



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0090400
(43) 공개일자 2013년08월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C07F 3/00 (2006.01) C07F 15/00 (2006.01)

C07D 487/22 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-7002203

(22) 출원일자(국제) 2011년06월27일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2013년01월28일

(86) 국제출원번호 PCT/US2011/041992

(87) 국제공개번호 WO 2012/012117

국제공개일자 2012년01월26일

(30) 우선권주장

12/985,439 2011년01월06일 미국(US)

61/360,026 2010년06월30일 미국(US)

(71) 출원인

유니버시티 오브 쉐던 캘리포니아

미국 90015-2477 캘리포니아주 로스앤젤레스 스위트
2300 사우스 올리브 스트리트 1150 유에스씨 스티
븐스 센터 포 이노베이션

더 리젠츠 오브 더 유니버시티 오브 미시간

미국 48109 미시간주 앤 아버 세컨드 플로어 휴론
파크웨이 1600 오피스 오브 테크놀로지 트랜스퍼

(72) 발명자

툼슨 마크 이.

미국 90089 캘리포니아주 로스 앤젤레스 맥클린
톡 애브뉴 3740 휴즈 센터 스위트 이이비 13 유에
스씨 스티븐스 인스티튜트 포 이노베이션

디에브 비아체슬라브

미국 90089 캘리포니아주 로스 앤젤레스 맥클린
톡 애브뉴 3740 휴즈 센터 스위트 이이비 13 유에
스씨 스티븐스 인스티튜트 포 이노베이션

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희, 김성기

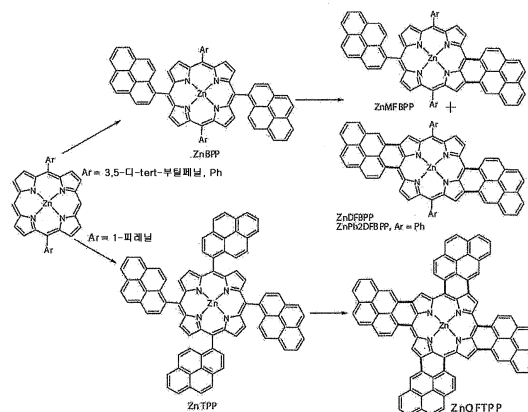
전체 청구항 수 : 총 26 항

(54) 발명의 명칭 광전자 용도를 위한 다환식 방향족 탄화수소 및 복소환을 갖는 융합 포르피린

(57) 요약

하나 이상의 비활성화 다환식 방향족 환 또는 하나 이상의 비활성화 복소환식 환과 융합된 비활성화 포르피린을 포함하는 유기 광전 변환 디바이스에서의 도너 물질로서 사용될 수 있는 화합물은 열적 융합 공정에 의해 수득될 수 있다. 비활성화 다환식 방향족 환 또는 복소환식 환과 비활성화 포르피린의 반응 혼합물을 융합 온도로 가열하고 소정 시간 동안 유지함으로써, 메조, β 방식으로의 비활성화 포르피린 코어에 대한 하나 이상의 다환식 환 또는 복소환식 환의 융합이 이루어지는데, 이는 결과적으로 고리상 방향족 환을 갖는 뒤틀린 포르피린 환을 함유하는 하이브리드 구조를 생성하게 된다. 포르피린 코어는 올리고포르피린일 수 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

한슨 케니쓰

미국 90089 캘리포니아주 로스 앤젤러스 맥클린톡
애브뉴 3740 휴즈 센터 스위트 이이비 13 유에스씨
스티븐스 인스티튜트 포 이노베이션

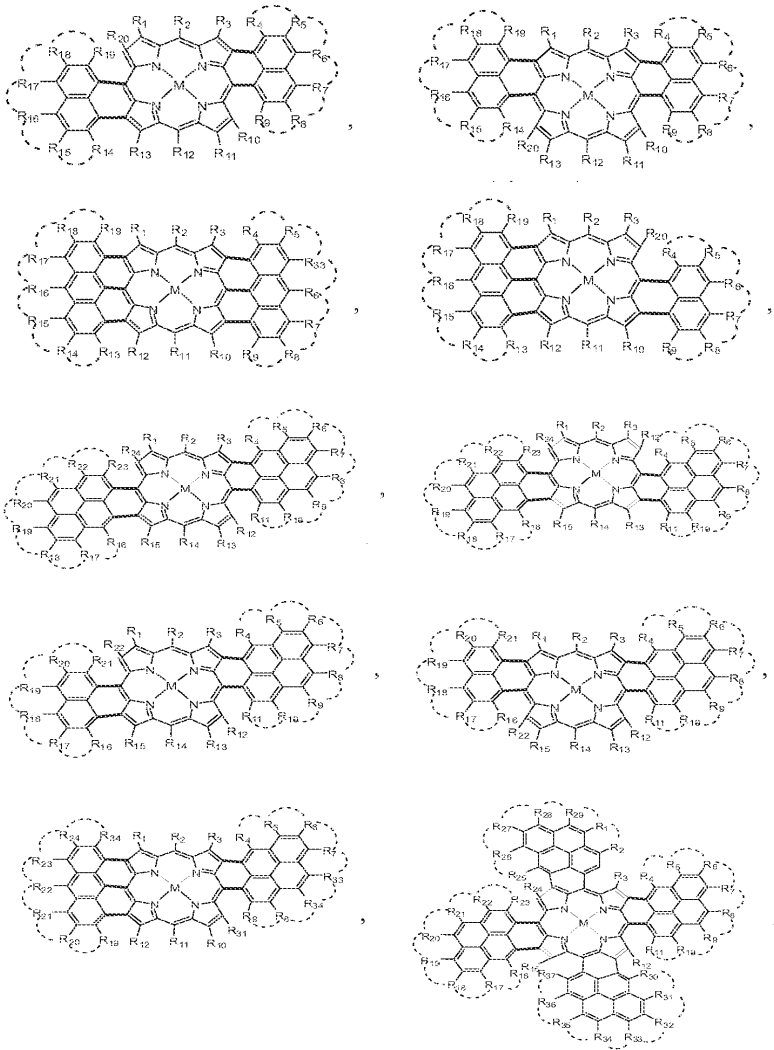
포레스트 스티븐 알.

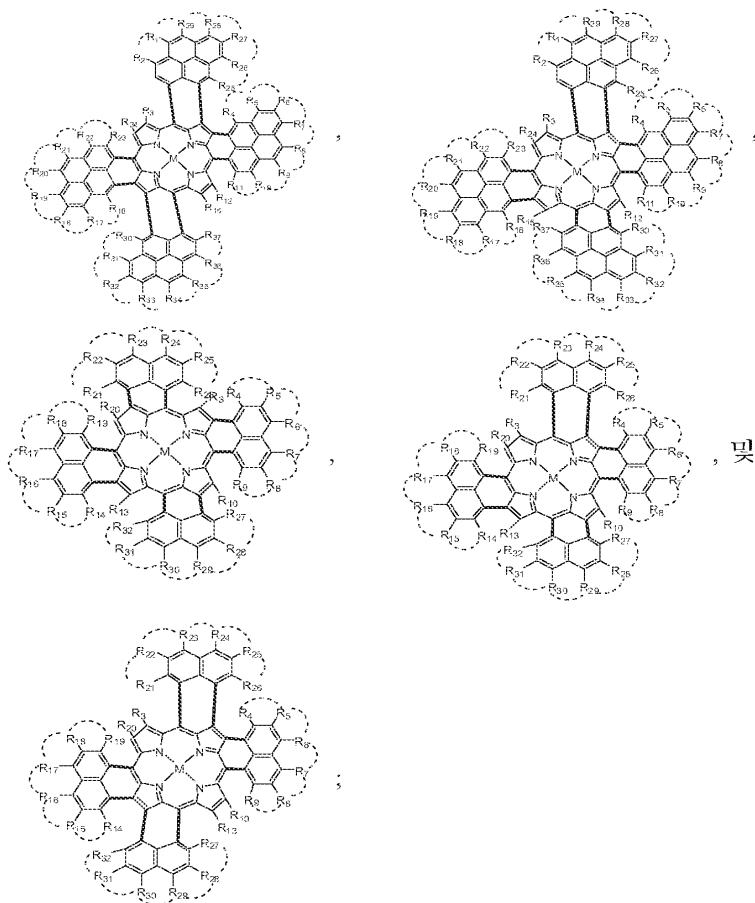
미국 48104-2592 미시간주 앤 아버 에스. 유니버시티
애브뉴 1214 세컨드 플로어 유니버시티 오브 미
시간 오피스 오브 테크놀로지 트랜스퍼

특허청구의 범위

청구항 1

하나 이상의 비활성화 다환식 방향족 환과 융합된 비활성화 포르피린을 포함하는 화합물로서, 하기 화학식들로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 갖는 화합물:





상기 식 중에서, M은 2개의 수소 원자이거나, 또는 Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th 및 U로 이루어지는 군으로부터 선택되는 임의의 원소이고;

R₁ 내지 R₃₇은 수소, 알킬, 플루오로알킬, 하이드록실, 알콕시, 할로(Cl, Br, I), 칼코겐(S, Se, Te), 메르캅토기, 아미노, 시아노, 알케닐, 알키닐, 및 아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

각각의 점선 호는 융합 환들의 모든 가능한 조합인, 방향족 환과 불포화 환 둘 다의 모든 가능한 조합 또는 방향족 환과 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9원 환을 포함하는 불포화 환 둘 다의 모든 가능한 조합, 및 모든 가능한 배열로 모든 헤테로 원자의 모든 가능한 조합을 포함하는, 하나 이상의 헤테로 원자를 지닌 융합 복소환식 환들의 모든 가능한 조합이다.

청구항 2

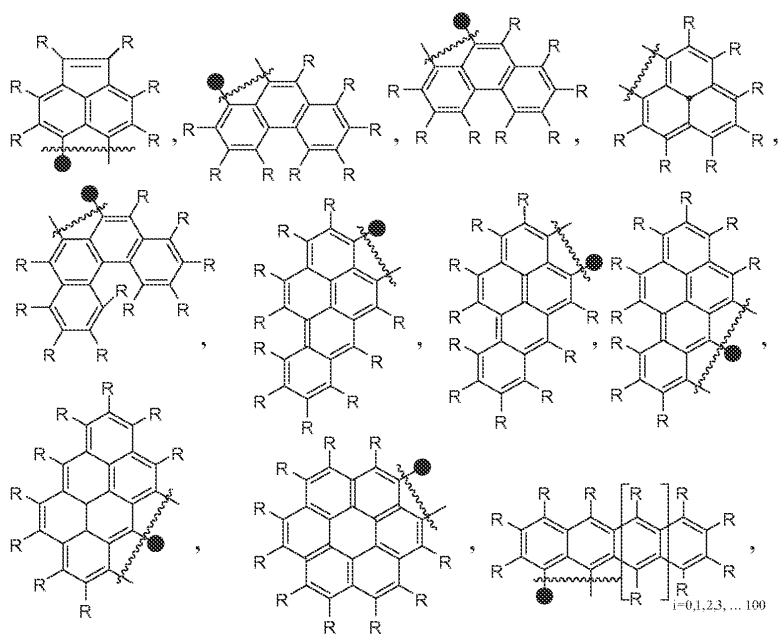
제1항에 있어서, 포르피린 및 하나 이상의 다환식 방향족 환은 (메조, β) 방식으로 이중 결합되는 것인 화합물.

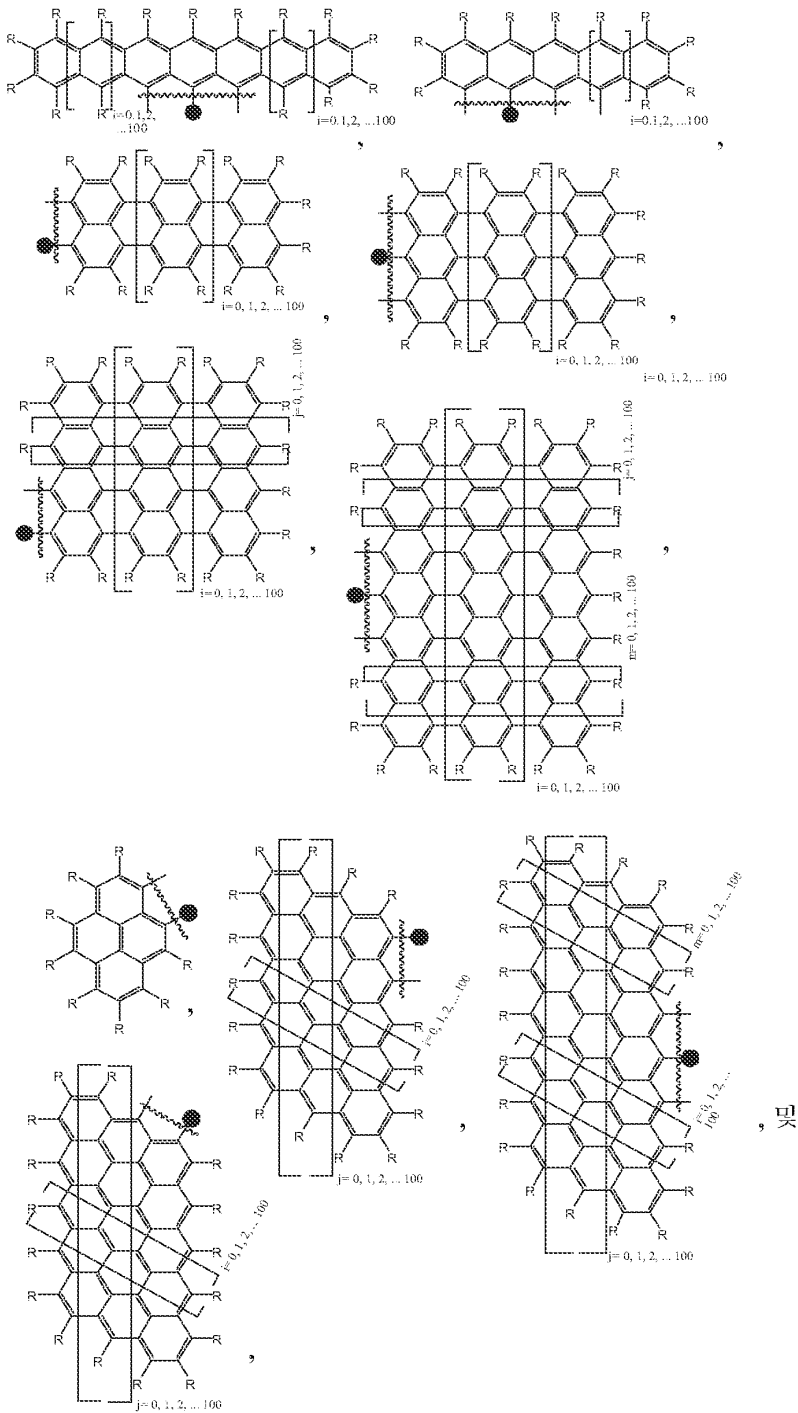
청구항 3

제1항에 있어서, 포르피린 및 하나 이상의 다환식 방향족 환은 (β, 메조, β) 방식으로 삼중 결합되는 것인 화합물.

청구항 4

제1항에 있어서, 하나 이상의 비활성화 다환식 방향족 환은 하기 화학식들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 화합물:





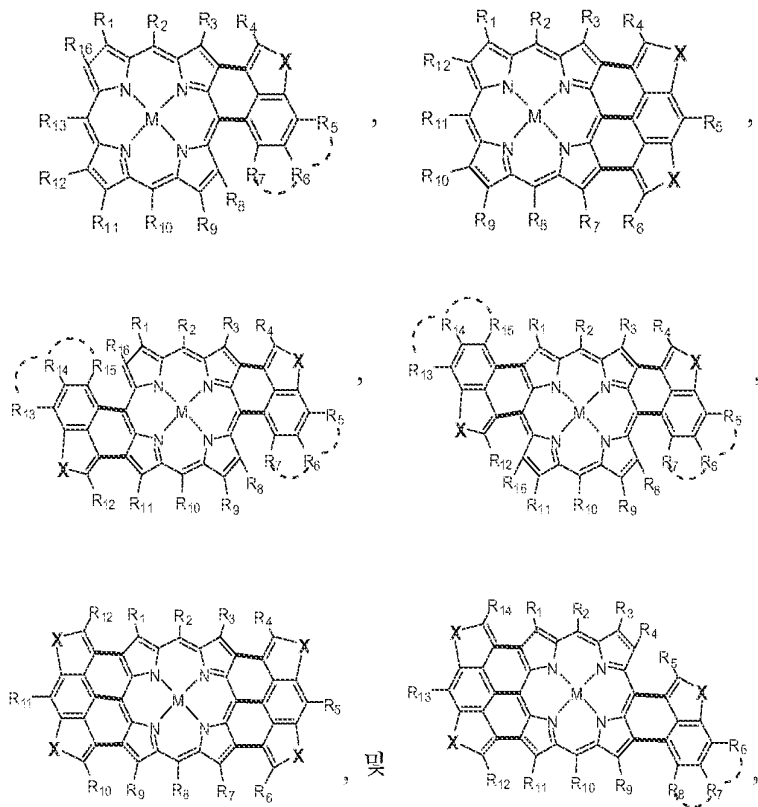
상기 식 중에서, i , j , 및 m 은 각각 독립적으로 0 내지 100이고;

파선은 포르피린에 대한 다환식 방향족 환의 융합 위치를 나타내며;

점은 다환식 방향족 환이 포르피린의 메조 위치에 결합되는 점을 나타낸다.

청구항 5

하나 이상의 비활성화 복소환식 환과 융합된 비활성화 포르피린을 포함하는 화합물로서, 하기 화학식들로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 갖는 화합물:



상기 식 중에서, M은 2개의 수소 원자이거나, 또는 Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, 및 U로 이루어진 군으로부터 선택된 임의의 원소이고;

R₁ 내지 R₁₄는 수소, 알킬, 플루오로알킬, 하이드록시, 알콕시, 할로(Cl, Br, I), 칼코젠(S, Se, Te), 메르캅토기, 아미노, 시아노, 알케닐, 알키닐, 및 아릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

X는 O, S, Se, Te, N, P, As, Si, Ge, 또는 B이고;

각각의 점선 호는 융합 환들의 모든 가능한 조합인, 방향족 환과 불포화 환 둘 다의 모든 가능한 조합 또는 방향족 환과 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9원 환을 포함하는 불포화 환 둘 다의 모든 가능한 조합, 및 모든 가능한 배열로 모든 헤테로 원자의 모든 가능한 조합을 포함하는, 하나 이상의 헤테로 원자를 지닌 융합 복소환식 환들의 모든 가능한 조합이다.

청구항 6

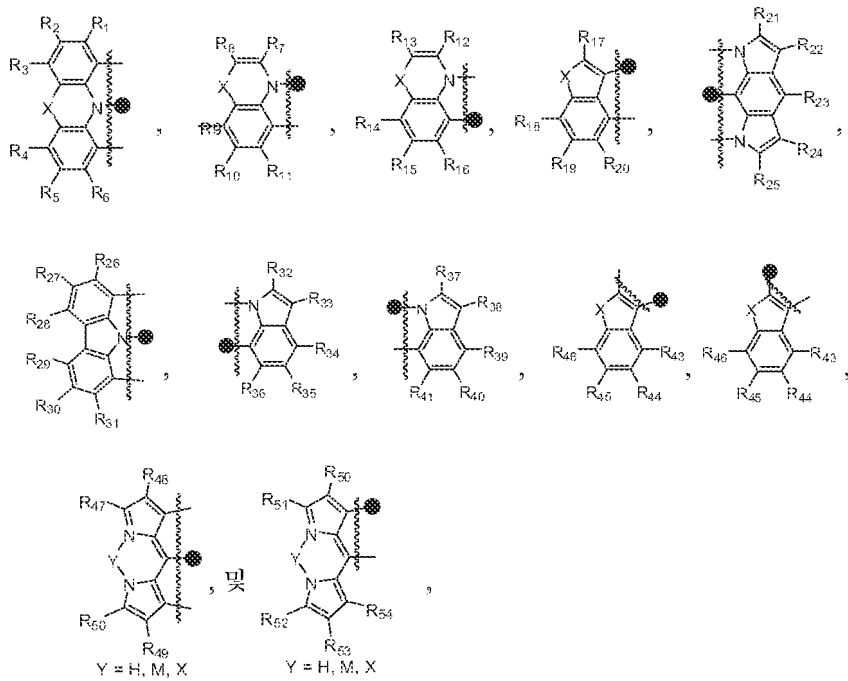
제5항에 있어서, 포르피린 및 하나 이상의 복소환식 환은 (메조, β) 방식으로 이중 결합되는 것인 화합물.

청구항 7

제5항에 있어서, 포르피린 및 하나 이상의 복소환식 환은 (β, 메조, β) 방식으로 삼중 결합되는 것인 화합물.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 하나 이상의 비활성화 복소환식 환은 하기 화학식들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 화합물:



상기 식 중에서, 파선은 포르피린에 대한 복소환식 환의 융합 위치를 나타내고;

점은 복소환식 환이 포르피린의 메조 위치에 결합되는 점을 나타낸다.

청구항 9

제1 전극;

제2 전극; 및

상기 제1 전극과 상기 제2 전극 사이에 제공된 광활성 영역

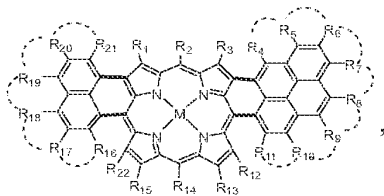
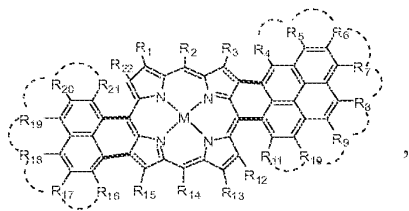
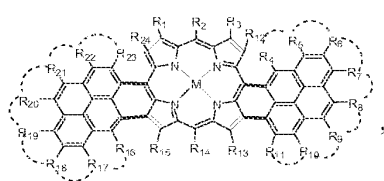
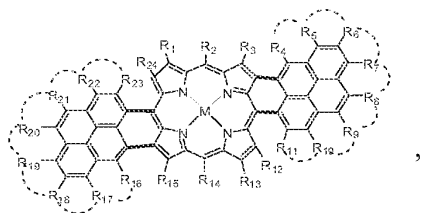
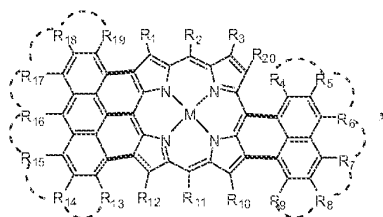
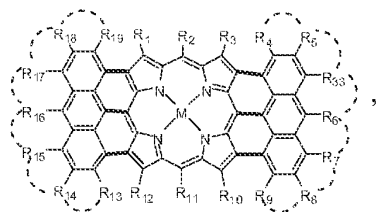
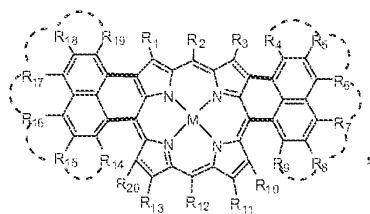
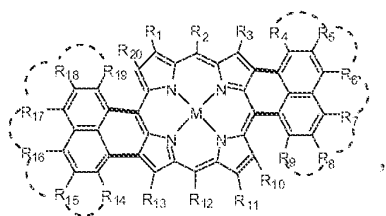
을 포함하는 감광성 디바이스로서, 상기 광활성 영역은

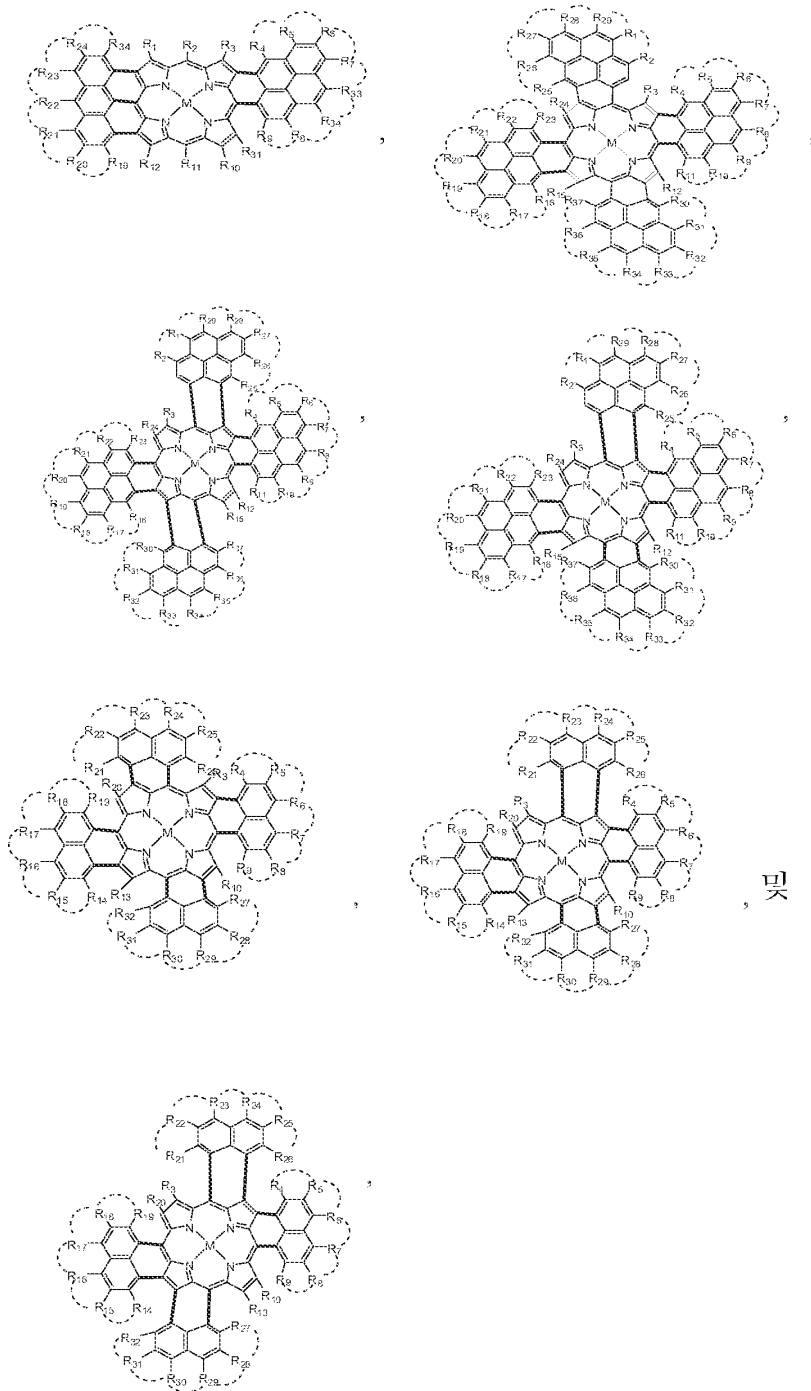
하나 이상의 비활성화 다환식 방향족 환 또는 하나 이상의 비활성화 복소환식 환과 융합된 비활성화 포르피린을 포함하는 도너 물질; 및

억셉터 물질을 포함하는 것인 감광성 디바이스.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 도너 물질이 하기 화학식들로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 갖는 유기 화합물인 감광성 디바이스:





상기 식 중에서, M은 2개의 수소 원자이거나, 또는 Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, 및 U로 이루어지는 군으로부터 선택되는 임의의 원소이고;

R₁ 내지 R₃₇은 수소, 알킬, 플루오로알킬, 하이드록실, 알콕시, 할로(Cl, Br, I), 칼코젠(S, Se, Te), 메르캅토기, 아미노, 시아노, 알케닐, 알킬닐 및 아릴과 같은 전자 도너 및 억셉터 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

각각의 점선 호는 융합 환들의 모든 가능한 조합인, 방향족 환과 불포화 환 둘 다의 모든 가능한 조합 또는 방향족 환과 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9원 환을 포함하는 불포화 환 둘 다의 모든 가능한 조합, 및 모든 가능한 배열로 모든 헤테로 원자의 모든 가능한 조합을 포함하는, 하나 이상의 헤테로 원자를 지닌 융합 복소환식 환들의 모든 가능한 조합이다.

