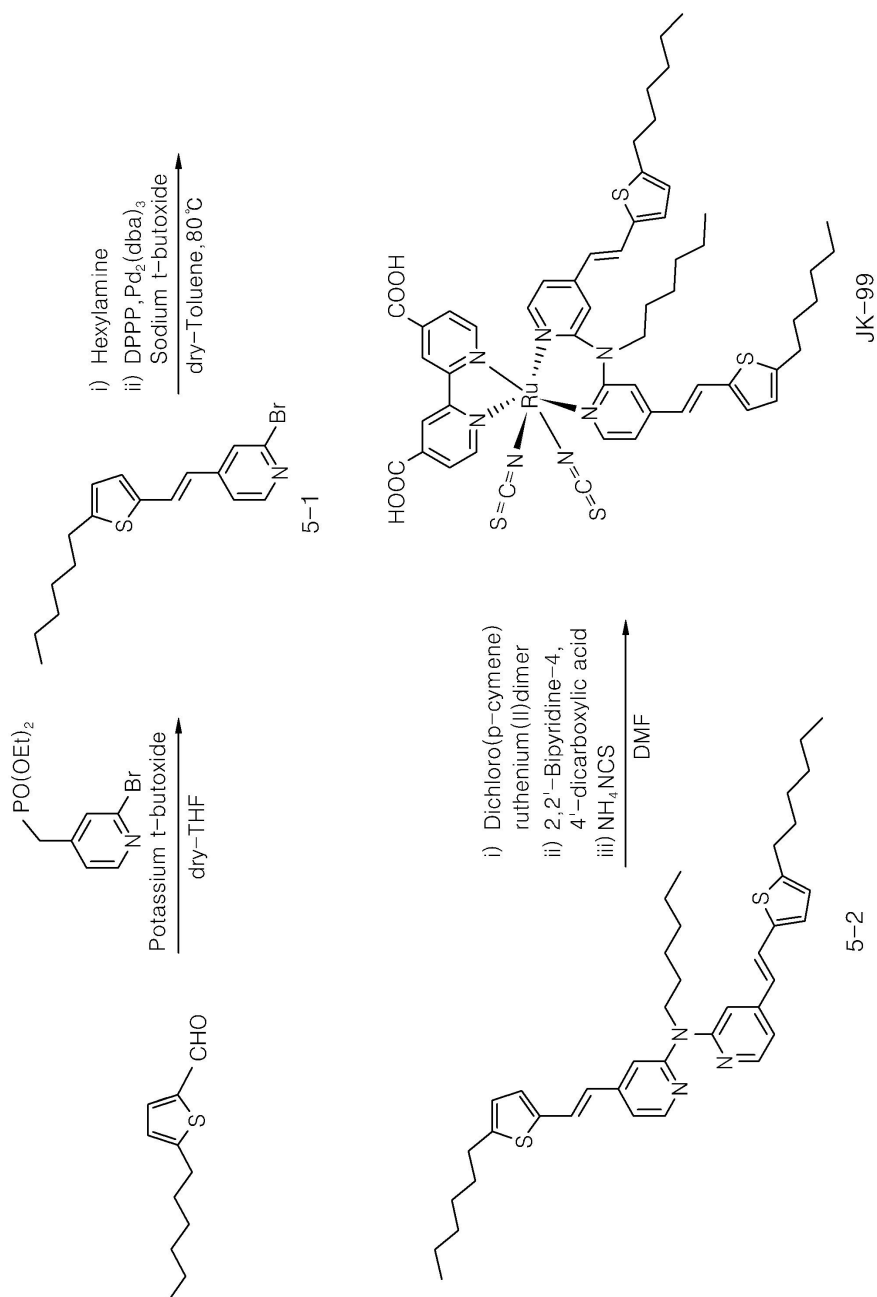
도면3



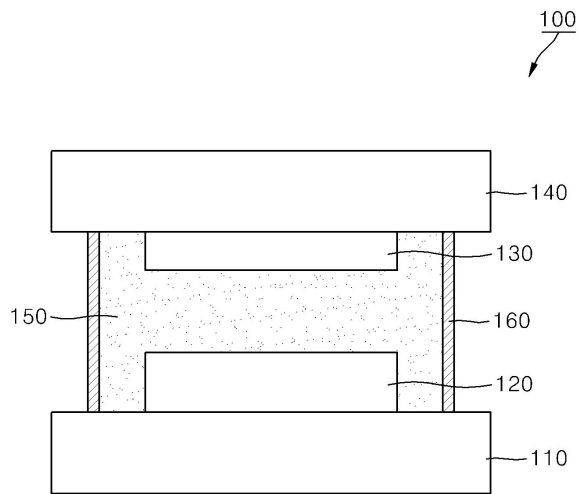
도면4



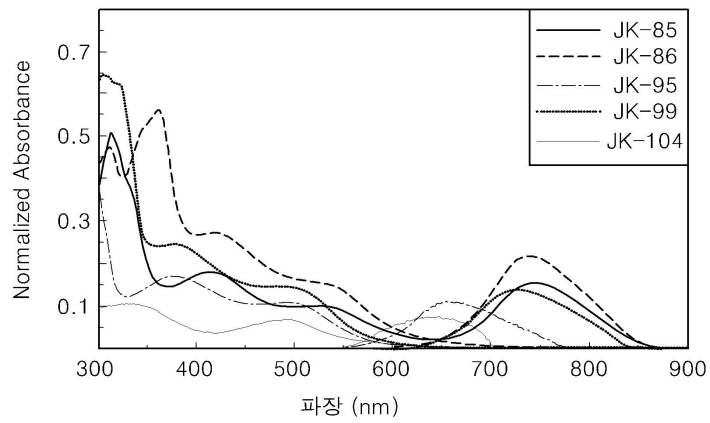
도면5



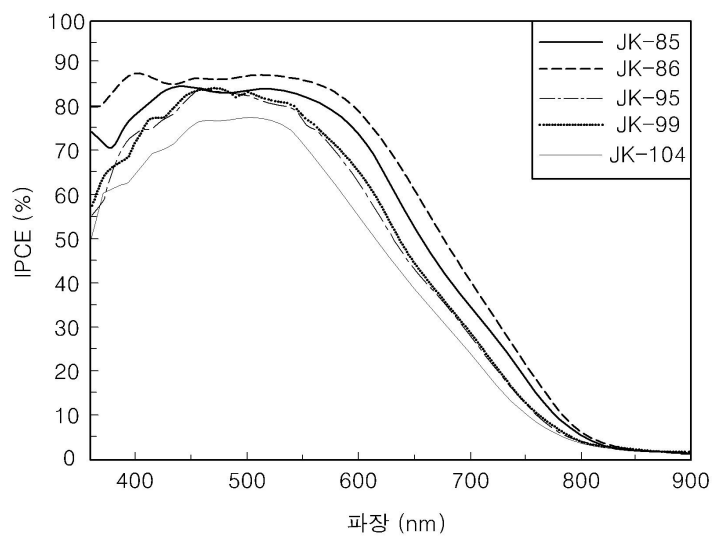