청구항 11

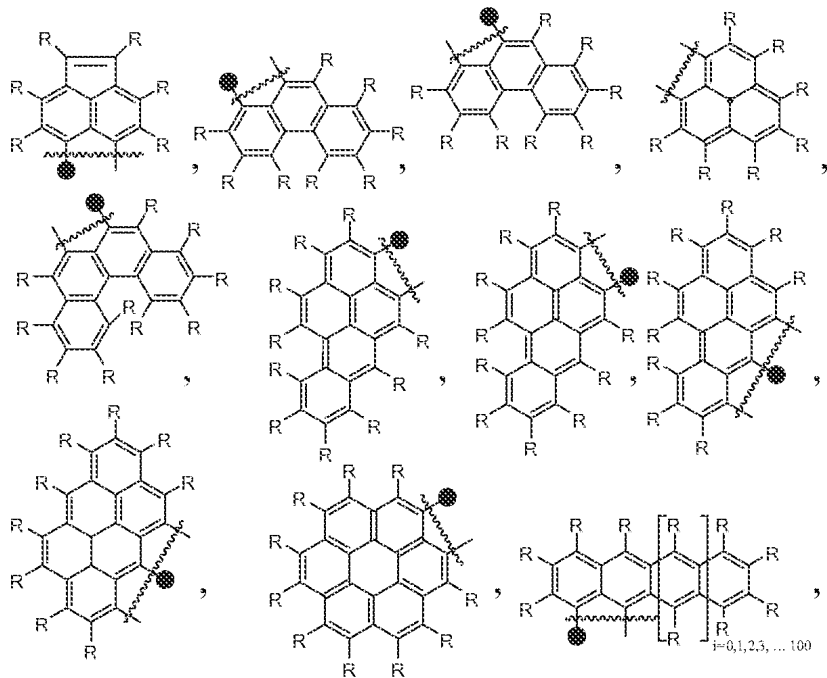
제10항에 있어서, 포르피린 및 하나 이상의 다환식 방향족 환은 (메조, β) 방식으로 이중 결합되는 것인 디바이스.

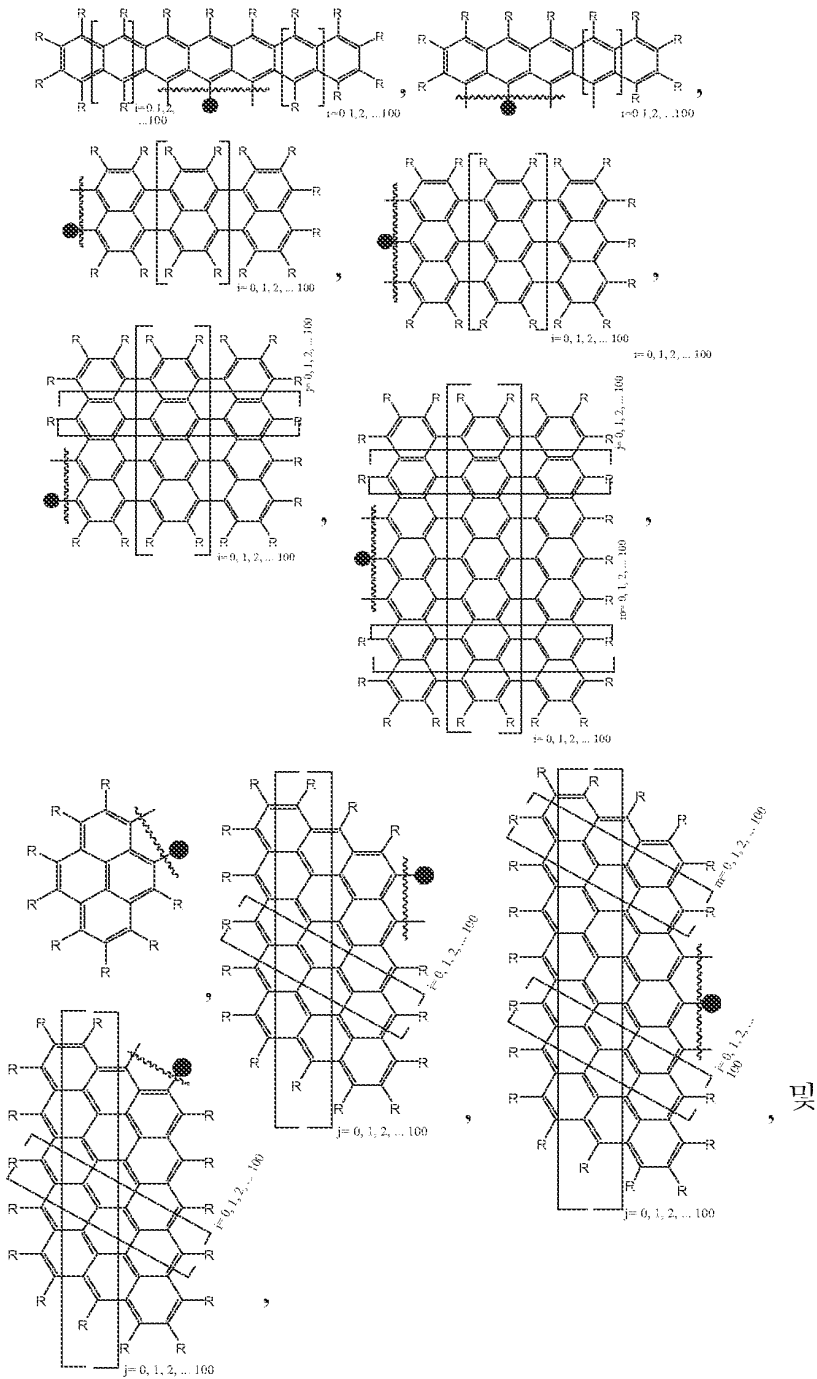
청구항 12

제10항에 있어서, 포르피린 및 하나 이상의 복소환식 환은 (β , 메조, β) 방식으로 삼중 결합되는 것인 디바이스.

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 하나 이상의 비활성화 다환식 방향족 환은 하기 화학식들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 디바이스:





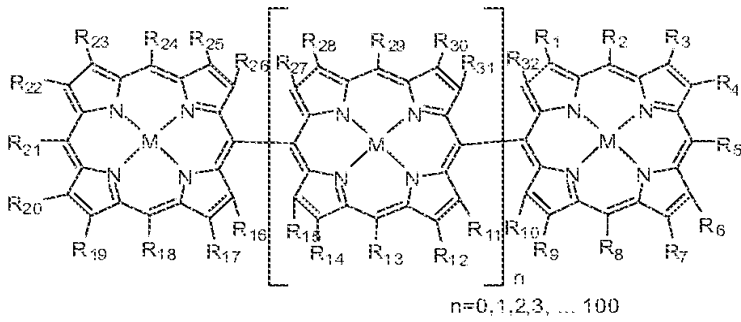
상기 식 중에서, i , j , 및 m 은 각각 독립적으로 0 내지 100이고;

파선은 포르피린에 대한 다환식 방향족 환의 융합 위치를 나타내며;

점은 다환식 방향족 환이 포르피린의 메조 위치에 결합되는 점을 나타낸다.

청구항 14

제10항에 있어서, 포르피린이 하기 화학식을 갖는 올리고포르피린인 디바이스:



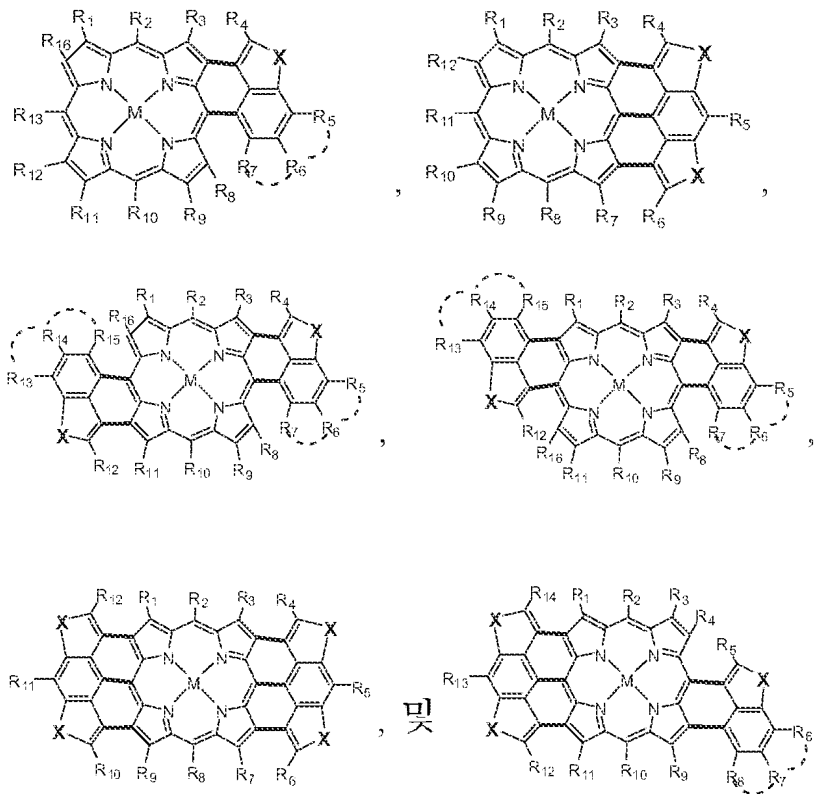
식 중에서, n은 0 내지 100이다.

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 엑셉터 물질은 C₆₀, C₇₀, C₈₄, F₁₆-CuPc, PTCBI, PTCDA, PCBM 또는 PTCDI 중 하나 이상을 포함하는 것인 디바이스.

청구항 16

제9항에 있어서, 상기 도너 물질은 하나 이상의 비활성화 복소환식 환과 융합된 비활성화 포르피린을 포함하는 화합물이고, 상기 화합물은 하기 화학식들로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식을 갖는 것인 감광성 디바이스:



상기 식 중에서, M은 2개의 수소 원자이거나, 또는 Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, 및 U로 이루어진 군으로부터 선택

된 임의의 원소이고;

R₁ 내지 R₁₄는 수소, 알킬, 플루오로알킬, 하이드록시, 알콕시, 할로(Cl, Br, I), 칼코젠(S, Se, Te), 메르캅토기, 아미노, 시아노, 알케닐, 알킬닐, 및 아릴과 같은 전자 도너 및 억셉터 기로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며;

X는 O, S, Se, Te, N, P, As, Si, Ge, 또는 B이고;

각각의 점선 호는 융합 환들의 모든 가능한 조합인, 방향족 환과 불포화 환 둘 다의 모든 가능한 조합 또는 방향족 환과 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9원 환을 포함하는 불포화 환 둘 다의 모든 가능한 조합, 및 모든 가능한 배열로 모든 헤테로 원자의 모든 가능한 조합을 포함하는, 하나 이상의 헤테로 원자를 지닌 융합 복소환식 환들의 모든 가능한 조합이다.

청구항 17

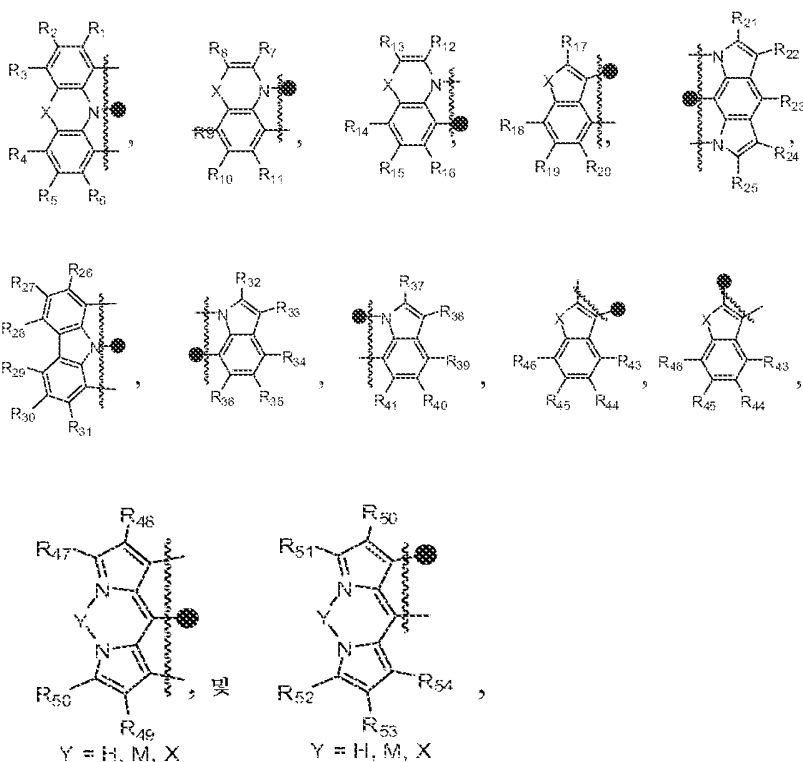
제16항에 있어서, 포르피린 및 하나 이상의 비활성화 복소환식 환은 (메조, β) 방식으로 이중 결합되는 것인 디바이스.

청구항 18

제16항에 있어서, 포르피린 및 하나 이상의 비활성화 복소환식 환은 (β, 메조, β) 방식으로 삼중 결합되는 것인 디바이스.

청구항 19

제16항에 있어서, 하나 이상의 비활성화 복소환식 환은 하기 화학식들로 이루어진 군으로부터 선택되는 것인 디바이스:

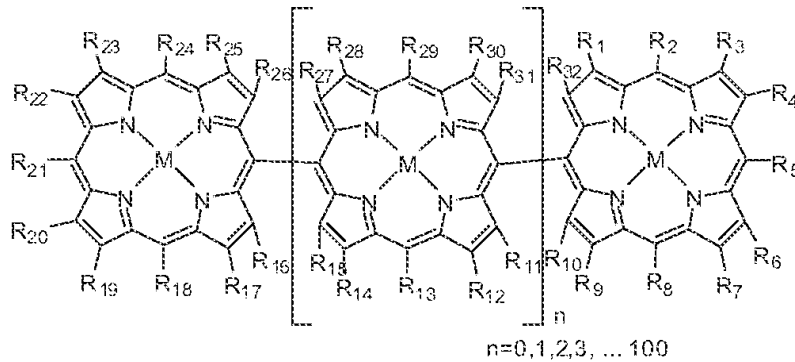


상기 식 중에서, 파선은 포르피린에 대한 복소환식 환의 융합 위치를 나타내고;

점은 복소환식 환이 포르피린의 메조 위치에 결합되는 점을 나타낸다.

청구항 20

제16항에 있어서, 포르피린이 하기 화학식을 갖는 올리고포르피린인 디바이스:



상기 식 중에서, n 은 0 내지 100이다.

청구항 21

비활성화 포르피린 코어에 하나 이상의 비활성화 다환식 환을 융합하기 위한 방법으로서,

불활성 기체 환경에서 일정량의 전구체 포르피린을 융합 온도로 가열하는 단계로서, 융합 온도는 전구체 포르피린과 관련되는 것인 단계;

전구체 포르피린이 용융되어 융합된 포르피린의 혼합물을 형성할 때까지 상기 전구체 포르피린을 소정 시간 동안 융합 온도로 유지하는 단계;

상기 융합된 포르피린의 혼합물을 실온으로 냉각시키는 단계; 및

상기 융합된 포르피린의 혼합물을 다양한 융합된 포르피린 화합물로 분리하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 융합 온도가 전구체 포르피린의 융점 이상인 방법.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 융합 포르피린의 혼합물의 분리 단계는 컬럼 크로마토그래피를 포함하는 것인 방법.

청구항 24

제21항에 있어서, 분리된 융합 포르피린 화합물의 재결정화를 통해 분리된 융합 포르피린 화합물을 정제하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 25

감광성 디바이스를 제조하는 방법으로서,

기판 상에 제1 전극층을 증착하는 단계; 및

상기 제1 전극 위에 유기 도너 물질의 층을 증착하여 인터립 구조(interlip structure)를 형성하는 단계로서, 유기 도너 물질은 전구체 포르피린 물질을 포함하는 것인 단계;

인터립 구조를 불활성 기체 환경에서 융합 온도로 가열함으로써 전구체 포르피린 물질을 열적으로 융합하고, 전구체 포르피린이 용융되어 융합된 포르피린의 혼합물의 층을 형성할 때까지 소정 시간 동안 인터립 구조를 융합 온도로 유지하는 단계로서, 융합 온도는 전구체 포르피린 물질과 관련되는 것인 단계;

유기 도너 물질의 층 위에 유기 엑셉터 물질을 증착함으로써, 유기 도너 물질층 및 유기 엑셉터 물질층이 감광

성 영역을 형성하는 단계; 및

유기 엑셉터 물질층 위에 제2 전극층을 증착하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 26

광활성 디바이스를 제조하는 방법으로서,

기판 상에 제1 전극층을 증착하는 단계;

상기 제1 전극 위에 유기 도너 물질과 유기 엑셉터 물질의 혼합물의 층을 증착하여 인터립 구조를 형성하는 단계로서, 여기서 유기 도너 물질은 전구체 포르피린 물질을 포함하는 것인 단계;

불활성 기체 환경에서 인터립 구조를 융합 온도로 가열함으로써 전구체 포르피린 물질을 열적으로 융합하고, 전구체 포르피린 물질이 용융되어 융합된 포르피린을 형성할 때까지 소정 시간 동안 인터립 구조를 융합 온도로 유지함으로써, 융합 포르피린 및 유기 엑셉터 물질이 유기 광활성 영역을 형성하는 단계로서, 융합 온도는 전구체 포르피린 물질과 관련되는 것인 단계; 및

유기 광활성 영역 위에 제2 전극층을 증착하는 단계

를 포함하는 방법.

명세서

기술분야

[0001] 관련 출원

[0002] 본 출원은 2010년 6월 30일에 출원된 미국 가출원 연속 번호 61/360,026, 및 2011년 1월 6일에 출원된 미국 실용신안 출원 연속 번호 12/985,439를 우선권 주장의 기초 출원으로 하고, 이들 출원의 개시내용은 PCT 규정 20.6의 목적을 위해 그 전문이 본원에 참조 인용되어 있다.

[0003] 기술 분야

[0004] 본 공개는 유기 전자 디바이스에 사용하기 위한 유기 필름에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 포르피린은 생명에 필수적이고 성질상 식물에서의 광합성 및 동물에서의 호흡과 같은 이러한 산화-환원 반응에 원인이 되는 가장 중요한 생물학적 분자 중 하나이다. 합성 포르피린은 태양 전지, 광 검출기와 같은 유기 전자 공학의 다양한 분야에서 유용한 광전자 물질로서 그리고 다양한 반응에서의 촉매로서 광범위한 용도를 갖고 있다. 광전자 물질로서 포르피린을 사용하는 것의 이점으로는 심지어 조립된 포르피린의 두꺼운 필름에서의 전하 분리 및 전하 수송의 효율성, 가시 영역에서의 강한 흡광도, 높은 화학적 안정성, 및 광전자 특성을 조정하는 성능이 포함된다. 그러나, 유기 전자 공학에 있어서의 포르피린의 용도와 관련하여 몇몇의 문제가 존재한다. 포르피린은 태양 스펙트럼과의 적당한 스펙트럼 중첩을 갖고, 그 물질 제조 및 단리가 곤란하다. 추가로, 근적외선(NIR)에서의 포르피리노이드의 형광성은 상당히 드물다. 다수의 잠재적 광전자 공학 용도에 있어서, NIR 스펙트럼 영역에서의 강한 흡수가 바람직하다. NIR 스펙트럼 영역에서의 흡수를 얻기 위한 접근법 중 하나는 포르피린 시스템에서의 π -컨쥬게이션의 크기를 연장함으로써 이루어지는 것이다. 포르피린의 컨쥬게이션은 (메조), (β , β), (β , 메조) 및 (β , 메조, β) 위치를 수반하는 몇몇 방식의 치환을 통해 연장될 수 있다. 일부 방향족 환이 (β , 메조) 및 (β , 메조, β) 방식으로 포르피린과 융합될 수 있다는 것은 이미 제시되어 있다. 이들 반응은 니켈(II)에 의한 금속화에 의한 포르피린 환의 활성화 또는 다중 알콕시-치환에 의한 방향족 환의 활성화를 요구한다. 니켈(II) 포르피린은 니켈 중심 (d,d) 켄칭으로 인한 여기 상태의 신속한 붕괴를 갖고, 동시에 이러한 포르피린의 탈금속화는 알콕시 기의 존재와 적합하지 않은 촉독한 조건(예를 들면, 농축된 황산)을 요구하므로 합성 가능성을 갖지 않는다. 니켈(II) 포르피리노이드는 광전 변환 공학에서 어떠한 용도도 발견되지 않았고, 니켈 원자 또는 도너 알콕시 기를 함유하는 이러한 포르피린에 대한 출현이 보고되어 있지 않다. 추가로, 이는 일반적으로 합성에 어려움을 야기하고, 단리는 소량으로만 가능하다. 연장된 콘쥬게이션을 갖는 포르피린의 다수의 유도체의 유기 전자 공학에서 사용되는 가장 제한적인 인자들 중 하나는 이들의 배

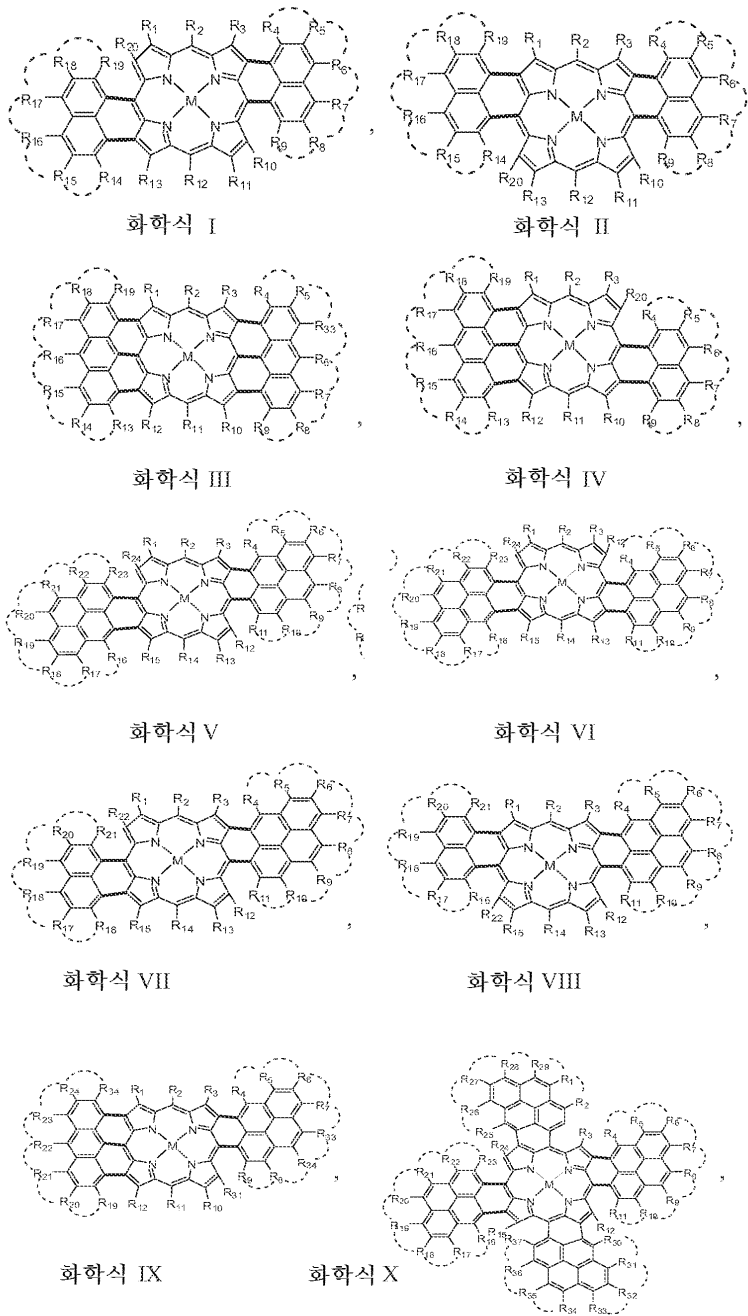
우 낮은 용해성 및 승화 불가능성 둘 다이다.

[0006] 거의 모든 포르피린, 프탈로시아닌 및 서브프탈로시아닌은 중심에 금속 또는 헤테로 원자를 갖는다. 상이한 리간드와 배위결합할 수 있는 금속의 능력은 거대환(macrocyclic)의 특성을 조절하는 새로운 방법을 제공할 수 있고, 따라서 유기 전자 디바이스 성능을 향상시킨다. 문헌 데이터는 적어도 거대환으로 이루어진 일부 시스템에 있어서 금속 중심에 의한 배위결합을 통한 이러한 초분자 구성이 도전성 및 전하 수송을 향상시킬 수 있다는 것을 보여준다. 금속화 거대환의 배위 화학이 매우 잘 정립되어 있긴 하지만, 포르피린, 프탈로시아닌과 같은 이러한 거대환을 사용하여 광전자 디바이스를 변경 및 향상시키는데 이러한 전략을 적용하는 것은 여전히 실현되지 않은 상태로 지속되고 있다.

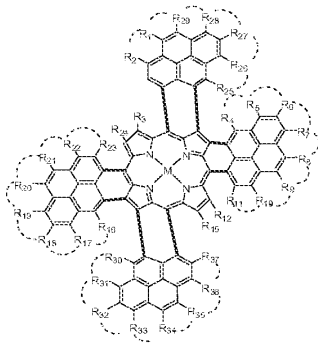
발명의 내용

발명의 개요

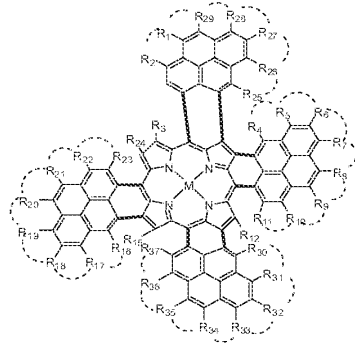
[0008] 본 발명의 개시내용의 양태에 따르면, 하나 이상의 비활성화 다환식 방향족 환 또는 하나 이상의 비활성화 복소환과 융합된 비활성화 포르피린을 포함하는 화합물이 개시되어 있다. 한 실시형태에 있어서, 상기 화합물은 하나 이상의 비활성화 다환식 방향족 환과 융합된 비활성화 포르피린을 포함하고, 하기 화학식들로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 갖는다:



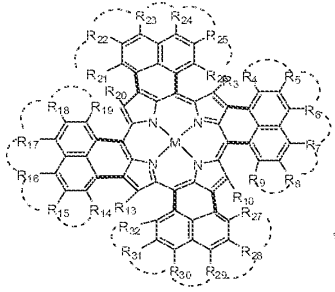
[0009]



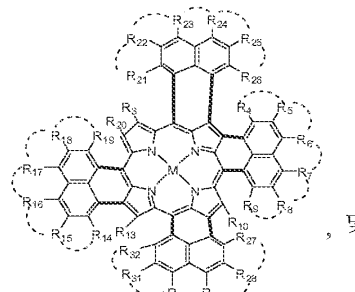
화학식 XI



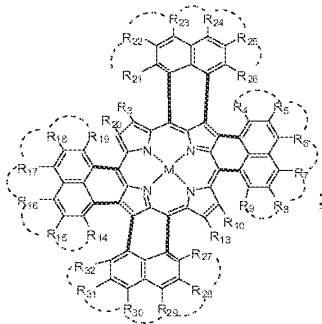
화학식 XII



화학식 XIII



화학식 XIV



화학식 XV

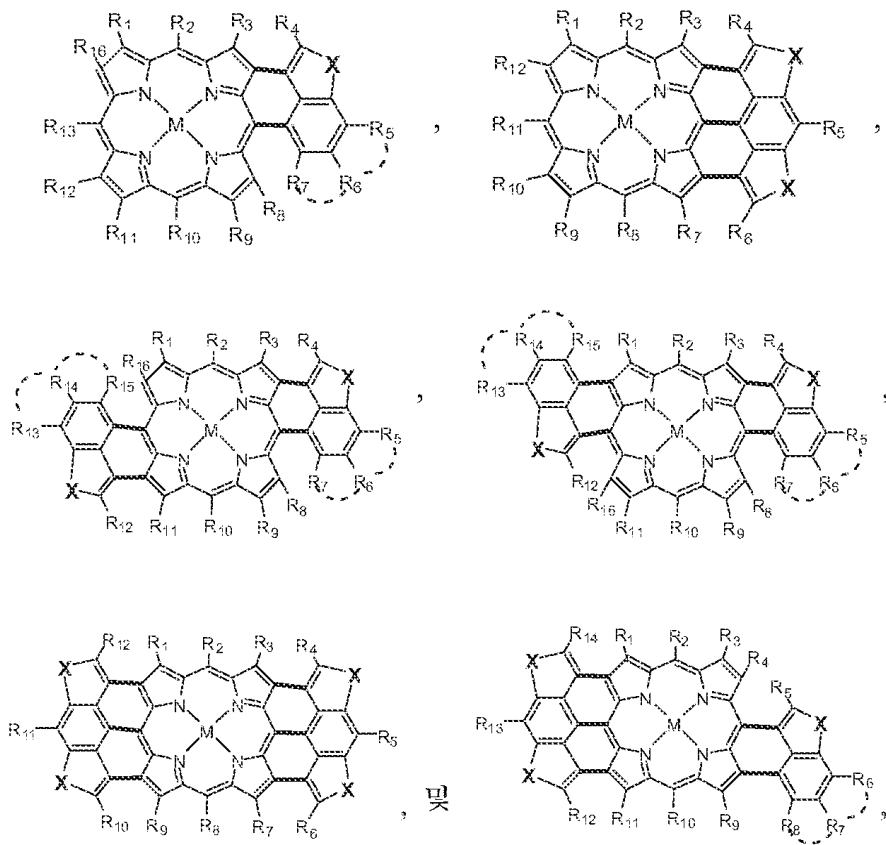
[0010]

[0011]

상기 식 중에서, M은 2개의 수소 원자이거나, 또는 Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, 및 U로 이루어지는 군으로부터 선택되는 임의의 원소이고; R₁ 내지 R₃₇은 수소, 알킬, 플루오로알킬, 하이드록실, 알콕시, 할로(Cl, Br, I), 칼코젠(S, Se, Te), 메르캅토 기, 아미노, 시아노, 알케닐, 알키닐, 및 아릴과 같은 전자 도너 및 억셉터로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되며; 각각의 점선 호는 융합 고리들의 모든 가능한 조합인, 방향족 환과 불포화 환 둘 다의 모든 가능한 조합 또는 방향족 환과 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9원 환을 포함하는 불포화 환 둘 다의 가능한 조합, 및 모든 가능한 배열로 모든 헤테로 원자의 모든 가능한 조합을 포함하는, 하나 이상의 헤테로 원자를 지닌 융합 복소환식 환들의 모든 가능한 조합이다.

[0012]

다른 실시형태에 있어서, 상기 화합물은 하나 이상의 비활성화 복소환식 환과 융합된 비활성화 포르피린을 포함하고, 상기 화합물은 하기 화학식들로 이루어진 군으로부터 선택된 화학식을 갖는다:



[0013]

[0014]

상기 식 중에서, M은 2개의 수소 원자이거나, 또는 Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, 및 U로 이루어진 군으로부터 선택된 임의의 원소이고; R₁ 내지 R₁₄는 수소, 알킬, 플루오로알킬, 하이드록시, 알콕시, 할로(Cl, Br, I), 칼코겐(S, Se, Te), 메르캅토 기, 아미노, 시아노, 알케닐, 알키닐, 및 아릴과 같은 전자 도너 및 억셉터로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. X는 다음의 목록: O, S, Se, Te, N, P, As, Si, Ge, B로부터 선택된 헤테로 원자이고; 각각의 점선 호는 융합 환들의 모든 가능한 조합인, 방향족 환과 및 불포화 환 둘 다의 모든 가능한 조합 또는 방향족 환과 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9원 환을 포함하는 불포화 환 둘 다의 모든 가능한 조합, 및 모든 가능한 배열로 모든 헤테로 원자의 모든 가능한 조합을 포함하는, 하나 이상의 헤테로 원자를 지닌 융합 복소환식 환들의 모든 가능한 조합이다.

[0015]

본 발명 개시내용의 실시예에 따르면, 하나 이상의 비활성화 다환식 환을 비활성화 포르피린 코어에 융합하기 위한 방법은 불활성 기체 환경에서 일정량의 전구체 포르피린을 융합 온도로 가열하는 단계; 전구체 포르피린이 용융되어 융합된 포르피린의 혼합물을 형성할 때까지 상기 전구체 포르피린을 소정 시간 동안 융합 온도로 유지하는 단계; 상기 융합된 포르피린의 혼합물을 실온으로 냉각시키는 단계; 및 상기 융합된 포르피린의 혼합물을 다양한 융합된 포르피린 화합물로 분리하는 단계를 포함한다. 그 융합은 포르피린이 용융 상으로 존재할 때 발생하는 것으로 추측된다. 따라서, 일반적으로 융합 온도는 전구체 포르피린의 융점 이상이다.

[0016]

비활성화 포르피린과 하나 이상의 비활성화 다환식 방향족 환 또는 비활성화 복소환의 융합은 열적 융합에 의해 달성된다. 이들 융합된 포르피린은 문헌에서의 유사한 융합 반응으로 보고된 다른 방법을 이용해서는 사용가능하지 않다(FeCl₃, FeCl₃/AgOTf, Sc(OTf)₃/DDQ, DDQ, PhI(OTf)₂/BF₃OEt₂, (p-BrPh)₃NSbCl₆, K/Na, F₄TCNQ). 메조, β 방식으로 포르피린 코어에 대한 하나 이상의 다환식 환을 열적 융합은 수행되어 고리상(annulated) 방향족 환을 갖는 뒤틀린(distorted) 포르피린 환을 함유하는 하이브리드 구조를 수득하게 된다. 이러한 환 융합은 평면성과는 다르게 포르피린의 상당한 뒤틀림을 발생시킨다. 비-평면 구조는 흡수 밴드의 확장 및 적색 이동을 유도하고 유기 용매 중의 용해성을 향상시킨다. 이러한 메조, β 융합 포르피린은 태양 스펙트럼에 걸친 강한 흡수 및 NIR 영역에서의 방출을 갖는 새로운 계열의 염료를 나타낸다. 또한, 적합한 치환된 메조, β 치환된 포르피린은 스펙트럼의 가시 부분 및 NIR 부분 둘 다에서 현저한 흡수를 갖는다. 이러한 물질은 가시 및 NIR 부분에서의 강한 흡수가 중요한 경우인 태양 전지 및 광 검출기에서의 활성 물질로서 우수한 후보물질을 만들

된다. 또한, 그러한 물질은 NIR 발광 다이오드에서의 적용에 있어서 유의적인 이점을 갖는다. 다환식 환과 디포르피린 또는 포르포린 테이프의 융합은 당해 기술 분야에 이미 개시되어 있지만, 단일 포르피린 코어와 다환식 환의 융합 또는 활성화제 없이 열적 처리에 의한 융합은 기존에 달성되어 있지 않다. 포르피린에의 다환식 방향족 탄화수소 및 복소환의 융합의 제법 및 용도는 흡수를 연장 및 확장시키고, 포르피린의 용해성, 결정성, 및 필름 형성 특성을 개질시키는데 도움을 준다.

[0017] 본 발명의 방법은 포르피린 환을 활성화하는 일 없이 또는 방향족 환 또는 복소환식 환을 활성화하는 일 없이 하나 이상의 다환식 방향족 환 또는 복소환에의 포르피린 환의 융합을 가능하게 한다.

[0018] 본 발명 개시내용의 다른 양태에 따르면, 본원에 개시된 융합 포르피린 물질을 혼입하고 있는 유기 감광성 디바이스 및 이러한 유기 감광성 디바이스를 제조하는 방법이 또한 개시되어 있다. 이러한 유기 감광성 디바이스는 광을 광전류로 전환시킴으로써 회로 및 다른 실시양태, 예를 들면 광 검출기 등에 전력을 공급하는 광전 변환 디바이스를 포함한다.

[0019] 도면의 간단한 설명

[0020] 도 1은 단일 (ZnMFBPP), 이중 (ZnDFBPP) 및 사중 (ZnQFTPP) 융합된 피렌-포르피린의 합성을 예시한 것이다,

[0021] 도 2는 디클로로메탄 용액에서의 ZnBPP, ZnMFBPP, ZnDFBPP의 흡수 스펙트럼을 도시한 것이다.

[0022] 도 3은 얇은 필름에서의 ZnBPP, ZnMFBPP, ZnDFBPP의 흡수 스펙트럼을 도시한 것이다.

[0023] 도 4는 디클로로메탄에서의 ZnMFBPP, ZnDFBPP의 실온 발광 스펙트럼을 도시한 것이다.

[0024] 도 5는 피리딘 용액 및 얇은 필름에서의 ZnQFTPP의 흡수 스펙트럼을 도시한 것이다.

[0025] 도 6은 ZnBTP 및 ZnFBTP의 합성을 예시한 것이다.

[0026] 도 7은 디클로로메탄 용액 및 얇은 필름에서의 ZnBTP 및 ZnFBTP의 흡수 스펙트럼을 도시한 것이다.

[0027] 도 8은 ITO/스핀-캐스트 포르피린 층(100Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 ZnDFBPP 및 ZnPh2DFBPP에 대한 JV 특성을 도시한 것이다.

[0028] 도 8a는 ITO/ZnDFBPP(100Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 ZnDFBPP에 대한 JV 특성을 도시한 것이다. 참조를 위해서, 또한 400Å 구리 프탈로시아닌(CuPc)를 도너 층으로서 사용하는 종래 표준 디바이스 및 4,4'-비피리딘의 첨가를 이용한 ZnBPP의 스핀-캐스트 도너 층을 사용하는 디바이스가 도시되어 있다.

[0029] 도 9는 ITO/스핀-캐스트 포르피린 층(100Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 ZnDFBPP에 대한 EQE 반응을 도시한 것이다.

[0030] 도 9a는 ITO/도너 층(100Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 ZnDFBPP에 대한 EQE 반응을 도시한 것이고, 참조를 위해서, 400Å CuPc 도너 층으로서 사용하는 표준 디바이스, 및 4,4'-비피리딘의 첨가를 이용한 ZnBPP의 스핀-캐스트 도너 층을 사용하는 다른 표준 디바이스를 도시한 것이다.

[0031] 도 10은 ITO/포르피린(100Å)/C₆₀(400Å)BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 530°C에서의 열적 어닐링에 의해 생성된 인 시투(in situ) ZnQFTPP에 대한 EQE 반응을 도시한 것이다.

[0032] 도 11은 ITO/포르피린(100Å)/C₆₀(400Å)BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 ZnFBTP에 대한 JV 특성을 도시한 것이다.

[0033] 도 12는 ITO/포르피린(100Å)/C₆₀(400Å)BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 ZnFBTP에 대한 EQE 반응을 도시한 것이다.

[0034] 도 13은 시아노페닐 포르피린 이량체의 합성을 예시한 것이다.

[0035] 도 14는 피렌 포르피린 삼량체의 합성을 예시한 것이다.

[0036] 도 15는 얇은 필름에서의 ZnBTP, 시아노-페닐 포르피린 이량체 및 피렌 포르피린 삼량체의 UV/VIS 스펙트럼을 도시한 것이다.

[0037] 도 16은 ITO/포르피린(100Å)/C₆₀(400Å)BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 시아노-페닐 포르피린 이량체에

대한 JV 특성을 도시한 것이다.

[0038] 도 17은 ITO/포르피린(75Å)/C₆₀(400Å)BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 피렌 포르피린 삼량체에 대한 JV 특성을 도시한 것이다.

[0039] 도 18은 ITO/포르피린(100Å)/C₆₀(400Å)BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 비스-피렌 포르피린에 대한 JV 특성을 도시한 것이다.

[0040] 도 19는 ITO/포르피린(100Å)/C₆₀(400Å)BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 ZnBTP에 대한 JV 특성을 도시한 것이다.

[0041] 도 20은 ITO/포르피린(100Å)/C₆₀(400Å)BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 디페닐 포르피린에 대한 JV 특성을 도시한 것이다.

[0042] 도 21의 (a) 내지 (p)는 한 실시형태에 따른 다환식 방향족 탄화수소와 융합된 포르피린의 다양한 기본 구조를 도시한 것이다.

[0043] 도 22의 (a) 내지 (u)는 포르피린: 아세나프틸렌(a), 페난트렌(b, c), 페날렌(d), 코로넨(j), 아센(k, l, m), 릴렌(n, o, p, q), 및 피렌(r)과 융합될 수 있는 추가의 방향족 탄화수소의 기본 구조를 도시한 것이다.

[0044] 도 23의 (a) 내지 (g)는 다른 실시형태에 따른 다환식 복소환식 환과 융합된 포르피린의 기본 구조를 도시한 것이다.

[0045] 도 24의 (a) 내지 (l)은 포르피린: 페녹사진(a, X=O), 페노티아진(a, X=S), 페노셀레나진(a, X=Se), 페노텔루라진(a, X=Te), 디하이드로페나진(a, X=NH, NR), 벤조[b][1,4]옥사진(b, c, X=O), 벤조[b][1,4]티아진(b, c, X=S), 벤조[b][1,4]셀레나진(b, c, X=Se), 벤조[b][1,4]텔루라진(b, c, X=Te), 디하이드로퀴녹살린(b, c, X=NH, NR), 벤조푸란(d, i, j, X=O), 벤조티오펜(d, i, j, X=S), 벤조셀레노펜(d, i, j, X=Se), 벤조텔루라펜(d, i, j, X=Te), 인돌(d, i, j, X=NH, NR, g, h), 카르바졸(f), 디피린(k, l, Y=BF₂, 금속)과 융합될 수 있는 추가의 복소환식 환의 기본 구조를 도시한 것이다.

[0046] 도 25는 포르피린 올리고머의 기본 구조를 도시한 것이다.

[0047] 도 26의 (a) 내지 (f)는 ZnBPP, ZnMFBPP, ZnDFBPP, ZnFBTP, 시아노-페닐 포르피린 이량체 및 피렌 포르피린 삼량체 각각의 ¹H NMR 스펙트럼을 도시한 것이다.

[0048] 도 27은 본원에 기술된 화합물을 혼입하는 감광성 디바이스의 일례의 구조를 개략적으로 도시한 것이다.

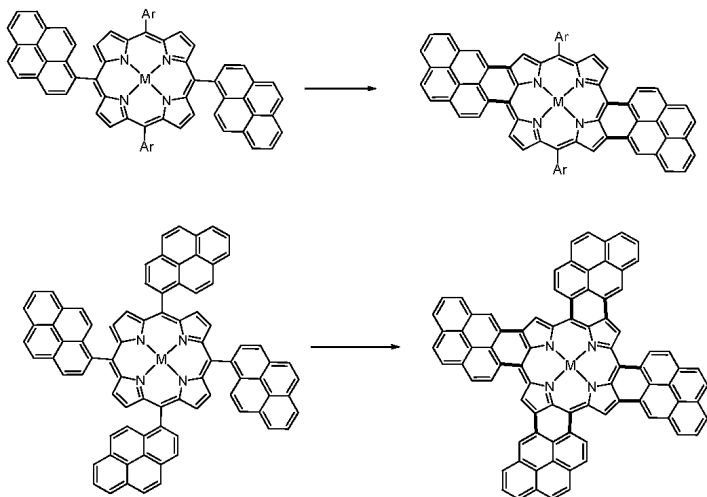
[0049] 도 28은 본 발명 개시내용에 따른 하나 이상의 비활성화 방향족 환과 비활성화 포르피린의 융합 방법을 도시하는 흐름도이다.

[0050] 언급된 경우를 제외하고는 모든 도면은 개략적이고, 실제 척도로 도시한 것이 아니며, 반드시 실제 치수를 전달하는 것으로 의도되지 않는다.

[0051] 발명의 상세한 설명

[0052] 본 발명 개시내용의 양태에 따르면, 메조,β 방식으로의 방향족 환과의 단일-, 이중-, 삼중-, 및 사중-융합된 포르피린 및 적절한 다환식 방향족 환(나프탈렌, 피렌, 페난트렌 등)과 단일 치환된 포르피린의 열적 폐환(thermal ring closure)에 의한 그 포르피린의 제조 방법이 기술되어 있다. 일반적인 유기 태양 전지와 전형적인 도너/억셉터 구성 디바이스에서의 그러한 열적 융합된 포르피린의 용도가 또한 기술되어 있다.

[0053] 고리상 방향족 환을 갖는 뒤틀린 포르피린 환을 함유한 하이브리드 구조를 획득하기 위해서, 메조,β 방식으로의 포르피린 코어에의 하나 이상의 다환식 환의 열적 융합은 피렌 융합된 포르피린에 관해 하기 개략적으로 도시되어 있다.



[0054]

[0055] 확장된 방향족 시스템에서의 용해성에 대한 문제를 극복하는 방식 중 하나의 방식은 평면외 뒤틀림(out-of-plane distortion)을 도입하는 것이다.

[0056] 다환식 방향족 환(PAH - 환, 나프탈렌 또는 피렌 환 등의 몇몇의 축합 벤젠환으로 구성되어 있는 것)에 의한 (메조, β) 방식에서의 융합은 방향족 환의 α -위치에 있는 프로톤과 포르피린 환의 β 피롤 프로톤의 바람직하지 못한 상호작용으로 인한 그러한 뒤틀림을 생성시켜야 한다. 대조적으로, (β , 메조, β) 방식에서의 안트라센 환에 의한 융합은 다중 가용성 알콕시 기를 넣더라도 매우 낮은 용해성을 갖는 평면 융합된 포르피린의 형성을 유도한다. 다른 (β , 메조) 융합 시스템에서, 2개의 언급된 수소 원자 사이의 거리는 뒤틀림을 확장시킬 수 없고, 따라서 아줄렌-융합 포르피린과 같은 이러한 시스템은 적당한 용해성을 나타낸다. 피렌 환의 융합에 관해서, 비치환된 피렌 환을 융합하기 위한 모든 기존의 시도들은 성공적이지 않았고, 오직 하나의 알콕시-활성화된 피렌 환의 융합으로서만이 가능하다. 수득된 피렌-융합 생성물은 발광을 갖는 것으로 보고되지 않았다.

[0057] 본 발명은 임의의 활성화를 요구하지 않고 임의의 용매 및 시약 없이 가능한, 기존에 알려져 있지 않은 고온에서의 해당 방향족 환과 단독으로 연결된 포르피린의 플래시 열분해에 의해 포르피린 코어를 갖는 다중 융합된 방향족 환의 새로운 제조 방법을 기술한다. 상승된 온도(질소 하의 500 내지 530°C)에서, 비스-피레닐 치환된 포르피린 **ZnBPP**는 바람직한 단일-**ZnMFBPP** 및 위치이성체 이중-융합된 포르피린 **ZnDFBPP**를 생성하는 폐환을 겪는다(도 1). 생성비(**ZnMFBPP** : **ZnDFBPP**) 및 반응 수율은 반응 시간을 다양하게 함으로써 제어될 수 있다. 본 발명자들은 얇은 필름 또는 소량(50 내지 100mg)의 비스-피레닐-포르피린 **ZnBPP**의 열적 어닐링은 거의 정량적으로 **ZnDFBPP**를 생성한다. 또한, 이러한 반응은 약 25 내지 35%의 **ZnDFBPP**의 단리된 수율이 보다 적더라도, 몇 그램 초과로 측정될 수 있는 것으로 입증되었다.

[0058] 35 내지 40%의 포르피린 생성물을 포함하는 대규모 반응에서의 주요 부산물은 **ZnDFBPP**로부터의 하나의 디-tert-부틸페닐 기의 손실에 관여한다. 이러한 부산물이 **ZnDFBPP**의 수율에 영향을 미치지만, 디-tert-부틸페닐 기의 손실은 상기 화합물의 광학 특성에 영향을 미치지 않아 NIR 흡수 및 발광 물질의 수율을 높게 유지하게 되도록 한다. 융합이 테트라키스-피레닐-포르피린 **ZnTPP**에 대해서도 달성되어 사중 융합 생성물 **ZnQFTPP**를 형성할 수 있도록 모든 메조-포르피린 위치는 소모적으로 융합성인 것으로 나타나고, 그러므로 메조-포르피린 위치에서의 치환기의 융합 부위의 수는 제한을 갖지 않는다.

[0059] 피렌 환 융합은, 모체 화합물 **ZnBPP**($[MH]^+ = 1149.4834$) 및 **ZnTPP**($[MH]^+ = 1173.2915$)에 비해, 2개의 프로톤(**ZnDFBPP**의 경우, $[M]^+ = 1146.4581$), 4개의 프로톤(**ZnDFBPP**의 경우, $[M]^+ = 1144.4418$) 및 8개의 프로톤(**ZnQFTPP**의 경우, $[M]^+ = 1164.32$)의 손실을 명백하게 나타내는 수득된 생성물의 질량 스펙트럼에 의해 입증된다. 이중 융합 포르피린 anti-**ZnDFBPP** 및 syn-**ZnDFBPP**의 위치이성체 둘 다(1:1의 비)가 관찰되었고, 컬럼 크로마토그래피에 의해 분리될 수 있다(anti-**ZnDFBPP**는 도 1에 나타난다). 위치이성체 둘 다에 대한 구조 배치는, 위치이성체 anti-**ZnDFBPP**가 단지 하나의 세트만의 디-tert-부틸페닐 기에 대한 프로톤의 신호를 갖고 syn-**ZnDFBPP**가 2개의 독립적 세트의 디-tert-부틸페닐 기에 대한 프로톤의 신호를 가지므로, 동일한 디-tert-부틸페닐 기의 수에 기초하는 NMR 분광법에 의해 이루어질 수 있다. 이들의 광물리학적 특성의 강한 형상 의존성을 갖는 위치이성체 융합 포르피린 테이프와는 달리, anti-**ZnDFBPP** 및 syn-**ZnDFBPP**는 상당히 유사한 특성을 갖는다.