도면6



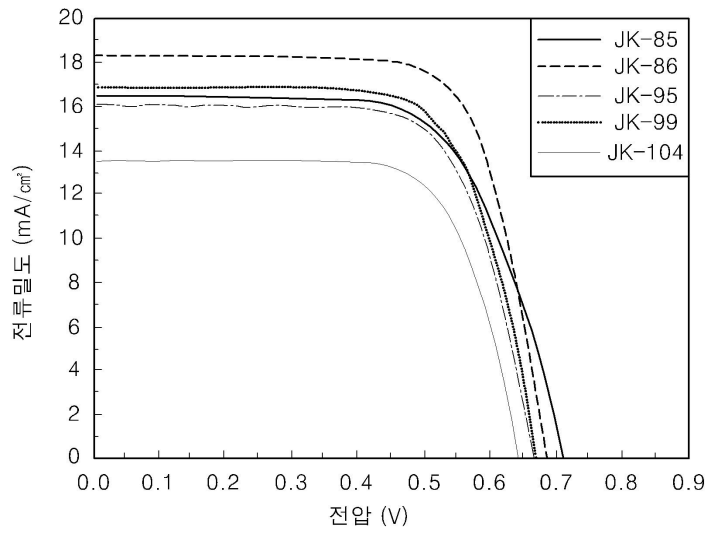
도면7



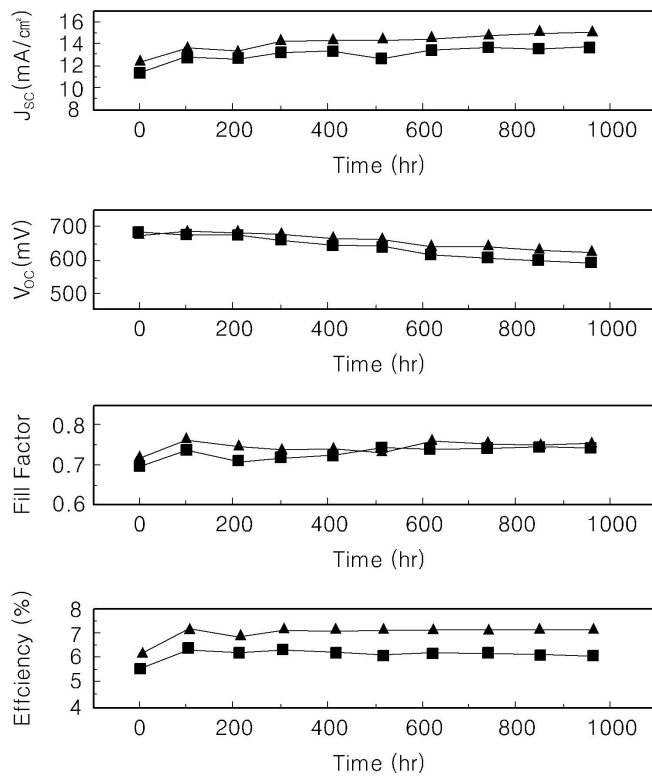
도면8



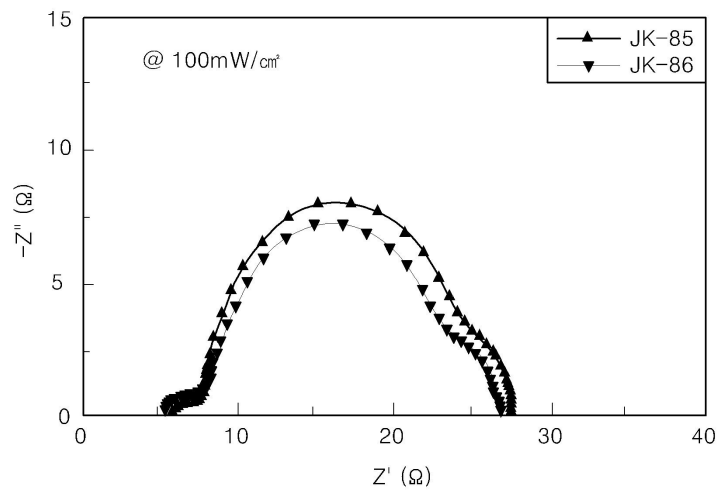
도면9



도면10



도면11



도면12