- [0060] 도 28의 흐름도(200)에 관해서, 본 발명 개시내용의 실시예에 따른 하나 이상의 비활성화 다환식 환을 비활성화 포르피린 코어에 융합하는 방법은 불활성 기체 환경에서 일정량의 전구체 포르피린을 융합 온도로 가열하는 단계(블록 210); 및 전구체 포르피린이 용융되어 융합된 포르피린의 혼합물을 형성할 때까지 상기 전구체 포르피린을 소정 시간 동안 융합 온도로 유지하는 단계(블록 220)를 포함한다. 이어서, 상기 융합된 포르피린의 혼합물을 실온으로 냉각시키고(블록 230), 각종 융합된 포르피린 화합물로 분리한다(블록 240). 융합 포르피린은 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 분리하고, 이어서 재결정화에 의해 추가로 정제될 수 있다.
- [0061] 하나 이상의 비활성화 다환식 방향족 환과 비활성화 포르피린을 열적으로 융합하기 위한 열적 융합 방법의 예는, 전구체 비활성화 포르피린 물질로서 비스-피레닐-포르피린 **ZnBPP**를 사용하는 본 발명자들에 의해 행해진 융합 방법을 이용하여 이하에 기술될 것이다. 일정량의 비스-피레닐-포르피린 **ZnBPP**·MeOH(1g, 0.845mmol)를 유리 튜브(직접 또는 유리 보트 등의 적절한 용기)에 넣는다. 상기 유리 튜브를 불활성 기체 환경(예를 들면, 질소, 네온, 또는 아르곤)에서 융합 온도로 예열된 노(furnace)에 넣고, 전구체 물질이 용융되어 융합된 포르피린의 혼합물을 형성할 때까지 소정 시간 동안 융합 온도를 유지한다.
- [0062] 융합은 포르피린이 용융 상태로 존재할 때 발생한다. 그러나, 잠재적으로, 적절한 포르피린은 용융하지 않고 융합될 수 있다. 따라서, 일반적으로, 융합 온도는 융합하고자 하는 포르피린 출발 물질의 용점(또는 전이점)에 의존할 것이다. 보다 낮은 용점을 갖는 포르피린의 경우, 융합 온도는 500℃ 미만일 수 있다. 보다 높은 용점을 갖는 포르피린의 경우, 융합 온도는 530℃ 초과일 수 있다. 바람직하게, 융합 온도는 전구체 포르피린의 용점(또는 전이점) 이상이다.
- [0063] 비스-피레닐-포르피린 **ZnBPP**·MeOH(1g, 0.845mmol)의 양에 관해서, 융합 온도는 500℃ 내지 530℃이다. 노는 530℃의 융합 온도로 예열되고, 약 5분 동안 상기 온도로 유지된다. 우선, 1 내지 2분 내에 노 온도를 530℃로 상승시키고, 추가의 약 1 내지 2분 후, 전구체 비활성화 포르피린 물질이 용융된다. 전구체 물질은 갈색으로 변하고 기포가 발생한다. 약 0.5분 후, 노로부터 유리 튜브를 제거하고, 융합 포르피린의 혼합물을 불활성 기체 환경 하에서 실온으로 냉각시킨다. 연장된 가열은 이중 융합 생성물 **ZnDFBPP**의 수율을 감소시킨다.
- [0064] 일반적으로, 융합 온도에서의 최적 체류 시간은 반응 혼합물에서 바람직한 융합 생성물의 최대량이 얻어지는 시간이다. 이러한 체류 시간은 실험적으로 발견할 수 있다. 융합 체류 시간은 다환식 방향족 환의 본성 및 고온에서의 생성물의 안정성에 의존할 것이다. 융합 체류 시간이 짧은 경우, 현저한 양의 포르피린 출발 물질이 반응 혼합물 중에 존재할 수 있다. 융합 체류 시간이 너무 긴 경우, 이미 형성된 융합 포르피린이 분해될 수 있다(예를 들면, 1개 또는 2개의 디-tert-부틸-페닐 기 등의 치환기의 손실이 일어난다).
- [0065] 모든 출발 물질이 융합 생성물로 전환될 때까지 목적하는 융합 생성물 양은 증가할 것이다. 그 후, 분해 등의 경쟁 반응이 존재하는 경우, 융합 생성물의 양은 감소할 것이다. 따라서, 융합 생성물의 최대량이 생성되는 융합 체류 시간을 실험적으로 결정할 수 있다.
- [0066] 본 발명자들은 새로운 1g의 배치(batch)의 전구체 비활성화 포르피린 물질을 사용하여 상기 방법을 추가로 5회 반복하여 총 약 6g의 융합 포르피린 **ZnBPP**의 혼합물을 얻는다. 그러나, 측정가능한 방법은 다량의 출발 포르피린으로 이루어질 수 있지만, 이는 보다 낮은 수율의 최종 융합 생성물을 유도한다.
- [0067] 융합 포르피린의 미정제 혼합물을 헥산(300ml) 및 피리딘(5ml)을 첨가하면서 디클로로메탄(100ml)에 용해시키고, 알루미나 컬럼 크로마토그래피에 대한 구배 용출(graduated elution)에 의해 다양한 융합 포르피린 화합물로 분리한다(400g). 디클로로메탄을 사용하는 융합 포르피린의 혼합물의 용출은 화합물 **ZnMFBPP**를 함유한 제 1 분획을 제공한다. 이어서, 헥산:디클로로메탄:피리딘=700:300:5 혼합물을 사용하는 용출은 조(crude) 이중 융합 포르피린 **ZnDFBPP**를 제공하고, 이것은 메탄올의 단계적 첨가에 의한 디클로로메탄으로부터의 재결정화에 의해 정제하여 **ZnDFBPP**(약 93 내지 95% 순도 1.80g, 30%)를 제공한다. 디클로로메탄:피리딘=1000:5 혼합물을 사용하는 용출은 1개의 디-tert-부틸-페닐 기가 손실된 이중 융합 포르피린을 제공하고, 이것은 메탄올의 단계적 첨가에 의한 디클로로메탄-피리딘으로부터의 재결정화에 의해 정제한다(2.3g, 38%). 실리카 겔 상에서의 컬럼 크로마토그래피(헥산:디클로로메탄 혼합물 1000:50 내지 800:200을 사용하는 구배 용출)에 의해 보다 높은 순도의 이중 융합 포르피린 **ZnDFBPP**를 수득할 수 있다. 화합물 **ZnMFBPP**를 함유하는 제 1 분획을 실리카 겔 컬럼(헥산:에틸 아세테이트 혼합물 1000:5 내지 1000:15를 사용하는 구배 용출)에 의해 추가로 정제하고 메탄올의 단계적 첨가에 의해 디클로로메탄으로부터 결정화하여 화합물 **ZnMFBPP**를 제공한다(0.54g, 9%).
- [0068] 본 발명 개시내용의 다른 양태에 따르면, 비활성화 포르피린의 융합 방법은 도너 물질 중의 비활성화 포르피린이 디바이스 형태 인자(device form factor)로 융합될 수 있도록 감광성 디바이스의 제조 방법에 도입될 수 있

다. 디바이스 형태 인자로 행해지는 경우, 열적 융합은 유리, 인듐 주석 산화물 또는 다른 표면 상에 적절한 용액으로부터의 전구체 포르피린을 스핀-코팅함으로써 얇은 필름 중의 전구체 포르피린에 의해 수행된다.

[0069] 감광성 디바이스를 제조하는 이러한 하나의 방법은 평면 도너-억셉터 헤테로접합 디바이스를 형성하는 것이다. 상기 방법은 적합한 기판 상에 제1 전극 층을 증착하는 단계 및 상기 제1 전극 위에 유기 도너 물질의 층을 증착함으로써, 인터립 구조(interim structure)를 형성하는 단계로서, 유기 도너 물질은 전구체 포르피린 물질을 포함하는 것인 단계를 포함한다. 이어서, 인터립 구조를 특정 전구체 포르피린 물질에 대한 융합 온도로 가열한다. 불활성 기체 환경(예를 들면, 질소 또는 다른 불활성 기체)에서 가열을 행하고, 전구체 포르피린이 용융되어 융합된 포르피린의 혼합물의 층을 형성할 때까지 소정 시간 동안 융합 온도를 유지한다. 이어서, 유기 도너 물질의 층 위에 유기 억셉터 물질의 층을 증착하고, 여기에서 유기 억셉터 물질층은 유기 도너 물질층과 직접 접촉하고, 이에 의해 유기 도너 물질층 및 유기 억셉터 물질층은 감광성 영역을 형성한다. 이어서, 유기 억셉터 물질층 위에 제 2 전극층을 증착한다. 제 1 전극 및 제 2 전극은 각각 애노드 및 캐소드일 수 있고, 적합한 전극 물질은 당해 기술 분야에 잘 알려져 있다. 예를 들면, 애노드는 ITO(인듐 주석 산화물) 등의 투명 전극 물질을 사용하여 형성될 수 있고, 캐소드는 은 등의 금속을 사용하여 형성될 수 있다. 디바이스는 추가로 억셉터 물질층과 제 2 전극 사이에 배치된 바소큐프로인(BCP)의 층을 포함할 수 있고, BCP는 디바이스 내의 엑시톤 차단층으로서 기능한다.

[0070] 다른 양태에 따르면, 벌크 도너-억셉터 헤테로접합을 갖는 감광성 디바이스의 제조 방법이 개시되어 있다. 상기 방법은 적합한 기판 상에 제1 전극 층을 증착하는 단계 및 제1 전극 층에 유기 도너 물질과 유기 억셉터 물질의 혼합물 층을 증착함으로써 인터립 구조를 형성하는 단계로서, 유기 도너 물질은 전구체 포르피린 물질을 포함하는 것인 단계를 포함한다. 이어서, 포르피린을 융합시키기 위해 인터립 구조를 특정 전구체 포르피린 물질에 대한 융합 온도로 가열한다. 불활성 기체 환경에서 가열을 행하고, 유기 도너 물질과 억셉터 물질의 혼합물 중의 전구체 포르피린 물질이 용융되어 융합된 포르피린을 형성할 때까지 소정 시간 동안 융합 온도를 유지한다. 융합된 포르피린 및 유기 억셉터 물질은 벌크 헤테로접합을 갖는 감광성 영역을 형성한다. 후속적으로, 상기 감광성 영역 위에 제2 전극 층 등의 감광성 디바이스의 다른 층을 증착한다. 상기 디바이스는 감광성 영역과 제 2 전극 사이에 배치된 BCP의 층을 추가로 포함할 수 있고, 상기 BCP는 디바이스 내의 엑시톤 차단층으로서 기능한다.

[0071] 다른 양태에 따르면, 일정량의 융합 포르피린 화합물을 사용하여 감광성 디바이스에서 감광성 영역의 도너 층을 형성할 수 있다. 하기 기술되어 있는, JV 특성이 도 8 내지 도 12에 작도된 PV 디바이스의 예는 이러한 방식으로 제조된다.

[0072] 상기한 바와 같이, 본 발명 개시내용의 도너 층은 감광성 디바이스의 벌크 헤테로접합 구성을 형성하는데 사용할 수 있다. 용액 공정(solution processing)을 이용하여, 도너 및 억셉터 물질과 함께 1 초과의 성분을 증착을 위해 혼합하거나 배합할 수 있다. 도너 물질은 PCBM 또는 PTCDI 등의 용해성 억셉터와 혼합하여 벌크 헤테로접합 구성을 갖는 감광성 영역을 스핀-코팅 또는 스핀-캐스팅할 수 있다. 본원에 기재된 융합된 비활성화 포르피린 도너 물질은 다른 도너 물질 또는 억셉터 물질 등의 다른 물질과 함께 동시-증착될 수 있다.

[0073] (메조, β) 및 (β , 메조, β) 방식으로의 기준에 보고되어 있는 융합 포르피린과 비교하여 본 발명 개시내용에 기재된 바와 같은 방향족 환과 (메조, β) 방식으로 융합된 포르피린 사이에 몇가지 주요 차이점이 존재한다. (1) 우선, (메조, β) 방식으로의 포르피린 분자와 1개 또는 2개의 피렌 환의 융합은 실질적으로 보다 높은 용해성을 갖는 생성물을 유도한다. 대조적으로, 심지어는 (β , 메조, β) 방식으로 안트라센환과 융합된 포르피린 중의 몇 개 알콕시기가 존재한다고 해도 매우 제한된 용해성을 갖는 화합물을 제공하게 된다. 따라서, (메조, β) 방식에서의 뒤틀림은 포르피리노이드의 상이한 특성을 제어하는데 중요한 구조적 인자이다. (2) 이어서, 본원에 개시된 열적 융합 방법을 이용하면, 상이한 금속화 포르피린(Zn, Pt, Pd, Cu, Pb 등)을 지닌 미치환 PAH 환에 대하여 포르피린의 임의 활성화(예를 들면, 니켈(II) 금속화에 의한 포르피린 환 및 알콕시기에 의한 PAH) 없이 직접 융합이 가능하다. 또한, 비활성화 포르피린 환과 비활성화 방향족 환의 융합은 유사한 융합에 대한 공지의 방법에 의해 달성될 수 없다.

[0074] 열적 융합 방법은 임의의 용매 및 시약을 요구하지 않는다. 따라서, 이의 효율성 때문에, 열적 융합은 "클릭" 화학 반응으로서 기술될 수 있고, 이는 광전자 디바이스의 제조 동안 전극(예를 들면, ITO) 상에 직접 비융합 출발 포르피린의 얇은 필름을 어닐링함으로써 상이한 융합 생성물을 인 시튜 생성하기 위해 사용될 수 있다. (3) 본 발명 개시내용의 융합된 비활성화 포르피린은, 590nm 및 640nm에서 출발 비-융합 포르피린 ZnBPP의 경우 3.3%로부터 716nm에서 단일-융합 포르피린 ZnMFBPP의 경우 8% 및 816nm에서 이중 융합 포르피린 ZnDFBPP의 경우

10%에 이르는, NIR에 들어갈 때 용합 부위의 수에 따라 점차 증가하는 발광의 양자 효율을 갖는, 문헌에 보고된 가장 높은 효율 중 하나로 NIR 스펙트럼 영역에서의 발광을 나타낸다. 이러한 경향은 다른 포르피린에서 컨쥬게이션을 확장하는 효과와 상당히 상이하다. 따라서, 일반적으로 포르피리노이드는 NIR 스펙트럼 영역에서 매우 불량한 에미터이고, 메조 위치를 수반하는 다른 용합 시스템으로부터의 720nm 초과에서의 NIR 발광은 보고되어 있지 않다.

[0075] 도 1은 단일 (ZnMFBPP), 이중(ZnDFBPP) 및 사중 (ZnQFTPP) 용합 피렌-포르피린의 합성을 나타낸다. 도 2는 디클로로메탄 용액에서의 ZnBPP, ZnMFBPP, ZnDFBPP의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 도 3은 얇은 필름에서의 ZnBPP, ZnMFBPP, ZnDFBPP의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 도 4는 디클로로메탄에서의 ZnMFBPP, ZnDFBPP의 실온 발광 스펙트럼을 나타낸다. 도 5는 피리딘 용액 및 얇은 필름에서의 ZnQFTPP의 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

[0076] 또한, 복소환식 환과의 용합은 복소환-용합 포르피린을 얻는데 잠재적으로 흥미로운 반응이다. 포르피린과 복소환식 환의 직접 용합 반응은 현재까지 보고되어 있지 않다. 티오펜 및 티오펜 함유 화합물은 유기 전자에 가장 유용한 복소환식 시스템 중 하나를 나타내고, 본 발명자들은 용합된 티오펜-포르피린 하이브리드의 형성과 함께 (메조, β) 방식에서의 포르피린과 3-치환된 티오펜 환의 직접 용합을 달성할 수 있었는데, 이는 열적 플래시 열분해에 의해 그리고 염화철(III) 매개된 폐환 둘 다에 의해 이루어질 수 있다.

[0077] 도 6은 ZnBTP 및 ZnFBTP의 합성을 나타낸다. 도 7은 디클로로메탄 용액 및 얇은 필름에서의 ZnBTP 및 ZnFBTP의 흡수 스펙트럼을 나타낸다.

[0078] 용합된 비활성화 포르피린은 심적색 및 NIR 스펙트럼 영역으로 이동된 흡수를 가지며, 그리고 고 효율 태양 전지 및 다른 용도에 유망한 물질이며, 여기에서 NIR 스펙트럼 영역은 디바이스 성능에 결정적으로 중요하다. 그러한 물질은 보다 우수한 엑시톤 확산 길이 및 보다 우수한 전하 수송을 제공할 수 있다. 도 8 내지 도 12는 유기 도너 물질로서 용합 포르피린을 사용하여 제조된 광전자 디바이스의 일부 예들의 다양하게 측정된 성능 특성을 나타낸다. 도 8은 본 발명자들에 의해 측정된 ITO/스핀-캐스트 포르피린 층(100Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 ZnDFBPP 및 ZNPh2DFBPP에 대한 JV 특성을 나타낸다. 도 8a는 본 발명자들에 의해 측정된 ITO/ZnDFBPP(100Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 ZnDFBPP에 대한 JV 특성을 나타낸다. 종래 디바이스, 도너 층으로서 400Å 구리 프탈로시아닌(CuPc)을 사용하는 하나 및 4,4'-비피리딘을 첨가하면서 ZnBPP의 스핀-캐스트 도너 층을 사용하는 다른 하나(도 1 참조)의 JV 특성은 또한 참조를 위해 도 8a에 나타낸다.

[0079] ZnDFBPPd에서의 용합 피렌 부분의 π -시스템은 입체적으로 방해되지 않고, 따라서 분자간 인력의 피렌-피렌 상호작용에 적합하다. 이는 얇은 필름에서의 현저한 적색-이동 흡수(소정 경우, 예를 들면 톨루엔으로부터의 스핀-캐스팅에 의한 경우 90nm 이하)를 유도한다. 반대로, 포르피린 ZnDFBPP는 포르피린 환의 메조 위치에 2개의 벌크한 디-tert-부틸 페닐 기를 갖고, 이는 포르피린 발색단의 π -시스템과의 직접적 중첩을 제한한다. 이러한 분자간 상호작용의 제어는 회로 전압(V_{OC})을 개방하기 위한 역학적 억제 손실에서 중요한 인자로서 관련되어 있고, 이는 HOMO_{donor}-LUMO_{acceptor} 사이의 계면 에너지 수준 오프셋(AEDA)에 의해 열역학적으로 제한되며, 여기에서, HOMO는 최고 점유 분자 오비탈이고, LUMO는 최저 비점유 분자 오비탈이다. 도 8은 스핀-캐스팅 기술의 사용에 의한 도너로서 용합 피렌 포르피린 ZnDFBPP를 포함하는 태양 전지의 성능(전류 밀도 대 전압(J-V) 특성)을 도해한다. 도 8a는 열적 증발에 의해 도너로서 용합 피렌 포르피린 ZnDFBPP를 포함하는 태양 전지 및 스핀-캐스팅 기술의 이용에 의한 참조용 ZnBPP/4,4'-비피리딘 전지의 성능(전류 밀도 대 전압(J-V) 특성)을 도해한다. 전지 구조는 ITO/ZnDFBPP(100Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å)이고, 구리 프탈로시아닌(CuPc) 표준 전지 및 관련 포르피린 도너 기반 전지에 사용되는 것과 유사하다. 전류 밀도 대 전압(J-V) 특성은 어두운 곳에서 측정하고, 모의 1 태양(1kW/m²) AM1.5G 조명 하에 측정한다. 효율성은 Xe 광원 램프와 ASTM G173-03 글로벌 사이의 스펙트럼 불일치의 수정 후 측정한다. 대체로, 열적 증발된 포르피린 ZnDFBPP의 얇은 층(100Å)은 1% 초과 전력 변환 효율(PCE)을 수득하고, 이는 표준 디바이스의 전력 변환 효율(CuPc, 400Å/C₆₀)에 가까운 것이다. CuPc/C₆₀ 결합에 대한 AEDA(1.7eV)가 포르피린 ZnDFBPP/C₆₀에 대한 AEDA(1.1eV)보다 크더라도, 포르피린 ZnDFBPP 및 CuPc의 개방 회로 전압은 비교할 수 있다. 이는 V_{OC}에서의 손실을 억제하는 물질을 고려하는 경우 분자 구조에의 참여의 중요성을 강조한다. 포르피린 ZnDFBPP에 대해 수득된 J_{SC}=5.69mA/cm²의 단락 회로 전류-밀도는 포르피린 태양 전지에 대한 보고된 최고값과 표준 CuPc 전지에 대한 값보다 32% 높은 값 사이이다. 이러한 향상은 850 내지 900nm 영역에서 7% 초과 피크값을 갖는 950nm 이하에서의 전색 반응으로 인한 것으로

나타난다(도 9a). 상대적으로 높은 EQE는 향상된 태양 에너지 전환 효율을 달성하기 위해 가시광 및 IR 전반에 걸친 강한 광대역 흡수를 사용하는 것의 유용성을 입증한다.

[0080] 도 9는 스핀-캐스팅 기술에 의해 도너로서 용합 피렌 포르피린 ZnDFBPP를 포함하는 태양 전지의 성능(EQE 반응)을 도해한다. 도 9a는 열적 증발에 의해 도너로서 용합 피렌 포르피린 ZnDFBPP를 포함하는 태양 전지, 및 열적 증발에 의한 참조용 구리 프탈로시아닌(CuPc) 전지, 및 스핀-캐스팅 기술의 이용에 의해 참조용 ZnBPP/4,4'-비피리딘 전지의 성능(EQE 반응)을 도해한다. 전지 구조는 ITO/ZnDFBPP(100 Å)/C₆₀(400 Å)/BCP(100 Å)/Al(1000 Å)이고, 구리 프탈로시아닌(CuPc) 표준 전지 및 관련 포르피린 도너 기반 전지에 대해 사용된 것과 유사하다. 도 9a는 피크 최대값 = 860nm에서 7.5%의 유기 염료에 대한 최고의 NIR EQE 반응 중 하나를 나타낸다.

[0081] 도 10은 530℃에서의 열적 어닐링에 의한 인 시투 생성된 ITO/포르피린(100 Å)/C₆₀(400 Å)/BCP(100 Å)/Al(1000 Å) 디바이스에서의 ZnQFTPP에 대한 EQE 반응을 나타낸다. 출발 포르피린의 열적 어닐링은 비-용합 포르피린(예를 들면, ZnBPP, ZnTPP)의 스핀-캐스팅 및 5분 동안의 질소 하의 530℃에서의 어닐링에 의해서만 ITO 또는 다른 투명 전극에 대해 인 시투로 이루어질 수 있고, 이들 필름은 도너 층을 추가로 가공하지 않고 직접적으로 디바이스를 제조하는데 사용될 수 있다. 도 11은 본 발명자들에 의해 측정된 ITO/ZnFBTP(100 Å)/C₆₀(400 Å)/BCP(100 Å)/Al(1000 Å) 디바이스에서의 ZnFBTP에 대한 JV 특성을 나타낸다. 도 12는 본 발명자들에 의해 측정된 ITO/포르피린(100 Å)/C₆₀(400 Å)/BCP(100 Å)/Al(1000 Å) 디바이스에서의 ZnFBTP에 대한 EQE 반응을 나타낸다. 이러한 데이터는 복소환식 환과 융합된 포르피린도 유기 태양 전지에 대한 도너 층으로서 사용될 수 있다는 것을 나타낸다. 도 12는 1100nm 이하로 확장된 포르피린으로부터의 광전 변환 반응을 이용한 열적 증발에 의한 도너로서 벤조티에닐-융합 포르피린 ZnFBTP를 포함하는 태양 전지의 성능(EQE 반응)을 도해한다.

[0082] 메조 위치에서 단독으로 연결된 올리고포르피린은 미리 광전 변환(PV) 디바이스에 가해지지 않는다. 이러한 포르피린 올리고머는 배위성 첨가제(coordination additive)의 존재 또는 부재 하에 PV 디바이스에서 사용될 수 있다. 이러한 포르피린 올리고머는 도 13 내지 도 17 및 도 25에 나타낸다. 도 13은 포르피린 이량체, 구체적으로는 시아노-페닐 포르피린 이량체의 합성을 나타낸다. 도 14는 피렌 포르피린 삼량체의 합성을 나타낸다. 도 15는 본 발명자들에 의해 측정된 얇은 필름에서의 ZnBTP, 시아노-페닐 포르피린 이량체 및 포르피린 삼량체의 UV/VIS 스펙트럼을 나타낸다. 도 16은 본 발명자들에 의해 측정된 ITO/포르피린(100 Å)/C₆₀(400 Å)/BCP(100 Å)/Al(1000 Å) 디바이스에서의 시아노-페닐 포르피린 이량체에 대한 JV 특성을 나타낸다. 도 17은 본 발명자들에 의해 측정된 ITO/포르피린(75 Å)/C₆₀(400 Å)/BCP(100 Å)/Al(1000 Å) 디바이스에서의 피렌 삼량체에 대한 JV 특성을 나타낸다. 올리고포르피린의 광물리학적 특성은 모노포르피린과 상이하다. 일부 예는: 하나의 포르피린 단위 내지 다른 하나의 보다 빠른 홀 호핑이고, 포르피린 단위는 2개의 별도의 포르피린 단위보다 더욱 강하게 전자적으로 결합된다. 이는 태양 스펙트럼과의 중첩이 보다 우수한 흡수 스펙트럼의 확장을 야기한다(도 15 참조). 그 이외에도, 포르피린 단위 사이의 전자 결합이 보다 큰 엑시톤 확산 길이를 갖는 물질을 얻기 위해 필수적인 보다 우수한 전하 수송을 잠재적으로 제공해야 한다. 올리고포르피린의 적용에 관여된 일부 문제는 필름 형태(응집체의 형성), 불량한 용해성 등을 포함한다. 도 16 및 도 17의 데이터는 올리고포르피린(이량체, 삼량체)이 스핀-캐스팅 기술을 이용함으로써 도너 층으로서 광 반응을 제공한다는 것을 나타내고, 이는 얇은 필름의 형태, 전하 분리 및 전하 수송에 대해 문제가 없다는 것을 의미한다. 따라서, 이는 올리고포르피린이 도너 물질로서 작용하는 각종 구조를 갖는 디바이스에서의 이들의 적용을 위한 기회를 열어준다. 올리고포르피린의 이점은 도 15에 도해된 바와 같은 태양 스펙트럼과의 중첩이 보다 우수한 얇은 필름의 보다 우수한 구성될 수 있다.

[0083] 본 발명 개시내용의 다른 양태에 따르면, 보통 유기 태양 전지에 전형적인 도너/억셉터 구성(즉, 구리 프탈로시아닌/C₆₀)에서 포르피린, 프탈로시아닌, 서브프탈로시아닌에 대한 배위성 첨가제(coordination additive)의 사용은 이하에 기술될 것이다. 본 발명자들의 초기 실시예에 있어서, 본 발명자들은 도너로서, 포르피린, 포르피린 올리고머, 프탈로시아닌 및 서브프탈로시아닌을 피리딘과 같은 동등한 첨가제와 함께 사용하고, 이것을 억셉터 C₆₀과 쌍을 이루게 하였다.

[0084] 예를 들면, 염기성 질소 원자를 함유하는 배위성 첨가제로 상기 거대환을 배위결합시킴으로써, 얇은 필름의 형태를 변화시키는 것뿐만 아니라 거대환의 에너지 준위를 변화 및 조절하는 가능성을 제공하게 된다. 본 발명자들에 의해 수득되고 도 16 내지 도 20에 나타난 데이터로부터, 하나의 염기성 질소 원자(피리딘) 또는 2개의 염기성 질소 원자(4,4'-비피리딘)를 포함하는 피리딘 및 4,4'-비피리딘과 같은 이러한 대표적 배위성 화합물의 첨

가는 광전 변환 전지의 성능을 현저하게 향상시킨다는 것이 명백하다.

[0085] 첫째, 배위성 첨가제의 첨가는 집합을 방지함으로써 특히 집합(aggregation)에 대한 현저한 경향을 지닌 화합물에 대하여 보다 우수한 개방 회로 전압 - 디페닐 포르피린의 경우 0.3V 내지 0.44V(도 20), 포르피린 이량체의 경우 0.35V 내지 0.56V(도 16)를 부여한다. 두번째로, 배위성 첨가제의 첨가는 J_{sc} 및 필 팩터(fill facotr)를 향상시킨다. 이는 예를 들면, 벤조티오펜 치환된 포르피린의 경우 2.17로부터 2.87mA/cm²로 J_{sc} 를 증가시키고, 0.42로부터 0.51로 필 팩터를 증가시킴으로써 설명될 수 있다(도 19). 예: 도 16은 포르피린 층을 증착하기 위한 스핀-캐스팅 방법을 이용함으로써 ITO/포르피린(100Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 올리고포르피린의 대표적 구성원 중 하나로서의 포르피린 이량체에 대한 JV 특성을 나타낸다. 이는 유기 광전 변환 전지에서의 도너 층으로서의 올리고포르피린의 유용성을 입증한다. 디바이스 성능은 4,4'-비피리딜 등의 배위성 첨가제를 사용함으로써 현저하게 향상되고, 이는 집합을 방지하고 개방 회로 전압, 단락 회로 전류 및 필 팩터를 증가시킨다. 전반적인 디바이스 성능은 2배 이상으로 향상될 수 있다.

[0086] 도 18은 포르피린 층을 증착하기 위해 스핀-캐스팅 방법을 이용함으로써 ITO/포르피린(100Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 비스피렌 포르피린 ZnBPP에 대한 JV 특성을 나타낸다. 디바이스 성능은 배위성 첨가제로서 피리딘을 사용함으로써 거의 2배로 향상되고, 배위성 첨가제로서 4,4'-비피리딜을 사용함으로써 약 20%로 추가 향상된다. 배위성 첨가제의 사용은 개방 회로 전압, 단락 회로 전류 및 필 팩터를 증가시키고, 따라서 약 2.25배로 전체 성능이 향상된다. 도 19는 포르피린 층을 증착시키기 위해 스핀-캐스팅 방법을 이용함으로써 ITO/포르피린(100Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 비스-(3-벤조티에닐)-포르피린에 대한 JV 특성을 나타낸다. 디바이스 성능은 배위성 첨가제로서 피리딘을 사용함으로써 약 2배로 향상되고, 배위성 첨가제로서 4,4'-비피리딜을 사용함으로써 추가로 향상된다. 배위성 첨가제의 사용은 개방 회로 전압, 단락 회로 전류 및 필 팩터를 증가시킨다. 도 20은 포르피린 층을 증착시키기 위해 스핀-캐스팅 방법을 이용함으로써 ITO/포르피린(100Å)/C₆₀(400Å)/BCP(100Å)/Al(1000Å) 디바이스에서의 디페닐 포르피린에 대한 JV 특성을 나타낸다. 디바이스 성능은 피리딘을 사용함으로써 향상되고, 배위성 첨가제로서 4,4'-비피리딜을 사용하여 약 2.5배로 추가로 향상된다. 상기 결과 및 결과들은 첨가제 및 도너 층을 증착하기 위한 스핀 캐스팅 방법을 이용함으로써 디바이스 성능에 있어서 이러한 우수한 향상이 일반적인 적용을 갖는다는 것을 제안한다.

[0087] 상기 열거된 융합 포르피린 화합물 및 도 21 내지 도 24에 도시된 화합물 모두는 유기 전자에 적용하기 위한 새로운 부류의 흡수 물질이다. 새로운 물질의 기본 구조는 도 21의 (a) 내지 (p) 및 도 23의 (a) 내지 (g)에 나타낼 수 있다. 도 21의 (a) 내지 (p)는 다환식 방향족 탄화수소와 융합된 포르피린의 기본 구조를 나타낸다. 도 23의 (a) 내지 (g)는 다환식 복소환식 환과 융합된 포르피린의 기본 구조를 나타낸다. 도 21 및 도 23에 나타낸 조성물에 있어서, M은 유리 염기 포르피린을 나타내는 2개의 수소 원자이거나, 또는 다음의 군: Mg, Ca, Sr, Ba, Sc, Y, La, Ce, Ti, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Tc, Re, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Th, 및 U로부터 선택된 임의의 원소이다. 각각의 R₁ 내지 R₅₄는 수소, 알킬, 플루오로알킬, 하이드록시, 알콕시, 할로(Cl, Br, I), 칼코젠(S, Se, Te), 메르캅토 기, 아니모, 시아노, 알케닐, 알킬닐, 및 아릴과 같은 전자 도너 및 억셉터로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택된다. 용어 할로, 할로젠, 알킬, 사이클로알킬, 알케닐, 알킬닐, 복소환 기 아릴, 방향족 기, 및 헤테로아릴은 당해 기술 분야에 공지되어 있고, 예를 들면 미국 특허 No. 7,279,704 at c. 31-32에 정의되어 있으며, 이의 공개내용은 참조에 의해 본원에 인용되어 있다. 도 23의 (a) 내지 (g)에 있어서, X는 하기 목록: O, S, Se, Te, N, P, As, Si, Ge, B로부터의 헤테로 원자이다. X는 도시된 바와 같이 2개의 결합을 가질 수 있거나, 1개, 2개 또는 3개의 리간드와의 1개, 2개 또는 3개의 추가 결합을 지닌 배위 결합을 가질 수 있다.

[0088] 도 21 및 도 23에서의 점선 호는 융합 환들의 모든 가능한 조합(방향족 환과 불포화 환 둘 다의 모든 가능한 조합 또는 방향족 환과 4, 5, 6, 7, 8, 또는 9원 환을 포함하는 불포화 환 둘 다의 모든 가능한 조합), 및 모든 가능한 배열로 모든 헤테로 원자의 모든 가능한 조합을 포함하는, 하나 이상의 헤테로 원자를 지닌 융합 복소환식 환들의 모든 가능한 조합을 포함한다. 각각의 점선 호는 동일한 환 또는 상이한 환(환의 크기 및 환의 조성 이 상이함)일 수 있다.

[0089] 포르피린의 2개의 융합 말단은 동일하거나 상이할 수 있다. 포르피린의 2개의 융합 말단은 상기에 언급된 바와 같은 나프탈렌, 안트라센, 피렌 및 티오펜 환 또는 도 22 및 도 24에 나타낸 다른 다환식 방향족 환일 수 있다.

구체적으로, 도 24의 (a) 내지 (l)은 복소환식 환을 나타낸다. 도 22 및 도 24에 있어서, 다환식 방향족 환에 대한 융합 위치는 파선으로 표시되고, 포르피린의 메조 위치와의 연결은 흑점으로 표시된다. 도 22의 (a) 내지 (u)에 있어서, i, j, 및 m은 각각 독립적으로 0 내지 100이다. 도 22의 (a) 내지 (u)는 포르피린과 융합될 수 있는 추가의 방향족 탄화수소: 아세나프틸렌(a), 페난트렌(b, c), 페날렌(d), 코로넨(j), 아센(k, l, m), 킬렌(n, o, p, q), 피렌(r)의 기본 구조를 나타낸다.

[0090] 본 발명 개시내용의 양태에 따르면, 본원에 기재된 융합 비활성화 포르피린 및 올리고포르피린은 광전자 물질로서 도너/억셉터 구성에 포함될 수 있다. 예를 들면, 융합 비활성화 포르피린 및 올리고포르피린은 억셉터 물질과 쌍을 이루어 감광성 디바이스에서의 광활성 영역의 도너/억셉터 헤테로접합을 형성할 수 있다. 적합한 억셉터 물질의 예로는 C_{60} , C_{70} , C_{84} , F_{16} -CuPc, PTCBI, PTCDA, PCBM 및 PTCDI로 몇몇이 명명된다.

[0091] 본 발명의 도너 물질을 사용한 광활성 영역의 도너/억셉터 헤테로접합은 공지의 적합한 방법 중 어느 하나를 이용하여 형성될 수 있다. 본 발명의 억셉터 물질 및 도너 물질과 같은 유기층에 관하여, 바람직한 방법으로는 진공 열적 증발, 미국 특허 No. 6,103,982 및 6,087,196(이 문헌의 공개내용은 그 전문이 본원에 참조로 인용됨)에 기술된 바와 같은 잉크젯 증착, 미국 특허 공개 No. 2008/0233287(이 문헌의 공개내용은 그 전문이 본원에 참조로 인용됨)에 기술된 바와 같은 유기 증기 젯 인쇄(OVJP)가 포함된다. 다른 적합한 증착 방법으로는 스핀 코팅, 스프레이 코팅 또는 닥터 블레이딩 등의 용액 공정이 포함된다. 용액 공정은 질소 또는 다른 적합한 불활성 대기에서 바람직하게 행해진다.

[0092] LiF/Al 또는 BCP/Ag 등의 전극은 진공 열적 증발 등의 당해 기술 분야에 공지되어 있는 방법에 의해 증착될 수 있다.

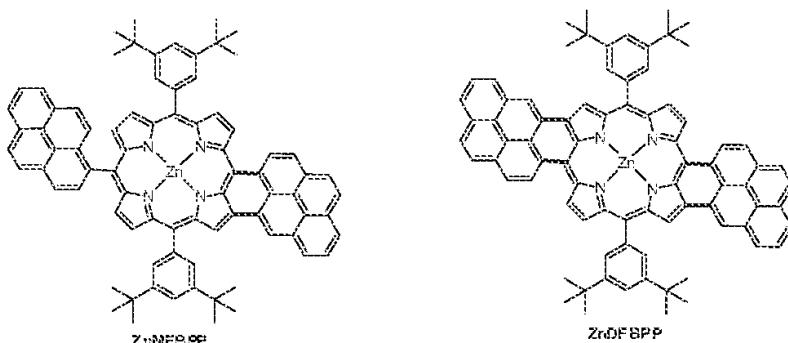
[0093] 도 27은 제 1 전극(110), 제 2 전극(130) 및 상기 2개의 전극 사이에 배치된 광활성 영역(120)을 포함하는 감광성 디바이스(100)의 예의 구조를 나타낸다. 제1 전극(110)은 전형적으로 ITO로 이루어진 애노드일 수 있고, 제2 전극(130)은 전형적으로 Ag로 이루어진 캐소드일 수 있다. 광활성 영역(120)은 본원에 기술된 바와 같은 융합 비활성화 포르피린에 기초한 도너 물질 및 억셉터 물질을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

실시예

[0095] 본 발명 개시내용의 그러한 양태 및 다른 양태는 비활성화 다환식 방향족 환 또는 복소환식 환과 융합된 비활성화 포르피린의 후술하는 실시예를 고려할 경우 더욱 더 이해될 것이다. 이들 실시예는 본 발명의 특정한 구체 실시형태를 설명하는 것으로 의도되지만, 청구범위에 정의한 바와 같은 본 발명의 영역을 한정하는 것으로 의도되는 것은 아니다.

실시예 1: ZnMFBPP 및 ZnDFBPP

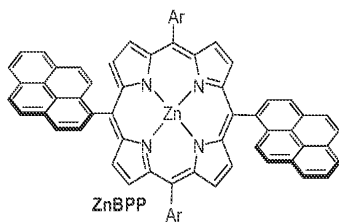


[0098] 4,4,5,5-테트라메틸-2-(피렌-1-일)-1,3,2-디옥사보롤란.

[0099] 톨루엔 10mol%의 $Cl_2Phd(PPh_3)_2$ 중의 약 0.1M의 1-브로모피렌 용액에, 5당량의 피콜린보란 및 10당량의 트리에틸아민을 첨가하였다. 상기 반응 혼합물은 질소를 이용하여 탈기하고, 밤새 환류하였다. 이어서, 상기 반응 혼합물을 물로 톨루엔을 증류 제거하고, 잔여물로 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피(1:0 내지 1000:5의 헥산-에틸 아세테이트 혼합물을 사용하는 구배 용출)하여 70 내지 80%의 4,4,5,5-테트라메틸-2-(피렌-1-일)-1,3,2-디옥사보롤란을 생성하였다.

[0100] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 1.51 (s, 12H), 8.02 (t, 1H, $J=7.7$ Hz), 8.07-8.24 (m, 6H), 8.56 (d, 1H, $J=9.7$ Hz), 9.09 (d, 1H, $J=9.7$ Hz).

[0101] MALDI TOF 질량 분광분석: $328 (\text{M}^+)$, $\text{C}_{22}\text{H}_{21}\text{BO}_2$ 에 대해 328.16이 요구됨.



[0102]

[10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5,15-비스-(1-피레닐)포르피리나토(2-)- κN^{21} , κN^{22} , κN^{23} , κN^{24}) 아연(II) (도 1 참조, ZnBPP).

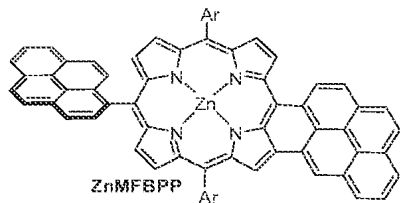
[0104] (A). NBS(5g, 28mmol, 2.1당량)을 질소 대기 하에 -10°C (NaCl/빙욕)에서 디클로로메탄(700ml) 및 피리딘(20ml) 중의 [5,15-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)포르피리나토(2-)- κN^{21} , κN^{22} , κN^{23} , κN^{24}) 아연(II)(10g, 13.33mmol)의 교반 용액에 첨가하였다. 상기 반응 혼합물을 동일한 온도에서 10분 동안 교반하고, 이어서 수욕에서 5분 동안 0°C 로 가온하고, 아세톤(20ml)을 사용하여 켄칭하였다. 상기 미정제 반응 혼합물을 실리카 겔 컬럼을 통과시켜 디클로로메탄-피리딘(100:1) 혼합물을 사용하여 용출하였다. 녹색 내지 자색 분획 모두를 수집하고, 용매를 증발시키고, 잔여물을 디클로로메탄-피리딘 혼합물(95:5, 100ml)에 용해시키고, 200ml의 메탄올을 첨가하여 브로모포르핀을 침전시켰다. 30분 후 여과에 의해 모든 결정을 수집하여 [10,20-비스-(3,5-디-tert-부틸페닐)-5,15-비스-브로모-포르피리나토(2-)- κN^{21} , κN^{22} , κN^{23} , κN^{24}) 아연(II)(7.5g, 8.26mmol, 62%)을 생성하였다.

[0105] (B). 톨루엔(800ml) 및 피리딘(10ml) 중의 상기 디브로모포르핀(6.33g, 약 6.97mmol), 세슘 카르보네이트 (23.5g, 70mmol, 10당량), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (800mg, 10mol%) 및 1-피레닐-테트라메틸디옥사보롤란(5.26g, 16.03mmol, 2.3당량)의 혼합물을 탈기하고, 질소 대기에서 12시간 동안 환류하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 계속하여 셀라이트, 실리카 겔 및 중성 알루미늄의 패드를 통과시켜 톨루엔으로 세척하였다. 이어서, 톨루엔을 진공에서 증류 제거하고, 잔여물을 디클로로메탄-메탄올로부터 결정화에 의해 분리하여 [10,20-비스-(3,5-디-tert-부틸페닐)-5,15-비스-(1-피레닐)포르피리나토(2-)- κN^{21} , κN^{22} , κN^{23} , κN^{24}) 아연(II)(도 1 참조, ZnBPP, 6g, 5.2mmol, 75%)을 생성하였다.

[0106] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 1.47, 1.477 및 1.481 (s, 36H, 회전장애 이성체), 7.50 (dd, 2H, $J=9.3$, 10.6 Hz), 7.71-7.74 (m, 4H, 회전장애 이성체), 8.04-8.14 (m, 8H), 8.33 (t, 4H, $J=7.2$ Hz), 8.42 (d, 2H, $J=9.1$ Hz), 8.54 (d, 2H, $J=7.7$ Hz), 8.63 (dd, 4H, $J=0.8$, 4.7 Hz), 8.86 (dd, 2H, $J=2.8$, 7.7 Hz), 8.92 (d, 4H, $J=4.7$ Hz).

[0107] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): 31.7, 35.0, 118.9, 120.8, 122.7, 122.8, 124.1, 124.7, 125.2, 125.5, 126.2, 127.4, 127.5, 127.7, 127.9, 129.6, 129.8, 129.9, 130.8, 131.3, 131.8, 132.0, 132.5, 132.6, 132.64, 133.4, 133.5, 137.9, 141.6, 148.6, 150.7, 151.0. UV/VIS (CH_2Cl_2) λ , nm, (ϵ): 235 (84899), 243 (120670), 264 (48136), 275 (69032), 308 (34871), 323 (47186), 337 (54350), 427 (432531), 517 (6415), 551 (24905), 590 (5614).

[0108] HRMS: 1149.4834 (M^+ 및 MH^+), 계산치: $\text{C}_{80}\text{H}_{69}\text{N}_4\text{Zn}$ 에 대하여 1149.4808. MALDI TOF: 1150 (M^+ 및 MH^+), $\text{C}_{80}\text{H}_{69}\text{N}_4\text{Zn}$ 에 대하여 1149.48이 요구됨. $\text{C}_{80}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{Zn}^*\text{MeOH}$ 에 대한 원소 분석: 계산치: C 82.25, H 6.14, N 4.74; 실측치: C 82.45, H 6.25, N 4.65.



[0109]

[0110] [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-4,5-(1,10-피레닐)-15-(1-피레닐)포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$) 아연(II)(도 1 참조, ZnMF8BPP) 및 [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-4,5,14,15-비스-(1,10-피레닐)-포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$) 아연(II)(도 1 참조, ZnDFBPP).

[0111]

질소 기류 하에 유리 튜브 중의 상기 비스-피레닐-포르피린 ZnBPP*MeOH(550mg, 0.465mmol)을 530℃로 예열된 오븐에 넣었다. 오븐 온도를 1 내지 2분 내에 530℃로 상승시키고, 추가의 약 1분 후 출발 물질이 용융되었다. 반응 혼합물이 갈색이 되고 처음으로 기포가 나타날 때까지 20 내지 30초 동안 가열을 계속하였다. 유리 튜브를 질소 하에 실온으로 냉각시켰다. 연장된 가열은 최종 생성물 ZnDFBPP의 감소된 수율을 야기하고, 단일-융합 생성물은 완전하게 ZnDFBPP로 전환되었다. 조 혼합물을 피리딘(5ml)을 첨가하면서 디클로로메탄(500ml)에 용해하고, 실리카 겔로 채워진 필터를 통과시켜 디클로로메탄으로 세척하였다. 모든 자색 분획을 수집하고, 용매를 증발시켰다. 잔여물을 디클로로메탄에 재용해시키고, 알루미늄으로 채워진 필터를 통과시켜, 디클로로메탄을 사용하여 용출시켜 조 단일-융합 생성물(ZnMF8BPP)을 얻었고, 헥산-디클로로메탄-피리딘 700-300-5 혼합물을 사용하여 용출시켜 조 이중-융합 생성물(ZnDFBPP)을 얻었다. 후속적으로, 메탄올의 계층적 첨가에 의해 디클로로메탄으로부터 생성물을 재결정화시켰다. 수율: ZnMF8BPP(50mg, 9%), ZnDFBPP(190mg, 36%). [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-4,5-(1,10-피레닐)-15-(1-피레닐)포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$) 아연(II)(도 1 참조, ZnMF8BPP).

[0112]

1H -NMR (C_6D_6 중의 5%-피리딘-d₅, 500 MHz): 1.49, 1.507, 1510 및 1.52 (s, 36H, 회전장애 이성체), 7.39 (d, 1H, J=9.5 Hz), 7.59 (d, 1H, J=9.5Hz), 7.78-7.85 (m, 3H), 7.94-7.96 (m, 2H), 8.01 (s, 1H), 8.02-8.09 (m, 5H), 8.14 (d, 1H, J=9.5 Hz), 8.24 (d, 1H, J=8Hz), 8.32 (d, 1H, J=8Hz), 8.39 (t, 1H, J=1.5 Hz), 8.45 (t, 1H, J=1.5 Hz), 8.53 (t, 1H, J=1.5 Hz), 8.55 (d, 1H, J=4.5 Hz), 8.56 (t, 1H, J=1.5 Hz), 8.63 (d, 1H, J=4.5 Hz), 8.84 (d, 1H, J=8Hz), 9.03 (d, 1H, J=4.5 Hz), 9.09 (d, 1H, J=4.5 Hz), 9.13 (s, 1H), 9.22 (d, 1H, J=4.5 Hz), 9.48 (d, 1H, J=8.5 Hz), 9.53 (d, 1H, J= .5 Hz), 9.98 (s, 1H).

[0113]

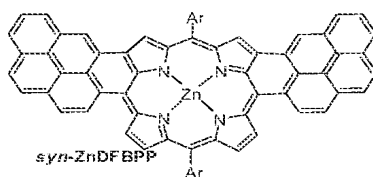
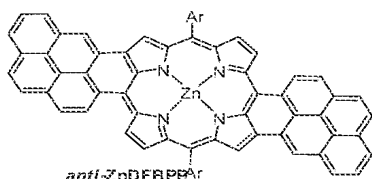
^{13}C -NMR (C_6D_6 중의 5%-피리딘-d₅, 500 MHz, 93.7 MHz): 30.2, 31.85, 31.86, 31.89, 35.18, 35.20, 114.3, 119.0, 121.00, 121.03, 124.3, 124.6, 124.8, 124.9, 125.0, 125.3, 125.4, 125.7, 125.8, 126.3, 126.4, 126.8, 127.4, 127.7, 129.1, 130.7, 130.86, 130.90, 131.0, 131.2, 131.4, 131.6, 131.8, 131.9, 132.2, 132.3, 132.5, 132.69, 132.75, 132.8, 132.9, 133.0, 133.8, 133.9, 137.4, 138.0, 139.0, 143.4, 143.5, 146.8, 149.08, 149.10, 149.23, 149.26, 150.3, 150.5, 150.6, 151.0, 151.8, 152.0, 152.3.

[0114]

UV/VIS (CH_2Cl_2) λ , nm, (ϵ): 706 (43480), 495 (206480), 386 (40296), 339 (45680), 324 (38374), 275 (51790), 264 (44275).

[0115]

발광: 722nm; 양자 수율, 8%. HRMS: 1146.4581 (M^+), 계산치: $C_{80}H_{66}N_4Zn$ 에 대해 1146.4573. $C_{80}H_{66}N_4Zn^*MeOH$ 에 대한 원소 분석: 계산치: C 82.39, H 5.97, N 4.74; 실측치: C 82.69, H 5.91, N 4.86.



[0116]

[0117] [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-4,5,14,15-비스-(1,10-피레닐)-포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$)

아연(II)(도 1 참조, ZnDFBPP).

[0118] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 중의 5%-피리딘- d_5 , 25°C , 500 MHz): 1.53, 1.59, 및 1.61 (s, 36H, 회전장애 이성체), 7.81 및 7.82 (d, 2H, $J=8$ Hz, 위치이성체), 7.91-8.03 (m, 8H), 8.1 및 8.17 (t, 2H, $J=1.5$ Hz, 위치이성체), 8.26 및 8.28 (d, 2H, $J=8.5$ Hz, 위치이성체), 8.40, 8.55 및 8.62 (d, 4H, $J=1.5$ Hz, 위치이성체), 9.00 및 9.08 (d, 2H, $J=4.5$ Hz, 위치이성체), 9.07 및 9.12 (s, 2H, 위치이성체), 9.28 및 9.36 (d, 2H, $J=4.5$ Hz, 위치이성체), 9.33 및 9.35 (d, 2H, $J=8$ Hz, 위치이성체), 9.78 및 9.84 (s, 2H, 위치이성체).

[0119] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 중의 5%-피리딘- d_5 , 75°C , 500 MHz, 2개의 위치이성체): 1.51, 1.57 및 1.60 (s, 36H 위치이성체), 7.08 (t, 2H, $J=8$ Hz), 7.92 (t, 2H, $J=9$ Hz), 7.99 (d, 4H, $J=8$ Hz), 8.04 (s, 2H), 8.06 및 8.15 (s, 2H, 위치이성체), 8.02-8.06 (m, 4H), 8.45 및 8.54 (d, 2H, $J=1$ Hz, 위치이성체), 8.90 및 8.93 (d, 2H, $J=4.5$ Hz, 위치이성체), 9.11 및 9.13 (s, 2H, 위치이성체), 9.23-9.30 (m, 4H), 9.67 및 9.70 (s, 2H, 위치이성체).

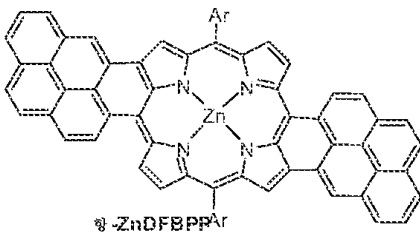
[0120] $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 중의 5%-피리딘- d_5 , 25°C , 125 MHz, 2개의 위치이성체): 30.1, 31.84, 31.92, 31.94, 35.20, 114.0, 114.2, 121.1, 121.3, 121.4, 122.7, 124.1, 124.2, 124.8, 125.4, 125.41, 125.8, 126.4, 126.9, 127.4, 127.42, 127.5, 128.9, 129.0, 130.3, 130.5, 130.7, 130.8, 131.8, 132.0, 132.9, 133.0, 133.03, 133.3, 133.4, 133.6, 136.5, 136.6, 138.0, 138.4, 143.3, 143.4, 146.7, 147.4, 149.2, 150.1, 150.4, 150.5, 150.8, 151.1.

[0121] UV/VIS (CH_2Cl_2) λ , nm, (ϵ): 815 (101541), 735 (27675), 651 (9565), 526 (141945), 505 (138669).

[0122] 발광 (CH_2Cl_2): λ_{max} , 815 nm; 양자 수율, 10%.

[0123] MALDI TOF: 1143.9 (M^+), $\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{Zn}$ 에 대해 1144.44가 요구됨. HRMS: 1144.4418 (M^+), 계산치: $\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{Zn}$ 에 대해 1144.4417.

[0124] $\text{C}_{80}\text{H}_{64}\text{N}_4\text{Zn}^*\text{MeOH}$ 에 대한 원소 분석: 계산치: C 82.53, H 5.81, N 4.75; 실측치: C 82.92, H 5.77, N 4.78.



[0126] [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5,7,15,17-비스-(1,10-피레닐)-포르피리나토(2-)- κN^{21} , κN^{22} , κN^{23} , κN^{24}) 아연(II) 화합물 anti-ZnDFBPP.

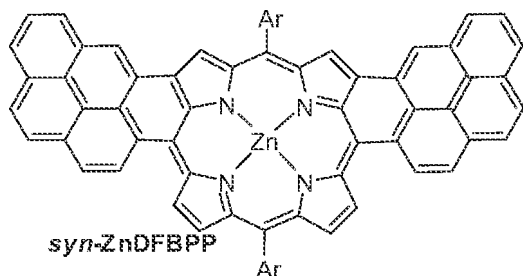
[0127] anti-ZnDFBPP는 제 1 분획을 수집한 후 디클로로메탄:메탄올 혼합물로부터의 계층적 결정화에 의해 실리카 겔 컬럼(벤젠:헥산 - 1:5 내지 2:3을 이용한 구배 용출)을 이용한 항/syn ZnDFBPP의 혼합물의 분리에 의해 수득할 수 있다. $R_f=0.42$ (헥산:벤젠=1:1).

[0128] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 중의 5%-피리딘- d_5 , 25°C , 500 MHz): 1.59 (s, 36H, t-Bu), 7.83 (t, 2H, $J=8$ Hz, $\text{H}_{\text{피레}}$), 7.93 (d, 2H, $J=9$ Hz, $\text{H}_{\text{피레}}$), 7.99 (d, 2H, $J=9$ Hz, $\text{H}_{\text{피레}}$), 8.00 (d, 2H, $J=8$ Hz, $\text{H}_{\text{피레}}$), 8.05 (d, 2H, $J=8$ Hz, $\text{H}_{\text{피레}}$), 8.04 (t, 2H, $J=1.5$ Hz, Ar의 p-H), 8.27 (d, 2H, $J=9$ Hz, $\text{H}_{\text{피레}}$), 8.50-8.51 (m, 2H, Ar의 o-H), 8.55 (d, 2H, $J=1.5\text{Hz}$, Ar의 o-H), 9.00 (d, 2H, $J=4.5$ Hz, β -피롤 H_{porph}), 9.13 (s, 2H, β -피롤 H_{porph}), 9.27 (d, 2H, $J=4.5$ Hz, β -피롤 H_{porph}), 9.33 (d, 2H, $J=8$ Hz, H_{porph}), 9.84 (s, 2H, H_{porph}).

[0129] $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 중의 5%-피리딘- d_5 , 125 MHz): 32.0, 35.3, 114.3, 121.3, 122.9, 124.4, 124.5, 125.4, 125.9,

126.4, 126.75, 126.81, 127.4, 129.2, 130.5, 130.8, 131.8, 132.0, 133.0, 133.3, 133.5, 136.7, 138.1, 143.4, 146.8, 149.5, 150.2, 150.4, 151.2.

[0130] UV/VIS (CH_2Cl_2) λ , nm, (ϵ): 815 (81206), 741 (20628), 656 (5045), 559 (54452), 504 (151197). 발광 (CH_2Cl_2): λ_{max} , 839 nm; 양자 수율, 7.7%.



[0131]

[0132] [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-3,5,15,17-비스-(1,10-피레닐)-포르피리나토(2-)- κN^{21} , κN^{22} , κN^{23} , κN^{24}) 아연(II) 화합물 syn-ZnDFBPP.

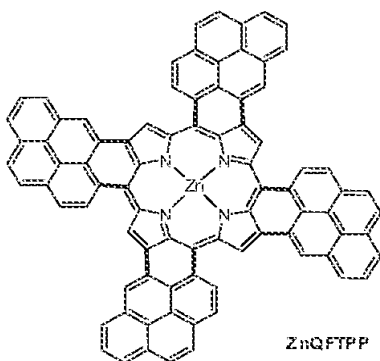
[0133] syn-ZnDFBPP는 최후 분획을 수집한 후 디클로로메탄-메탄올 혼합물로부터의 계층적 결정화에 의해 실리카 겔 컬럼(벤젠:헥산 - 1:5 내지 2:3을 이용한 구배 용출)을 이용한 항/syn ZnDFBPP의 혼합물의 분리에 의해 수득할 수 있다. $R_f=0.31$ (헥산:벤젠=1:1).

[0134] $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 중의 5%-피리딘- d_5 , 25°C, 500 MHz): 1.53 (s, 18H, t-Bu), 1.61 (s, 18H, t-Bu), 7.82 (t, 2H, $J=8$ Hz, $\text{H}_{\text{피렌}}$), 7.93 (d, 2H, $J=9$ Hz, $\text{H}_{\text{피렌}}$), 7.99 (d, 2H, $J=9$ Hz, $\text{H}_{\text{피렌}}$), 8.00 (t, 1H, $J=1.5$ Hz, Ar의 p-H), 8.00 (d, 2H, $J=8$ Hz, $\text{H}_{\text{피렌}}$), 8.05 (d, 2H, $J=8$ Hz, $\text{H}_{\text{피렌}}$), 8.17 (t, 1H, $J=1.5$ Hz, Ar의 o-H), 8.27 (d, 2H, $J=9$ Hz, $\text{H}_{\text{피렌}}$), 8.40 (2, 2H, $J=1.5$ Hz, Ar의 o-H), 8.61 (d, 2H, $J=1.5$ Hz, Ar의 o-H), 9.07 (d, 2H, $J=4.5$ Hz, β -피롤 H_{porph}), 9.08 (s, 2H, β -피롤 H_{porph}), 9.36 (d, 2H, $J=4.5$ Hz, β -피롤 H_{porph}), 9.37 (d, 2H, $J=8$ Hz, $\text{H}_{\text{피렌}}$), 9.78 (S, 2H, $\text{H}_{\text{피렌}}$).

[0135] $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6 중의 5%-피리딘- d_5 , 125 MHz): 30.2, 31.9, 32.0, 114.0, 121.1, 121.4, 122.52, 122.54, 123.3, 123.34, 124.3, 125.0, 125.5, 125.9, 126.3, 126.8, 127.4, 127.5, 128.6, 128.7, 128.8, 129.0, 129.7, 129.85, 129.9, 130.5, 130.80, 130.85, 131.8, 131.9, 132.9, 133.0, 133.7, 136.6, 138.5, 143.3, 143.5, 147.4, 149.2, 149.5, 150.6, 150.8.

[0136] UV/VIS (CH_2Cl_2) λ , nm, (ϵ): 811 (91461), 736 (26446), 657 (10865), 527 (145812). 발광 (CH_2Cl_2): λ_{max} , 829 nm; 양자 수율, 12.8%.

[0137] 실시예 2: ZnQFTPP



[0138]

[0139] 5,15-비스(1-피레닐)포르피리나토(2-)- κN^{21} , κN^{22} , κN^{23} , κN^{24}) 아연(II). 질소 대기 하의 디클로로메탄(2L) 중

의 1-피렌카르복스알데하이드(3.7g, 15.92mmol) 및 1,1'-디피롤로메탄(2.34g, 15.92mmol)의 교반 혼합물에, 트리플루오로아세트산을 첨가하고(2ml), 반응 혼합물을 어두운 곳의 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 그 후, DDQ(5.36g)을 첨가하고, 추가의 1시간 동안 교반을 계속하였다. 반응 혼합물을 트리에틸아민(10ml)을 사용하여 켄칭하고, 실리카 겔로 채워진 필터를 통과시켜 디클로로메탄을 사용하여 세척하였다. 모든 자색 분획을 수집하고, 디클로로메탄을 증발시키고, 잔여물을 알루미늄으로 채워진 필터를 통과시켜 디클로로메탄으로 세척하였다. 모든 자색 분획을 수집하고, 디클로로메탄을 체적 500ml로 증발시켰다. 이러한 유기 염기 비스-피레닐-포르피린 용액에, 30ml의 아연(II) 아세테이트의 포화 용액을 첨가하고, 얻어진 혼합물을 3시간 동안 실온에서 교반하였다. 반응 혼합물을 물로 세척하고, 디클로로메탄 용액을 실리카 겔로 채워진 필터를 통과시켜 디클로로메탄으로 세척하였다. 용매 증발 후의 잔여물을 디클로로메탄-메탄을 혼합물로부터 결정화하여 5,15-비스-(1-피레닐)포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$ 아연(II)(430 mg, 0.56 mmol, 7%)를 생성하였다.

[0140] 10,20-비스-브로모-5,15-비스-(1-피레닐)포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$ 아연(II). 질소 대기 하의 -10℃(NaCl/빙욕)에서 디클로로메탄(300ml) 및 피리딘(5ml) 중의 상기 5,15-비스-(1-피레닐)포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$ 아연(II)(402mg, 0.519mmol)의 교반 용액에 NBS(194mg, 1.09mmol, 2.1당량)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 동일한 온도에서 10분 동안 교반한 후 수욕에서 0℃로 5분 동안 가온하고 아세톤(20ml)을 사용하여 켄칭하였다. 미정제 반응 혼합물을 실리카 겔 컬럼을 통과시켜 디클로로메탄-피리딘 혼합물(100:1)을 사용하여 용출하였다. 모든 녹색 내지 자색 분획을 수집하고, 용매를 증발시키고, 잔여물을 디클로로메탄-피리딘 혼합물(95:5, 100ml)에 용해시키고, 200ml의 메탄올을 첨가하여 브롬화 포르피린을 침전시켰다. 30분 후 여과에 의해 모든 결정을 수집하여 10,20-비스-브로모-5,15-비스(1-피레닐)포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$ 아연(II)(435mg, 0.47mmol, 90%)을 생성하였다.

[0141] 1H -NMR (CDCl₃ 중의 5% 피리딘-d₅, 500 MHz): 6.93 (t, 2H, J=8 Hz), 7.19 (d, 2H, J=10 Hz), 7.61 (d, 2H, J=10 Hz), 8.06-8.09 (m, 4H), 8.32-8.36 (m, 4H), 8.42 (d, 2H, J=8 Hz), 8.52 (d, 4H, J=4.5 Hz), 8.79 (d, 2H, J=8 Hz), 9.55 (d, 4H, J=4.5 Hz).

[0142] 톨루엔(150ml) 및 피리딘(2ml) 중의 상기 5,10,15,20-테트라키스-(1-피레닐)포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$ 아연(II) ZnTPP. 상기 10,20-비스-브로모-5,15-비스-(1-피레닐)포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$ 아연(II)(400mg, 0.429mmol), 세슘 카르보네이트(1.45g, 10당량), Pd(PPh₃)₄(50mg, 10mol%), 물(0.5ml) 및 1-피레닐보론산(232mg, 0.95mmol, 2.2당량)의 혼합물을 탈기하고, 질소 대기에서 12시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 냉각하고, 계속해서 셀라이트, 실리카 겔 및 중성 알루미늄의 패드를 통과시켜 톨루엔을 사용하여 세척하였다. 톨루엔을 진공에서 증류 제거하고, 잔여물을 디클로로메탄-메탄올로부터의 결정화에 의해 분리하여 5,10,15,20-테트라키스(1-피레닐)포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$ 아연(II)(260mg, 0.221mmol, 52%)을 얻었다.

[0143] 1H -NMR (CDCl₃ 중의 5% 피리딘-d₅, 500 MHz, 회전장애 이성체의 혼합물): 7.46-7.66 (m, 8H), 7.98-8.07 (m, 8H), 8.13-8.19 (m, 4H), 8.23-8.33 (m, 8H), 8.44-8.48 (m, 8H), 8.76-8.87 (m, 4H). MALDI TOF: 1172.6 (M), C₈₄H₄₄N₄Zn에 대해 1172.29가 요구됨.

[0144] 4,5,9,10,14,15,19,20-테트라키스-(1,10-피레닐)포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$ 아연(II) ZnQFTPP. 질소 기류 하에 유리 튜브 중의 상기 테트라키스-피레닐-포르피린 ZnTPP*MeOH(48mg, 0.0399mmol)를 530℃로 예열된 오븐에 넣었다. 1 내지 2분 내에 오븐 온도를 530℃로 증가시켰고, 추가의 약 1분 후 출발 물질이 용융되었다. 반응 혼합물이 어두운 색으로 변하고 처음 기포가 나타날 때까지 약 2분 동안 가열을 계속하였다. 튜브를 질소 하에 실온으로 냉각시켰다. 피리딘(5ml)을 첨가하면서 조 혼합물을 디클로로메탄(500ml)에 용해시키고, 실리카 겔이 채워진 필터를 통과시켜 디클로로메탄을 사용하여 세척하고, 이어서 피리딘을 사용하여 세척하여 ZnQFTPP를 얻었다. 수율: 22mg, 49%.

[0145] 1H -NMR (C₆D₆ 중의 5%-피리딘-d₅ 중의 희석액, 75℃, 600 MHz, 가능한 위치이성체에 대한 신호 할당을 이루어질 수 없고, 보다 긴 획득 시간이 요구되며, 응집으로 인해 신호가 확장됨): 7.63 (d, 4H, J=8 Hz), 7.74-7.84

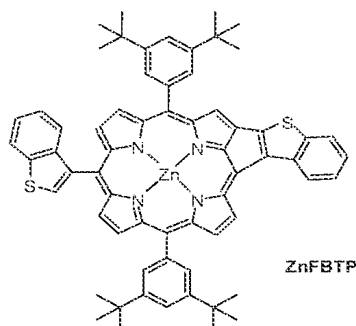
(m, 12H), 7.88-7.97 (m, 16H), 8.03 (d, 4H, J= 9 Hz).

[0146] UV/VIS (CH_2Cl_2 중의 5% 피리딘) λ , nm (ϵ): 1003 (13954), 873 (43861), 813 (30458), 620 (73072), 576 (70842).

[0147] MALDI-TOF MS (매트릭스 부재): 1164.32 (M^+), $\text{C}_{84}\text{H}_{36}\text{N}_4\text{Zn}$ 에 대해 1164.22가 요구됨. 분자 이온의 피크는 HRMS(ESI/APCI)를 이용하여 수득될 수 없었다.

[0148] $^{13}\text{H-NMR}$ (C_6D_6 중의 5% 피리딘- d_5 , 125 MHz, 약한 신호): 124.0, 125.07, 125.10, 125.17, 126.10, 126.15, 126.8, 127.4, 127.5, 128.9, 129.6, 129.9, 131.6.

[0149] 실시예 3: ZnFBTP.



[0150]

[0151] [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5,15-비스(3-벤조티에닐)포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$] 아연 (II) ZnBTP. 톨루엔(600ml) 및 피리딘(6ml) 중의 상기 [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5,15-비스-브로모-포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$] 아연(II)(3.4g, 3.74mmol), 세슘 카르보네이트(10g, 70mmol, 8당량), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (440mg, 10mol%), 물(3ml) 및 3-벤조티에닐보론산(1.67g, 9.38mmol, 2.5당량)을 탈기하고, 질소 대기에서 12시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 냉각하고, 계속해서 셀라이트, 실리카 겔 및 중성 알루미늄의 패드를 통과시켜 톨루엔으로 세척하였다. 톨루엔을 진공에서 증류 제거하고, 디클로로메탄-메탄올로부터 잔여물을 결정화에 의해 분리하여 [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5,15-비스(3-벤조티에닐)포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$] 아연(II) ZnBTP(3.03g, 2.99mmol, 80%)를 얻었다.

[0152] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 1.51 (s, 36H), 3.32 (dd, 2H, J=1,6 Hz), 7.19-7.22 (m, 2H), 7.24 (s, 2H), 7.47 (t, 2H, J=7 Hz), 7.78 (t, 2H, J=1.5 Hz), 8.06-8.11 (m, 4H), 8.19 (d, 2H, J= 7 Hz), 8.93 (dd, 4H, J=1, 4.5 Hz), 8.96 (dd, 4H, J=1,4.5 Hz).

[0153] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): 31.7, 35.0, 113.3, 120.8, 122.5, 122.6, 124.46, 124.54, 124.69, 124.7, 129.2, 129.3, 129.7, 129.8, 129.9, 131.5, 132.6, 138.45, 138.50, 141.6, 144.48, 144.49, 148.55, 148.57, 148.59, 150.6, 150.7.

[0154] UV/VIS (CH_2Cl_2) λ , nm, (ϵ): 589 (4100), 550 (20886), 423 (498623).

[0155] MALDI TOF: 1012.77 (M^+), $\text{C}_{64}\text{H}_{60}\text{N}_4\text{S}_2\text{Zn}$ 에 대해 1012.36이 요구됨.

[0156] [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-3,5-비스(2,3-벤조티에닐)-15-(3-벤조티에닐)포르피리나토(2-)- $\kappa N^{21}, \kappa N^{22}, \kappa N^{23}, \kappa N^{24}$] 아연(II) ZnFBTP. 상기 포르피린 ZnBTP(870g, 0.86mmol) 및 무수 염화 철(III)(2.5g, 13.2mmol, 18당량)을 20°C(수욕)에서 2시간 동안 질소 대기 하에 무수 디클로로메탄(500ml)에서 교반하였다. 피리딘(10ml)을 사용하여 반응 혼합물을 켄칭하고, 물을 사용하여 세척하고, 실리카 겔을 이용한 패드를 통과시켜 디클로로메탄을 사용하여 용출하였다. 메탄올(50ml) 중의 아연(II) 아세테이트 디하이드레이트(300mg)의 용액을 상기 용액에 첨가하고, 이 혼합물을 실온에서 2시간 동안 교반하였다. 반응 혼합물은 물을 사용하여 세척하고, 디클로로메탄의 증발 후의 잔여물을 실리카 겔 상에서 컬럼 크로마토그래피하여 1000-3 내지 1000-10 비의 헥산

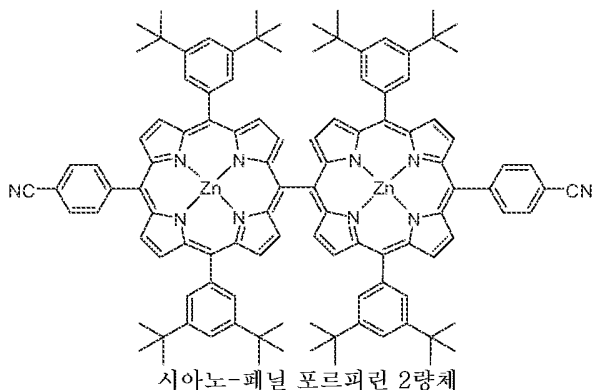
및 에틸 아세테이트의 혼합물을 사용하여 용출하였다. 수율 490mg(0.48mmol, 56%). [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-3,5-비스(2,3-벤조티에닐)-15-(3-벤조티에닐)포르피리나토(2-)- κN^{21} , κN^{22} , κN^{23} , κN^{24}) 아연(II) ZnFBTP.

[0157] 1H -NMR. ($CDCl_3$ 중의 5% 피리딘- d_5 , 400 MHz): 1.48 및 1.51 (s, 36H), 6.94 (t, 1H, $J=7.5$ Hz), 7.10 (s, 1H), 7.18 (t, 1H, $J=7.5$ Hz), 7.23 (td, 1H, $J=1, 7.5$ Hz), 7.36 (d, 1H, $J=7.5$ Hz), 7.42 (t, 1H, $J=7.5$ Hz), 7.66 (t, 1H, $J=1.5$ Hz), 7.69 (t, 1H, $J=1.5$ Hz), 7.75 (t, 1H, $J=1.5$ Hz), 7.77 (t, 1H, $J=1.5$ Hz), 7.80 (t, 1H, $J=1.5$ Hz), 7.81 (t, 1H, $J=1.5$ Hz), 7.92 (s, 1H), 7.95 (d, 1H, $J=.5$ Hz), 8.00 (d, 1H, $J=.5$ Hz), 8.07 (d, 1H, $J=4.5$ Hz), 8.08 (d, 1H, $J=8$ Hz), 8.14 (d, 1H, $J=7.5$ Hz), 8.23 (d, 1H, $J=8$ Hz), 8.34 (d, 1H, $J=.5$ Hz), 8.85 (d, 1H, $J=4.5$ Hz).

[0158] ^{13}C -NMR ($CDCl_3$, 75 MHz): 29.7, 31.7, 35.0, 115.7, 118.1, 120.9, 121.1, 121.13, 122.5, 122.9, 123.0, 123.4, 124.0, 124.3, 124.5, 124.53, 125.5, 128.4, 128.7, 128.8, 128.9, 129.1, 129.3, 129.5, 131.0, 131.3, 132.6, 134.1, 135.2, 137.2, 138.8, 139.1, 140.7, 142.8, 143.3, 145.4, 148.0, 148.7, 148.8, 149.0, 149.01, 149.6, 150.5, 151.2, 151.4, 153.8, 154.7, 167.7.

[0159] UV/VIS (CH_2Cl_2) λ , nm, (ϵ): 795 (1347), 682 (1560), 622 (5572), 570 sh (3800), 535 (14801), 498 (85163), 470 (54970), 405 (83963), 325 (28938). MALDI TOF: 1010.8 (M^+), $C_{64}H_{58}N_4S_2Zn$ 에 대해 1010.34가 요구됨.

[0160] 실시예 4: 시아노-페닐 포르피린 이량체.



[0161]

[0162] [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-(4-시아노페닐)포르피리나토(2-)- κN^{21} , κN^{22} , κN^{23} , κN^{24}) 아연(II).

[0163] (A). 질소 대기 하의 $-10^\circ C$ (NaCl/빙욕)에서 비스-(3,5-디-tert-부틸-페닐)-포르피린(2.034g, 2.72mmol) 및 피리딘(3.3ml)의 교반 용액에 NBS(484mg, 2.72mmol, 1당량)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 동일한 온도에서 10분 동안 교반하고, 수욕에서 5분 동안 $0^\circ C$ 로 가온하고, 아세톤(20ml)을 사용하여 켄칭하였다. 미정제 반응 혼합물을 실리카 겔 컬럼에 통과시켜 디클로로메탄-피리딘 혼합물(100:1)을 사용하여 용출하였다. 모든 녹색-자색 분획을 수집하고, 용매를 증발하고, 잔여물을 디클로로메탄-피리딘 혼합물(95:5, 100ml)에 용해하고, 200ml의 메탄올을 첨가하여 브롬화 포르피린을 침전시켰다. 30분 후 여과에 의해 모든 결정을 수집하여 모노 및 디브롬화 포르피린(2.39g)의 혼합물을 제공하였다. 이 혼합물을 추가의 분리없이 다음 단계에 사용하였다.

[0164] (B). 톨루엔(480ml) 중의 상기 모노 및 디브로모포르피린(1.68g, 약 2.03mmol), 세슘 카르보네이트(4.8g, 28mmol), $Pd(PPh_3)_4$ (250mg, 0.22mmol) 및 4-시아노페닐-테트라메틸디옥사보롤란(1.0g, 4.37mmol, 2.16당량)의 혼합물을 탈기하고, 12시간 동안 질소 대기에서 환류하였다. 반응 혼합물을 냉각하고, 계속해서 셀라이트, 실리카 겔 및 중성 알루미늄의 패드를 통과하여 톨루엔을 사용하여 세척하였다. 톨루엔을 진공에서 증류 제거하고, 잔여물을 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피에 의해 분리하여 헥산 및 에틸 아세테이트의 혼합물을 사용하여 용출하여 [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-(4-시아노페닐)포르피리나토(2-)- κN^{21} , κN^{22} , κN^{23} , κN^{24}) 아연(II)(0.74g, 0.87mmol, 43%)을 얻었다.

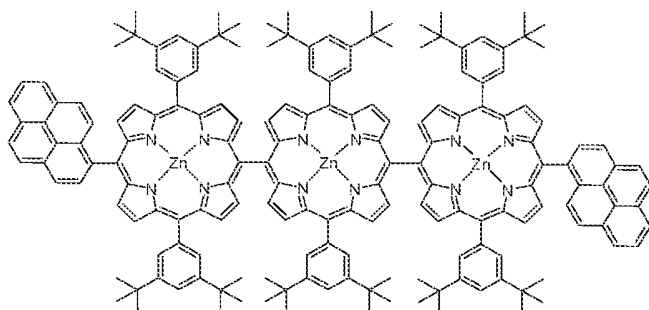
[0165] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 250 MHz): 1.56 (s, 36H), 7.83 (t, 2H, $J = 1.5$ Hz), 8.04 (d, 2H, $J = 8$ Hz), 8.11 (d, 4H, $J = 1.5$ Hz), 8.36 (d, 2H, $J = 8$ Hz), 8.85 (d, 2H, $J = 4.5$ Hz), 9.08 (d, 2H, $J = 4.5$ Hz), 9.15 (d, 2H, $J = 4.5$ Hz), 9.43 (d, 2H, $J = 4.5$ Hz), 9.99 (s, 1H).

[0166] { μ -[15,15'-비스(4-시아노페닐)-10,10',20,20'-테트라키스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5,5'-바이포르피리나토(4-)- κN^{21} , κN^{22} , κN^{23} , κN^{24} , $\kappa\text{N}^{21'}$, $\kappa\text{N}^{22'}$, $\kappa\text{N}^{23'}$, $\kappa\text{N}^{24'}$]} 아연(II). 상기 [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-(4-시아노페닐)포르피리나토(2-)- κN^{21} , κN^{22} , κN^{23} , κN^{24}] 아연(II)(720mg, 0.85mmol), DDQ(962mg, 4.24mmol, 5당량) 및 스칸듐(III) 트리플레이트(2.086mg, 4.24mmol, 5당량)을 질소 대기 하에 톨루엔(500ml)에 용해하고, 혼합물을 실온에서 1시간 동안 교반하고, 추가의 1시간 동안 환류 하에 가열하였다. 실온으로의 냉각 후, 혼합물을 계속해서 실리카 겔을 이용한 패드(2회), 및 알루미늄을 이용한 패드(100:1의 디클로로메탄-피리딘 혼합물을 사용한 용출)를 통과시켰다. 용매를 진공에서 증발시키고, 잔여물을 디클로로메탄-피리딘 혼합물(30ml, 100:1)에 용해시켰다. 분획 1은 단일 연결된 포르피린 이량체를 함유하였다. 수율 60mg(0.035mmol, 8.3%).

[0167] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 400 MHz): 1.44 (s, 72H), 7.71 (t, 4H, $J = 1.5$ Hz), 8.08 (d, 8H, $J = 1.5$ Hz), 8.12 (d, 4H, $J = 8$ Hz), 8.44 (d, 4H, $J = 4.5$ Hz), 8.72 (d, 4H, $J = 4.5$ Hz), 8.91 (d, 4H, $J = 4.5$ Hz), 9.06 (d, 4H, $J = 4.5$ Hz).

[0168] $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 MHz): 29.7, 31.7, 35.0, 111.6, 118.7, 119.2, 119.9, 120.9, 122.6, 123.7, 129.6, 130.4, 131.1, 132.5, 132.7, 134.0, 134.9, 141.4, 148.2, 148.6, 149.0, 150.3, 151.0, 154.9.

[0169] 실시예 5: 피렌 포르피린 삼량체.



피렌 포르피린 3량체

[0170]

[0171] [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-(1-피레닐)포르피리나토(2-)- κN^{21} , κN^{22} , κN^{23} , κN^{24}] 아연(II).

[0172] (A). 질소 대기 하의 -10°C 에서 디클로로메탄(300ml) 및 피리딘(5ml) 중의 비스-(3,5-디-tert-부틸-페닐)(5g, 6.7mmol)에 NBS(1.54g, 8.7mmol, 1.3당량)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 동일한 온도에서 10분 동안 교반하고, 이어서 수욕에서 5분 동안 0°C 로 가온하고 아세톤(20ml)을 사용하여 퀀칭하였다. 미정제 반응 혼합물을 실리카 겔 컬럼을 통과시켜 디클로로메탄-피리딘 혼합물(100:1)을 사용하여 용출하였다. 모든 녹색 내지 자색 분획을 수집하고, 용매를 증발시키고, 잔여물을 디클로로메탄-피리딘 혼합물(95:5, 100ml)에 용해시키고, 200ml의 메탄올을 첨가하여 브롬화 포르피린을 침전시켰다. 30분 후 여과에 의해 모든 결정을 수집하여 모노 및 디브롬화 포르피린(2.3:1의 비, 4.9g, 약 85%)의 혼합물을 제공하였다. 이 혼합물을 추가의 분리없이 다음 단계에서 사용하였다.

[0173] (B). 톨루엔(700ml) 중의 상기 모노 및 디브로모포르피린(모노- 대 디-브로모포르피린의 비 2.3:1, 4g, 약 4.7mmol), 세슘 카르보네이트(7.8g, 24mmol, 5당량), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (271mg, 5mmol%) 및 1-피레닐-테트라메틸디옥사보롤란(2.32g, 7.1mmol)의 혼합물을 탈기하고, 질소 대기에서 12시간 동안 환류하였다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 계속해서 셀라이트, 실리카 겔 및 중성 알루미늄의 패드를 통과시켜 톨루엔을 사용하여 세척하였다. 톨루엔을 진공에서 증류 제거하고, 잔여물을 디클로로메탄-메탄올로부터의 분획 결정화 및 실리카 겔 상의 컬럼 크로마토그래피에 의해 분리하여 hexan 및 에틸 아세테이트의 혼합물을 사용하여 용출하여 [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-(1-피레닐)포르피리나토(2-)- κN^{21} , κN^{22} , κN^{23} , κN^{24}] 아연(II)(2.76g, 2.9mmol, 62%) 및

[10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5,15-비스(1-피레닐)포르피리나토(2-)-κN²¹, κN²², κN²³, κN²⁴) 아연(II)(0.81g, 0.71mmol, 15%)을 얻었다.

[0174] [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-(1-피레닐)포르피리나토(2-)-κN²¹, κN²², κN²³, κN²⁴) 아연(II). ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1.54 (s, 36H), 7.43 (d, 1H, J=9.3 Hz), 7.67 (d, 1H, J=9.3 Hz), 7.60 (s, 2H), 8.00-8.18 (m, 6H), 8.32 (t, 2H, J=7 Hz), 8.40 (d, 1H, J=9.1 Hz), 8.51 (d, 1H, J=7.7 Hz), 8.63 (d, 2H, J=4.6 Hz), 8.82 (d, 1H, J=7.7 Hz), 8.95 (d, 2H, J=4.6 Hz), 9.18 (d, 2H, J=4.5 Hz), 9.46 (d, 2H, J=4.5 Hz), 10.33 (s, 1H).

[0175] MALDI TOF: 950 (M⁺), C₆₄H₆₀N₄Zn에 대해 948.41이 요구됨.

[0176] [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-(1-피레닐)-10-브로모포르피린.

[0177] (A). 질소 대기 하의 -10℃(NaCl/빙욕)에서 디클로로메탄(150ml) 및 피리딘(2ml) 중의 포르피린 VII(255mg, 0.268mmol)의 교반 용액에 NBS(48mg, 0.268mmol, 1당량)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 동일한 온도에서 10분 동안 교반하고, 수욕에서 5분 동안 0℃로 가온하고, 아세톤(20ml)을 사용하여 채칭하였다. 미정제 반응 혼합물을 실리카 겔 컬럼을 통과시켜 디클로로메탄-피리딘 혼합물(100:1)을 사용하여 용출하였다. 모든 녹색 내지 자색 분획을 수집하고, 용매를 증발시키고, 잔여물을 디클로로메탄-피리딘 혼합물(95:5, 100ml)에 용해시키고, 200ml의 메탄올을 첨가하여 브롬화 포르피린을 침전시켰다. 30분 후 여과에 의해 모든 결정을 수집하여 275mg(quant)의 [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5-(1-피레닐)-10-브로모포르피리나토(2-)-κN²¹, κN²², κN²³, κN²⁴) 아연(II)을 제공하였다: ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1.48 및 1.49 (2, 36H), 7.54 (d, 1H, J= 14 Hz), 7.74 (t, 2H, J= 1.5 Hz), 7.98-8.03 (m, 6H), 8.23-8.28 (m, 2H), 8.34 (d, 1H, J= 9Hz), 8.42 (d, 2H, J= 4.5 Hz), 8.45 (s, 1H), 8.75 (d, 2H, J= 4.5 Hz), 8.76 (2, 1H, J= 8Hz), 8.96 (d, 2H, J= 4.5 Hz), 9.72 (d, 2H, J= 4.5 Hz).

[0178] (B). 100ml의 디클로로메탄 중의 상기 브로모-피렌 치환된 포르피린의 교반 용액에, 농축된 수성 염산(2ml)을 첨가하고, 반응 혼합물을 3분 동안 강하게 교반하였다. 그 후, 반응 혼합물을 피리딘(5ml)을 사용하여 채칭하고, 얻어진 용액을 실리카 겔을 이용한 필터를 통과하여 디클로로메탄을 사용하여 세척하였다. 진공에서의 용매의 증발 후 잔여물을 순수한 유리-염기 포르피린이다.

[0179] ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1.55 및 1.56 (2, 36H), 7.40 (d, 1H, J= 9 Hz), 7.63 (d, 1H, J= 9 Hz), 7.75 (t, 2H, J= 1.5 Hz), 7.97-8.03 (m, 6H), 8.22 -8.26 (m, 1H), 8.31 (d, 1H, J= 9Hz), 8.40 (d, 2H, J= 4.5 Hz), 8.42 (d, 1H, J= 8Hz), 8.69-8.71 (m, 3H), 8.92 (d, 2H, J= 4.5Hz), 9.66 (d, 2H, J= 4.5 Hz).

[0180] [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5,15-비스(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]-디옥사보롤라닐)포르피리나토(2-)-κN²¹, κN²², κN²³, κN²⁴) 아연(II).

[0181] (A). 질소 대기 하의 -10℃(NaCl/빙욕)에서 디클로로메탄(500ml) 및 피리딘(5ml) 중의 포르피린 I(5g, 6.7mmol)의 교반 용액에 NBS(2.61g, 14.7mmol, 2.2당량)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 동일한 온도에서 10분 동안 교반하고, 이어서 수욕에서 5분 동안 0℃로 가온하고, 아세톤(20ml)을 사용하여 채칭하였다. 미정제 반응 혼합물을 실리카 겔 컬럼에 통과시켜 디클로로메탄-피리딘 혼합물(100:1)을 사용하여 용출하였다. 모든 녹색 내지 자색 분획을 수집하고, 용매를 증발시키고, 잔여물을 디클로로메탄-피리딘 혼합물(95:5, 100ml)에 용해시키고, 200ml의 메탄올을 첨가하여 디브로모포르피린을 침전시켰다. 30분 후 여과에 의해 모든 결정을 수집하여 [10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5,15-비스-브로모-포르피리나토(2-)-κN²¹, κN²², κN²³, κN²⁴) 아연(II)(4.76g, 5.23mmol, 78%)을 제공하였다.

[0182] ¹H-NMR (CDCl₃ 중의 5%-피리딘-d₅, 400 MHz): 1.46 (s, 36 H), 7.30 (t, 2H, J= 1.5 Hz), 7.91 (d, 4H, J= 1.5 Hz), 8.83 (d, 4H, J= 4.5 Hz), 9.58 (d, 4H, J= 4.5 Hz).

[0183] (B). 톨루엔(200ml) 중의 디브로모포르피린(1.05g, 1.15mmol), 피나콜보란(5ml), Cl₂Pd(PPh₃)₂(170mg, 0.26mmol), 트리에틸아민(3ml) 및 피리딘(3ml)의 혼합물을 탈기하고, 질소 대기에서 1시간 동안 환류시켰다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 물(10ml 적하)을 사용하여 조심스럽게 채칭하였다. 톨루엔을 진공에서 증류 제거하

고, 잔여물을 실리카 겔 상에서의 컬럼 크로마토그래피에 의해 분리하여 헥산 및 에틸 아세테이트의 혼합물을 사용하여 용출하여
[10,20-비스(3,5-디-tert-부틸페닐)-5,15-비스(4,4,5,5-테트라메틸-[1,3,2]-디옥사보롤라닐)포르피리나토(2-)-κN²¹, κN²², κN²³, κN²⁴) 아연(II)(분획 3, 0.3g)을 제공하였다:

[0184] ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1.63 (s, 36H), 1.90 (s, 24H), 7.89 (t, 2H, J= 1.5Hz), 8.17 (d, 4H, J= 1.5Hz), 9.20 (d, 4H, J= 4.5 Hz), 9.99 (d, 4H, J= 4.5Hz).

[0185] { μ₃-[10,10''-비스(1-피레닐)-5,5'5'',15,15',15''-헥사키스(3,5-디-tert-부틸페닐)-테트라사이클로-2,2':8'2''-터포르피리나토(6-)-κN²¹, κN²², κN²³, κN²⁴: κN^{21'}, κN^{22'}, κN^{23'}, κN^{24'}: κN^{21''}, κN^{22''}, κN^{23''}, κN^{24''}]} 3아연(II) 피렌 포르피린 삼량체.

[0186] (A). 톨루엔(20ml) 및 DMF(10ml) 중의 포르피린 VI(118mg, 0.118mmol), 포르피린 VIII(250mg, 2.2당량), Pd(PPh₃)₄(27mg, 0.26mmol) 및 세슘 카르보네이트(197mg, 0.588mmol)의 혼합물을 탈기하고, 질소 대기에서 20시간 동안 90℃로 가열하였다. 반응 혼합물을 냉각하고, 물(3X100ml)을 사용하여 세척하였다. 톨루엔을 진공에서 증류 제거하고, 잔여물을 우선 GPC 컬럼 크로마토그래피(BioRad 폴리스티렌-디비닐벤젠 코폴리머 비드, 톨루엔)하였다. 제 1 분획을 수집하고, 실리카 겔을 이용한 컬럼 크로마토그래피하여 헥산-에틸 아세테이트 혼합물을 사용하여 용출시켰다. 제 1 분획을 수집하고, 용매의 증발 후의 잔여물을 디클로로메탄-메탄을 혼합물로부터 결정화하여 { μ₃-[10,10''-비스(1-피레닐)-5,5'5'',15,15',15''-헥사키스(3,5-디-tert-부틸페닐)-테트라사이클로-2,2':8'2''-터포르피리나토(6-)-κN²¹, κN²², κN²³, κN²⁴]} 아연(II) 3mg(0.012mmol, 10%)을 제공하였다.

[0187] ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): -1.87 (s, 4H), 1.26 (s 36H), 1.38(t, 18H, J= 3Hz), 1.44 (d, 36H, J= 3Hz), 1.54 (s, 36H), 7.61 (d, 2H, J= 9Hz), 7.63 (t, 2H, J= 1.5 Hz), 7.70 (t, 4H, J= 1.5Hz), 7.79 (d, 2H, J= 9Hz), 8.10-8.15 (m, 14H), 8.20 (d, 4H, J= 4.5 Hz), 8.30 (t, 4H, J= 4.5Hz), 8.35-8.38 (m, 4H), 8.45 (d, 2H, J= 9Hz), 8.58-8.60 (m, 6H), 8.70 (d, 4H, J =4.5Hz), 8.79 (t, 4H, J= 4.5Hz), 8.84 (d, 4H, J= 4.5Hz), 8.92 (d, 4H, J= 4.5Hz).

[0188] ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): 29.7, 31.7, 35.0, 105.0, 118.2, 118.9, 119.5, 120.9, 121.0, 122.5, 122.8, 124.2, 124.7, 125.3, 125.6, 126.3, 127.4, 127.7, 127.8, 128.0, 129.3, 129.6, 129.8, 130.9, 131.5, 131.8, 132.4, 132.6, 133.5, 134.0, 137.3, 140.9, 141.5, 148.4, 148.7, 150.6, 153.8, 154.8.

[0189] UV/VIS (CH₂Cl₂) λ, nm, (ε): 243 (118450), 264 (60690), 275 (76840), 323 (58970), 338 (66590), 417 (264100), 475 (234730), 523 (74990), 562 (68250), 597 (29200), 705 (2000).

[0190] (B). 디클로로메탄(100ml) 용액 중의 상기 포르피린 삼량체(20mg)에, 메탄올(5ml) 중의 아연(II) 아세테이트(100mg)를 첨가하고, 반응 혼합물은 실온에서 12시간 동안 유지하였다. 그 후, 용매를 진공에서 제거하고, 잔여물을 실리카 겔을 이용한 필터에 통과시켜 디클로로메탄을 사용하여 용출하였다. 최종 생성물을 디클로로메탄-메탄을 혼합물로부터 결정화하여 { μ₃-[10,10''-비스(1-피레닐)-5,5'5'',15,15',15''-헥사키스(3,5-디-tert-부틸페닐)-테트라사이클로-2,2':8'2''-터포르피리나토(6-)-κN²¹, κN²², κN²³, κN²⁴: κN^{21'}, κN^{22'}, κN^{23'}, κN^{24'}: κN^{21''}, κN^{22''}, κN^{23''}, κN^{24''}]} 3아연(II) 피렌 포르피린 삼량체를 생성하였다.

[0191] ¹H-NMR (CDCl₃, 400 MHz): 1.26 (s, 36H), 1.38 (t, 36H, J= 3Hz), 1.44 및 1.45 (s, 36H), 7.58 (d, 2H, J= 9Hz), 7.62 (t, 2H, J= 1.5Hz), 7.70 (t, 4H, J= 1.5Hz), 7.78 (d, 2H, J= 9Hz), 8.09-8.16 (m, 14H), 8.25 (d, 2H, J= 4.5Hz), 8.29 (d, 2H, J= 4.5 Hz), 8.31 (d, 4H, J= 4.5 Hz), 8.35-8.38 (m, 4H), 8.46 (d, 2H, J= 9Hz), 8.59 (d, 2H, J= 9Hz), 8.69 (d, 4H, J= 4.5 Hz), 8.78-8.81 (m, 4H), 8.81 (d, 4H, J= 4.5 Hz), 8.94 (d, 2H, J= 9Hz), 8.96 (d, 4H, J= 4.5Hz).

[0192] ¹³C-NMR (CDCl₃, 75 MHz): 28.7, 30.6, 33.9, 118.2, 118.8, 119.2, 119.8, 121.7, 122.4, 123.0, 123.2, 123.7, 124.2, 124.4, 125.2, 126.5, 126.7, 126.9, 128.4, 128.5, 128.6, 129.8, 130.4, 130.8, 131.0,

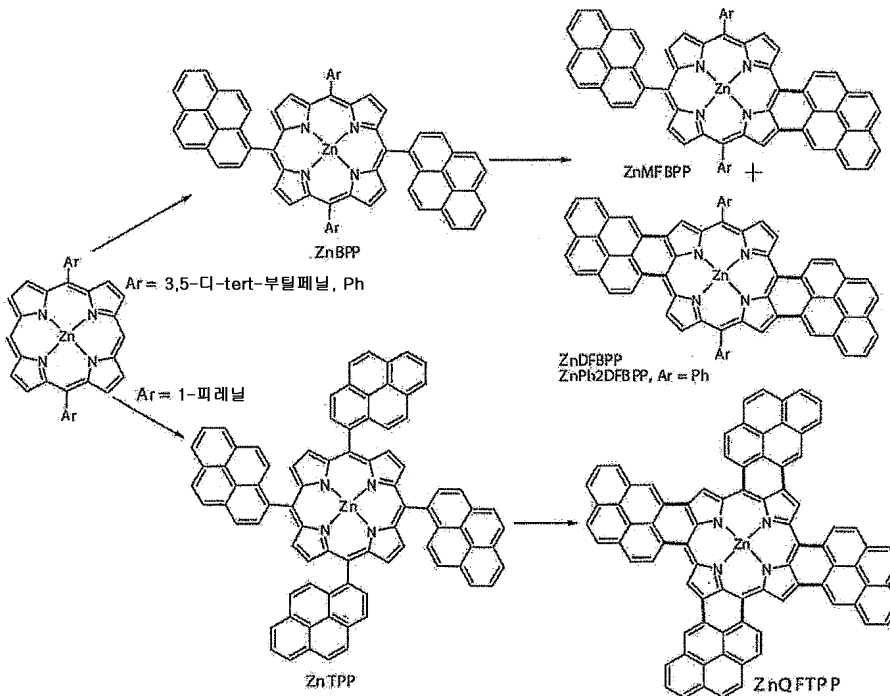
131.1, 131.3, 131.5, 132.5, 132.9, 136.9, 140.5, 147.4, 147.5, 149.3, 149.5, 149.89, 149.93, 153.8, 153.9.

[0193] 광전 변환(PV) 디바이스의 예: PV 전지는 용매로 세척되고 고 진공 챔버(기저압 $1-3 \times 10^{-6}$ Torr)에 부하하기 직전에 UV-오존으로 10분 동안 처리된 ITO-코팅된 유리 기판 상에 성장되었다. 하기 유기 물질은 시판원으로부터 구매하였고: C_{60} (MTR Limited), 2,9-디메틸-4,7-디페닐-1,10-페난트롤린(BCP)(Aldrich), 사용하기 전에 승화에 의해 정제하였다. 금속 캐소드 물질(Al)을 수득한 대로(Alfa Aesar) 사용하였다. 후속적으로, 상기 물질을 진공 열적 증발에 의해 하기 비율로 성장시켰다: C_{60} (2A/sec), BCP(2A/sec), Al(3-5A/sec). 캐소드를 직경 개구가 1mm인 새도우 마스크를 통해 증발시켰다. 용액 가공 도너에 대해, 상기 층을 최종 두께 100Å를 위해 40초 동안 2000rpm으로 스핀 코팅하였다. PV 전지의 전류-전압(I-V) 특성은 Keithley 2420 3A Source Meter를 이용한 모의 AM1.5G 태양 조명(Oriel Instruments) 하에 측정하였다. 도너 층 두께 및 첨가제의 양은 최고 전력 전환 효율을 위해 실험적으로 변경되었다.

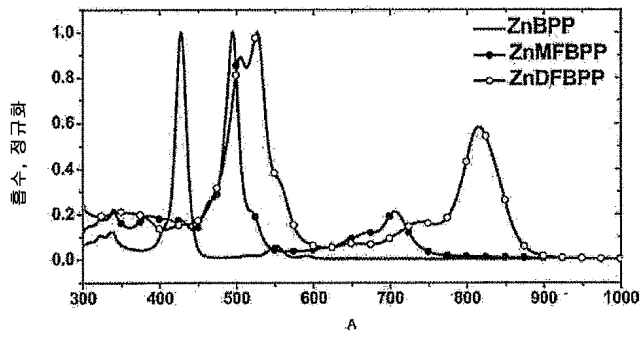
[0194] 상기 설명 및 실시예는 단지 본 발명을 설명하기 위해서 나타낸 것이고, 본 발명을 제한하도록 의도되는 것은 아니다. 본 발명의 개시된 양태 및 실시형태 각각은 개별적으로 고려될 수 있거나, 또는 본 발명의 다른 양태, 실시형태, 및 변형예와의 조합으로 고려될 수 있다. 또한, 구체화되지 않은 경우, 본 발명 개시내용의 방법의 단계들은 임의의 특정 수행 순서로 한정되지 않는다. 본 발명의 사상 및 실체를 포함하는 개시된 실시형태의 변경에는 당해 기술 분야의 당업자에게 일어날 수 있고, 그러한 변경에는 본 발명의 범위 내에 속한다.

도면

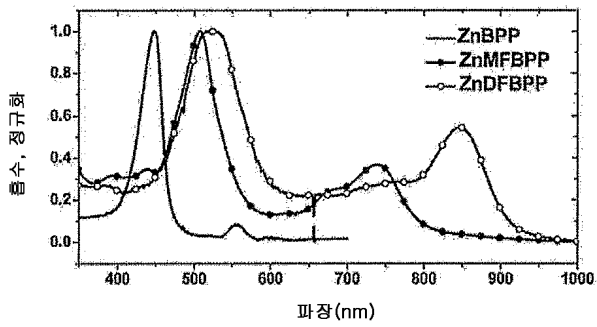
도면1



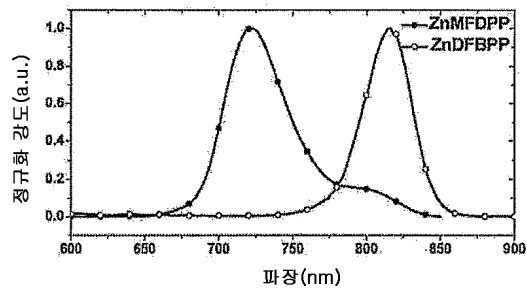
도면2



도면3

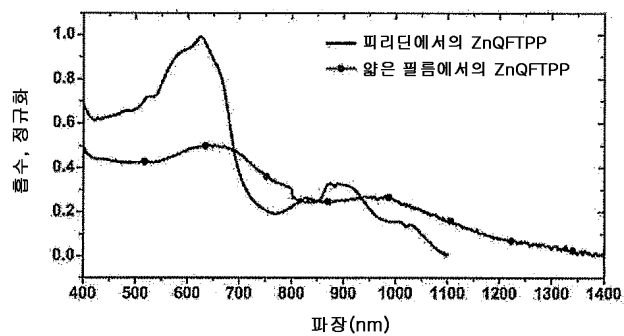


도면4



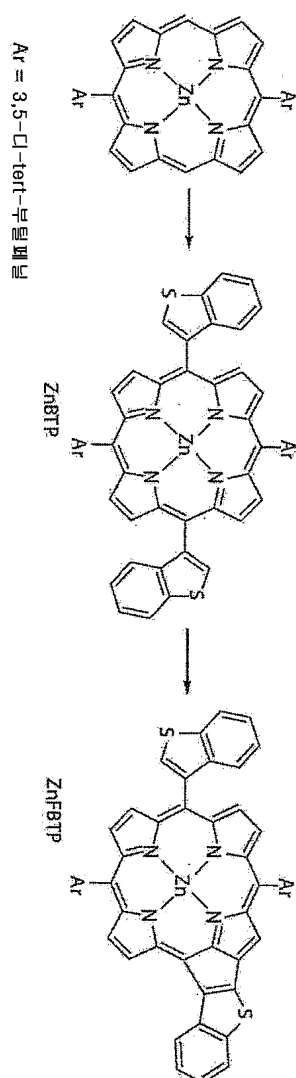
디클로로메탄에서의 실온 발광 스펙트럼

도면5

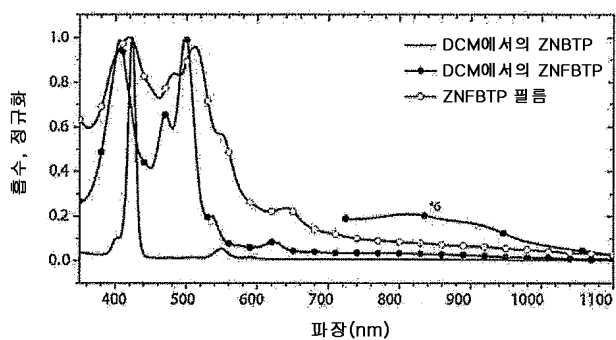


피리딘 용액 및 얇은 필름에서의 ZnQFTPP의 흡수 스펙트럼

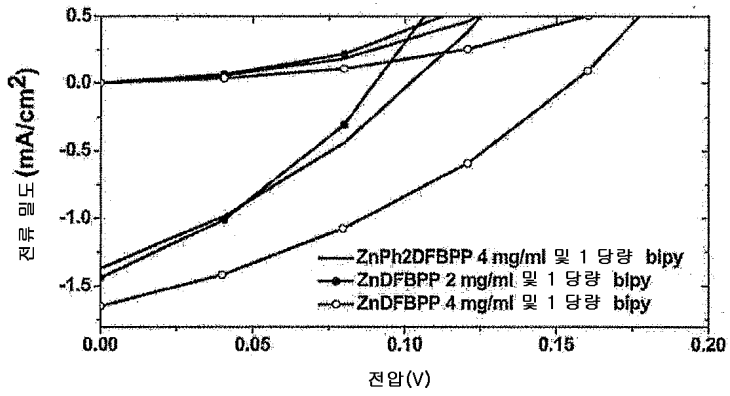
도면6



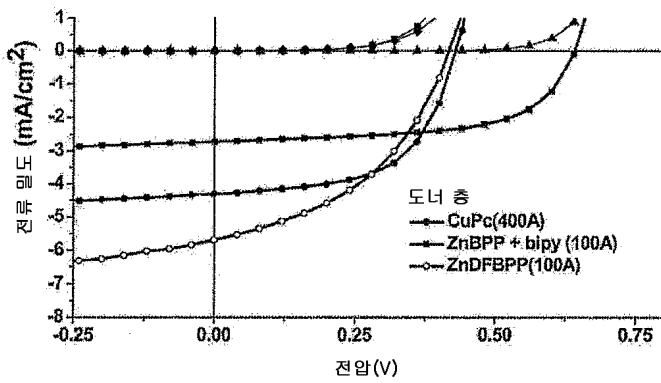
도면7



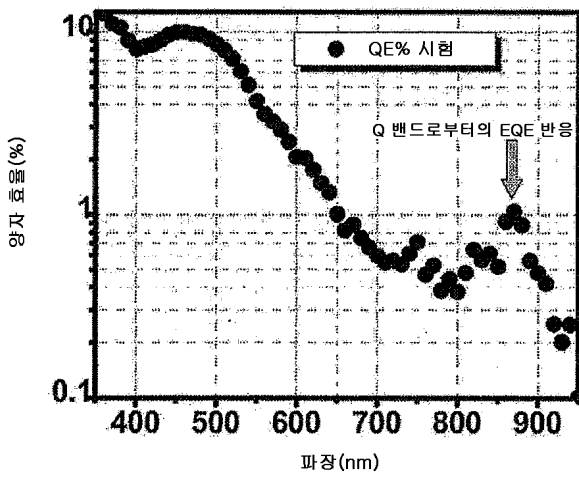
도면8



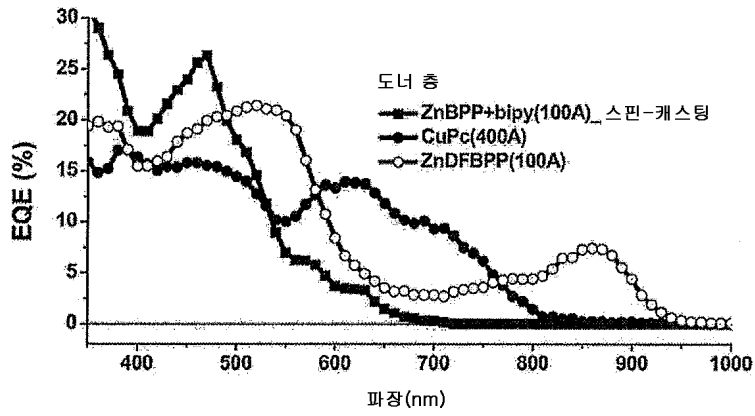
도면8a



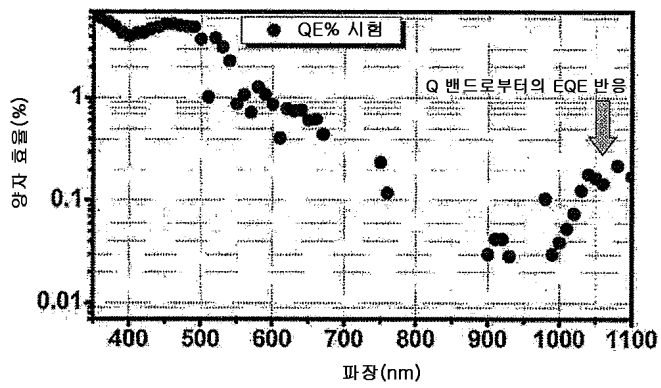
도면9



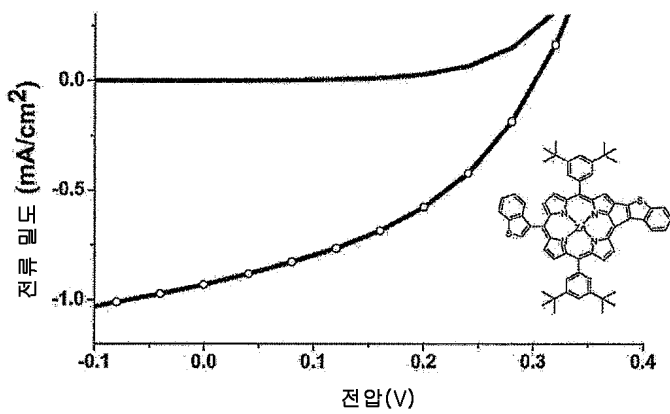
도면9a



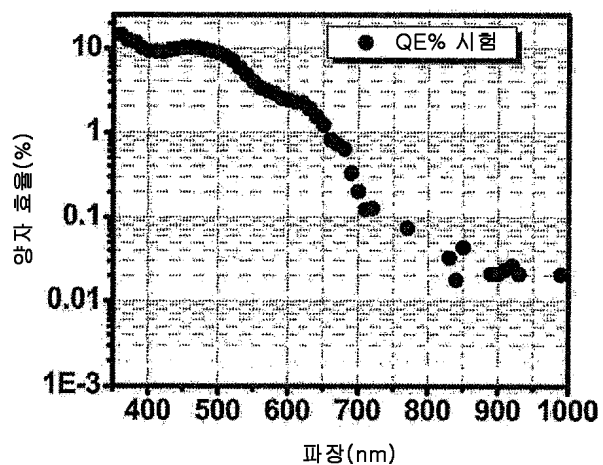
도면10



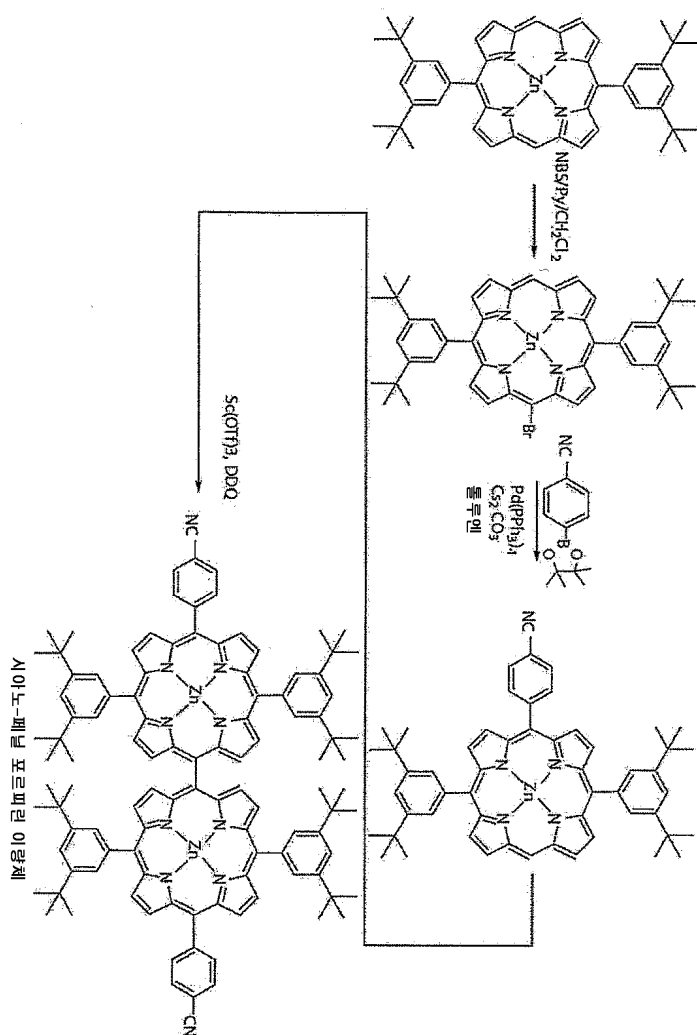
도면11



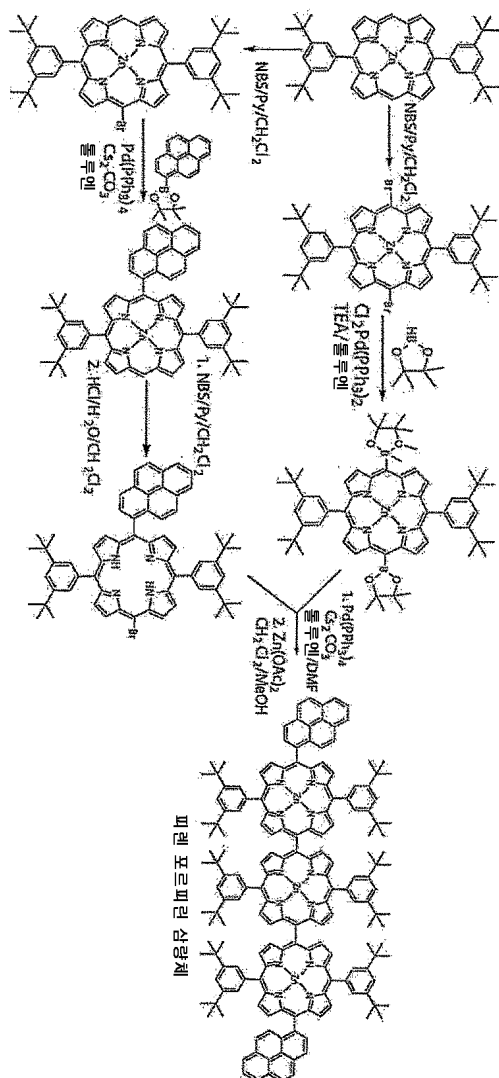
도면12



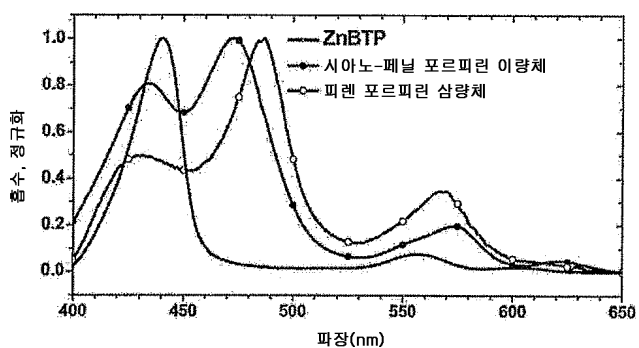
도면13



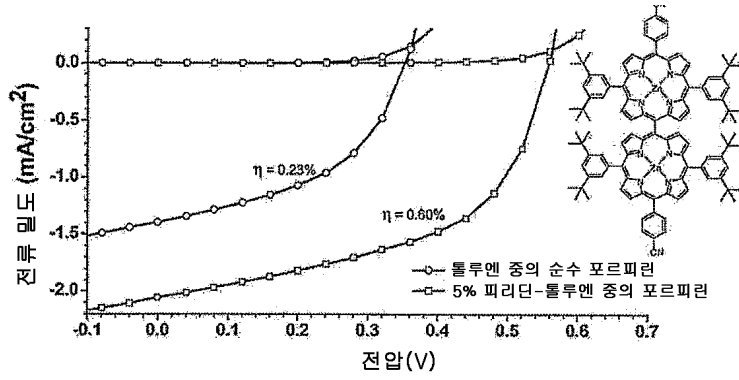
도면14



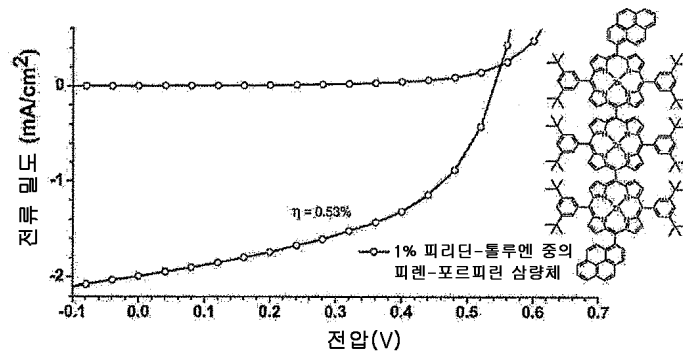
도면15



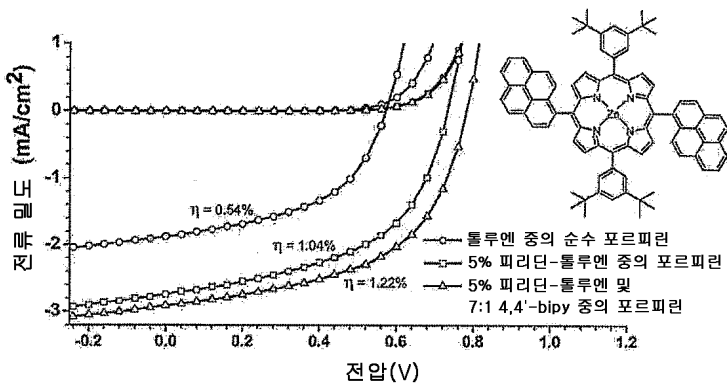
도면16



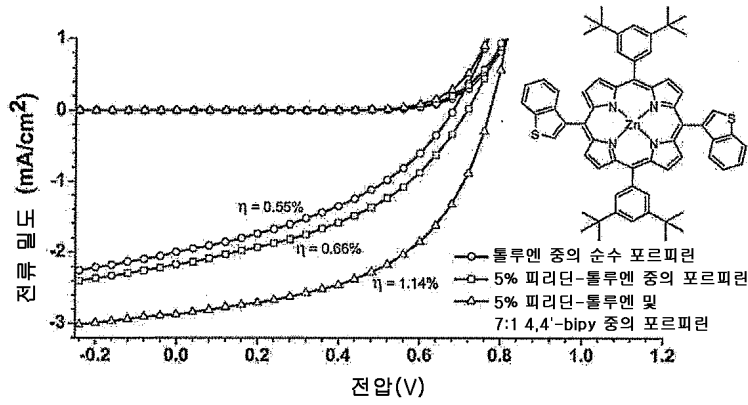
도면17



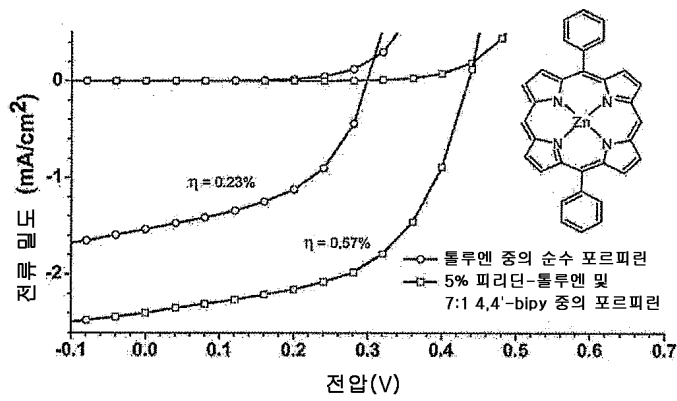
도면18



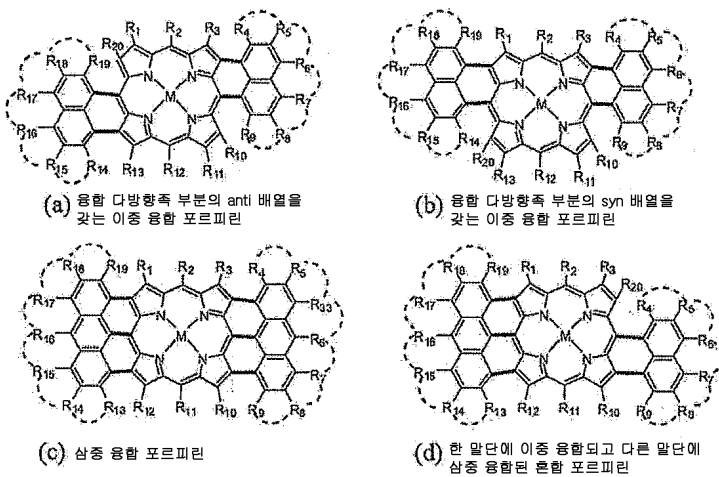
도면19



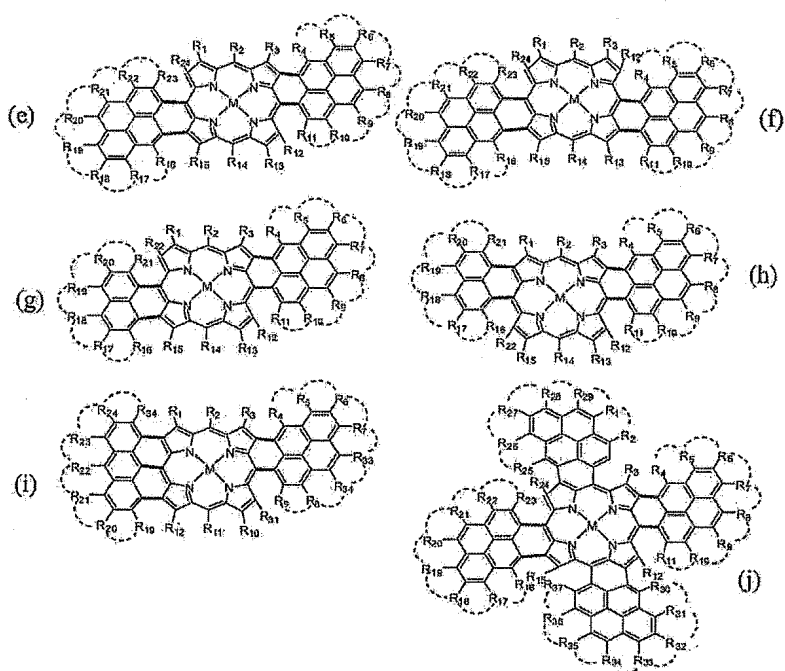
도면20



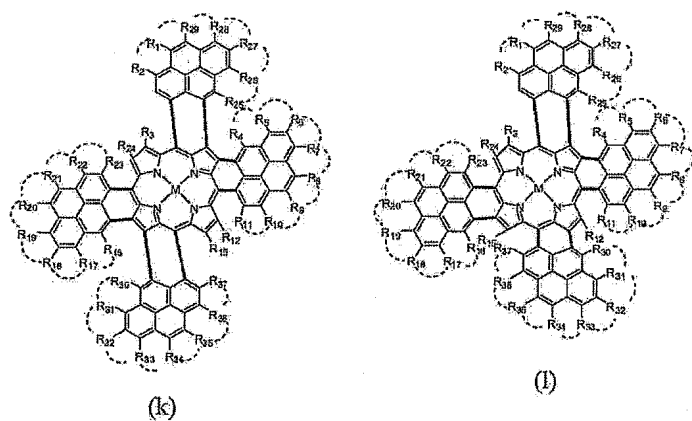
도면21a



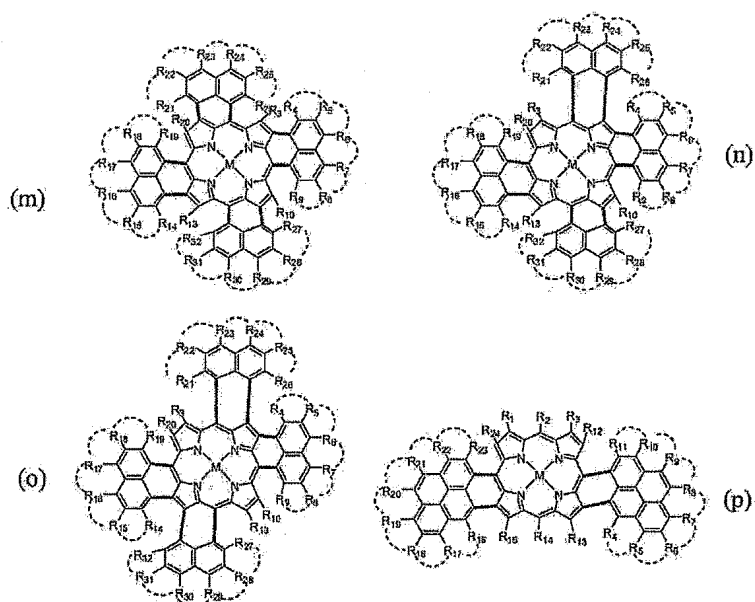
도면21c



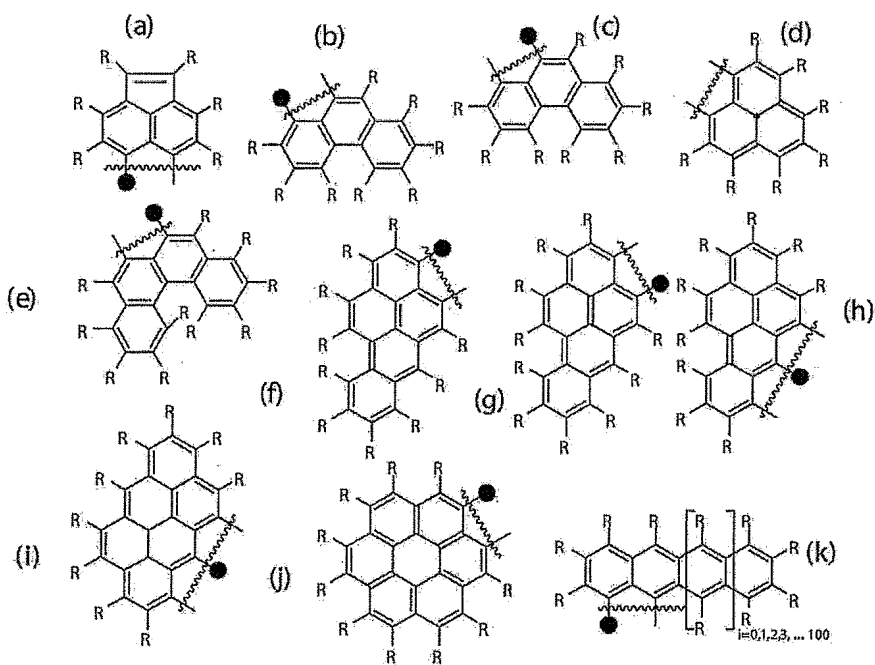
도면21d



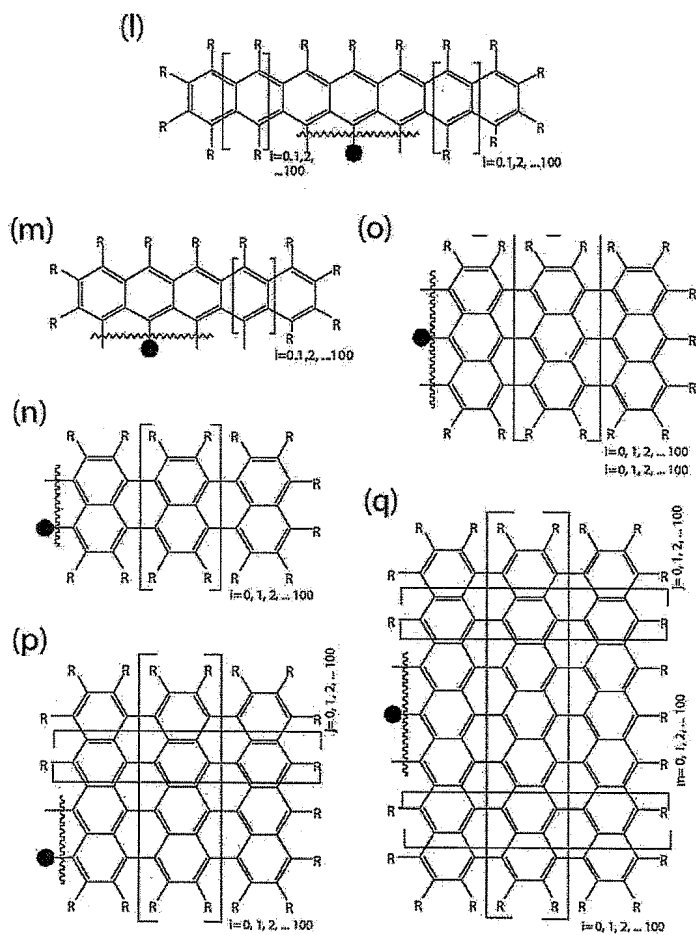
도면21b



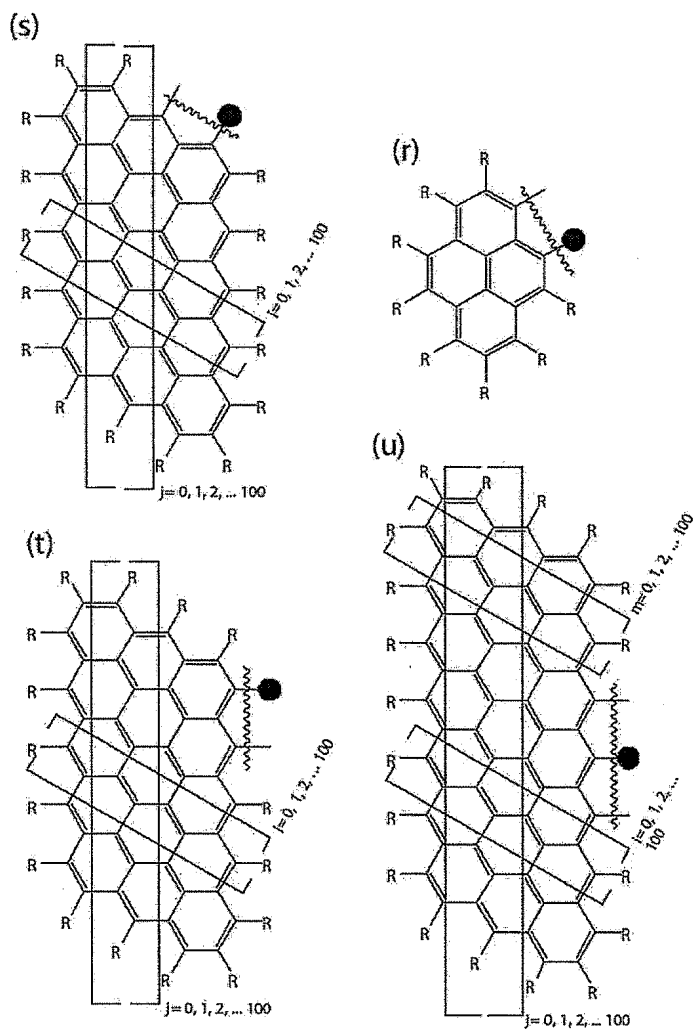
도면22a



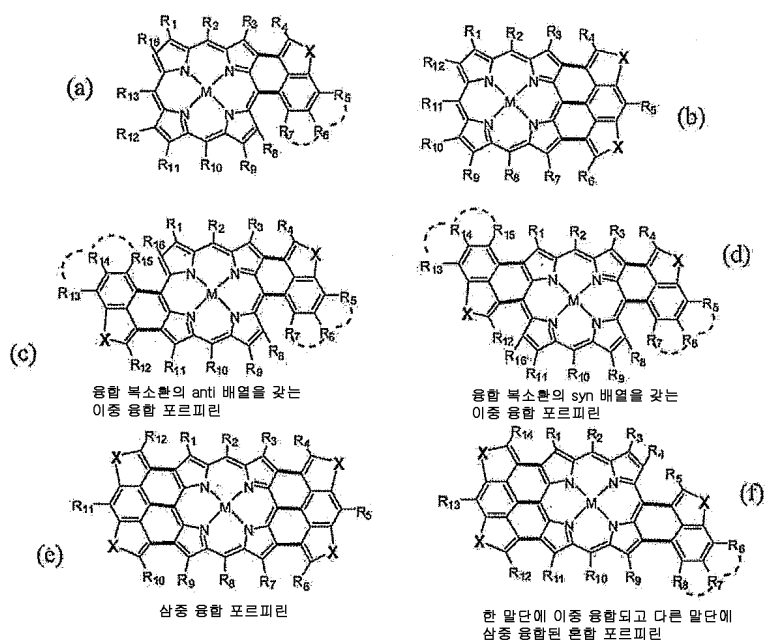
도면22b



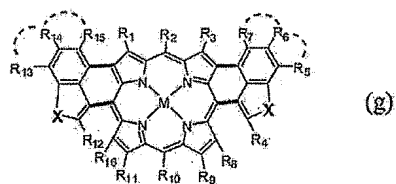
도면22c



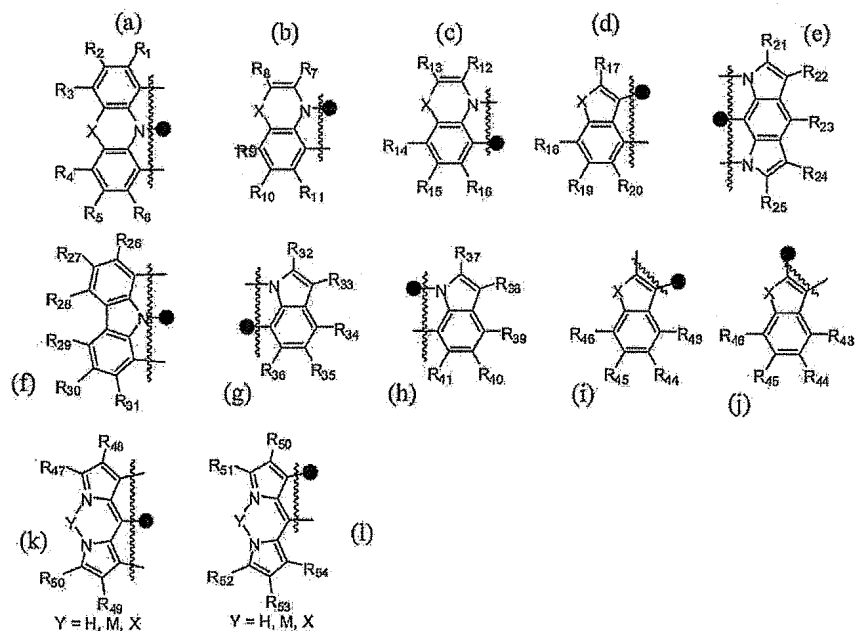
도면23a



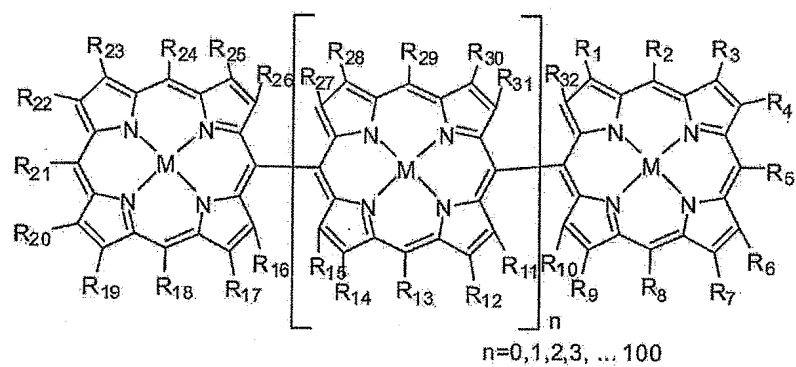
도면23b



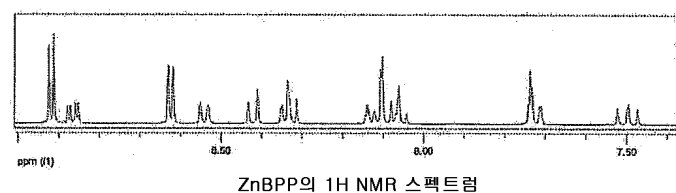
도면24



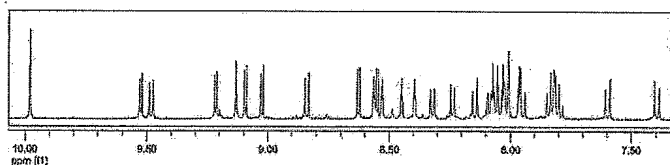
도면25



도면26a

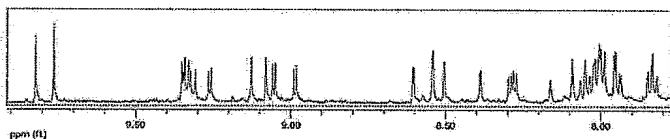


도면26b



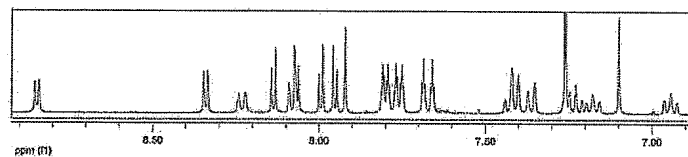
ZnMFBPP의 1H NMR 스펙트럼

도면26c



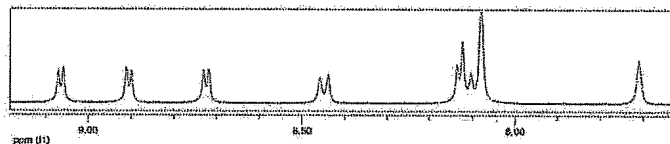
ZnDFBPP의 1H NMR 스펙트럼

도면26d



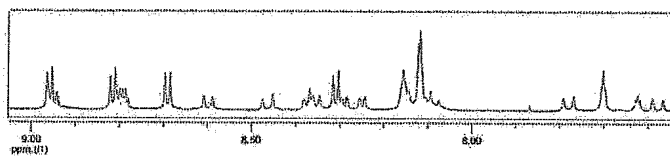
ZnFBTP의 1H NMR 스펙트럼

도면26e



시아노-페닐 포르피린 이량체의 1H NMR 스펙트럼

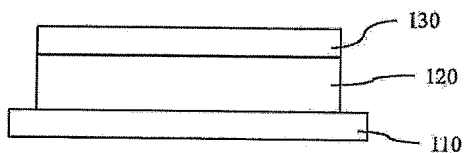
도면26f



피렌 포르피린 삼량체의 1H NMR 스펙트럼

도면27

100



도면28

