

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 (43) 공개일자	10-2011-0066386 2011년06월17일
(51)	Int. Cl.	(71)	출원인
	C07D 409/14 (2006.01) C07D 407/14 (2006.01)		고려대학교 산학협력단
	C07D 311/16 (2006.01) C09B 67/00 (2006.01)		서울 성북구 안암동5가 1
(21)	출원번호 10-2009-0123013	(72)	발명자
(22)	출원일자 2009년12월11일		김환규
	심사청구일자 2009년12월11일		대전광역시 중구 태평2동 삼부아파트 403-64
			서강득
			대전광역시 대덕구 송촌동 서오아파트 104동 706호
			(뒷면에 계속)
		(74)	대리인
			박창희, 김종관, 권오식

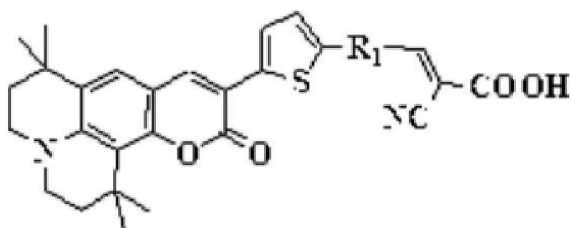
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 쿠마린 유도체 및 이를 포함하는 고효율 염료감응 태양전지용 염료

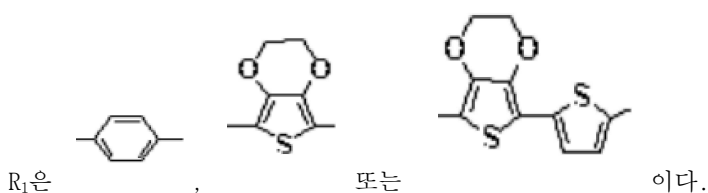
(57) 요약

본 발명은 신규한 쿠마린 유도체 및 이를 포함하는 고효율 염료감응 태양전지용 염료에 관한 것으로, 하기 화학식 1로 나타내어지는 쿠마린 유도체는 우수한 광변환 효율을 가질 뿐만 아니라 장파장 영역까지 빛을 흡수하여 이러한 쿠마린 유도체를 함유하는 염료를 사용함으로써 고효율의 염료감응 태양전지 소자를 제조할 수 있다.

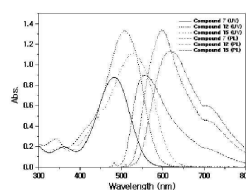
화학식 1



상기 식에서,



대표도 - 도1



(72) 발명자

주명중

충청북도 청주시 상당구 서운동 3-56 아트빌 103

송해민

충청남도 연기군 조치원읍 명리 72-4

류정호

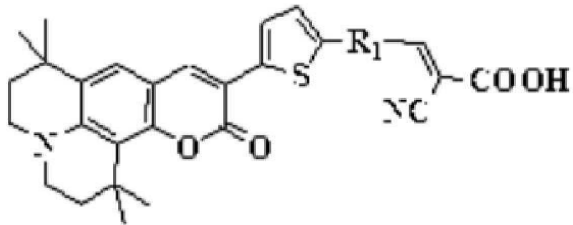
충청남도 서산시 고북면 기포리 1구 330-1

특허청구의 범위

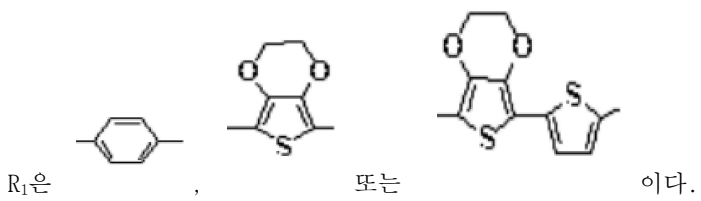
청구항 1

하기 화학식 1로 나타내어지는 쿠마린 유도체:

화학식 1



상기 식에서,

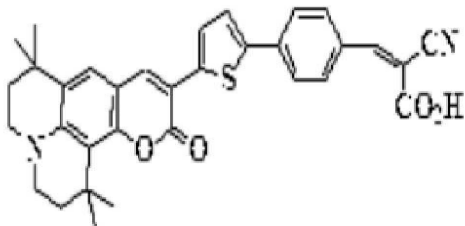


청구항 2

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 2로 나타내어지는 쿠마린 유도체:

화학식 2

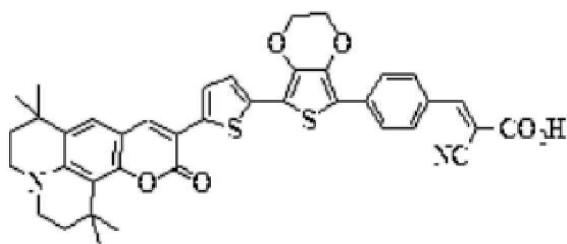


청구항 3

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 3으로 나타내어지는 쿠마린 유도체:

화학식 3

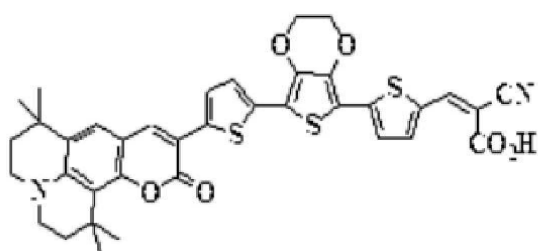


청구항 4

제 1 항에 있어서,

하기 화학식 4로 나타내어지는 쿠마린 유도체:

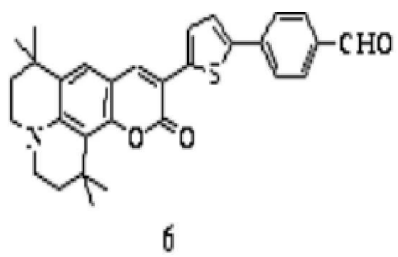
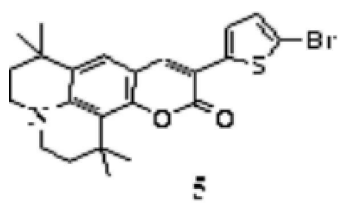
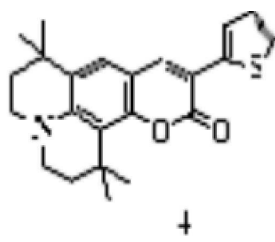
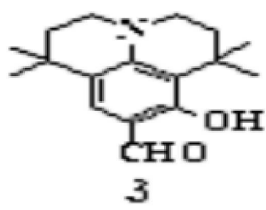
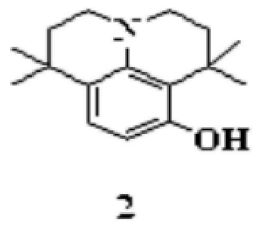
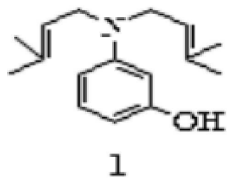
화학식 4



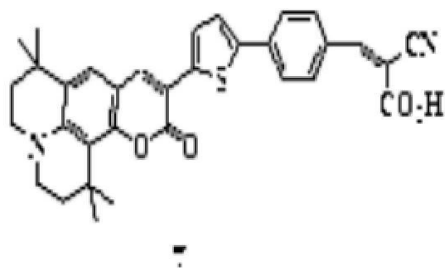
청구항 5

하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 2의 쿠마린 유도체의 제조방법:

- (1) 아미노페놀과 클로로메틸 부텐을 반응시켜 N,N-비스(3-메틸-2-부텐-1-일)]아미노페놀(화합물 1)을 수득하는 단계;
- (2) 상기 단계 1에서 수득된 화합물 1을 메탄설포닉산 70ml에 녹여 95 ℃에서 2 시간동안 환류시켜 8-하이드록시-1,1,7,7-테트라메틸주롤리딘(화합물 2)을 수득하는 단계;
- (3) 포스포로스 옥시클로라이드를 질소하에서 무수 N,N-디메틸포름아미드에 적가하고 상기 단계 2에서 수득된 화합물 2과 반응시켜 9-포밀-8-하이드록시-1,1,7,7-테트라메틸주롤리딘(화합물 3)을 수득하는 단계;
- (4) 상기 단계 3에서 수득된 화합물 3을 티오펜-2-일-아세토나이트릴과 반응시켜 1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원(화합물 4)을 수득하는 단계;
- (5) 상기 단계 4에서 수득된 화합물 4를 N,N-디메틸포름아미드에 녹인 후 N-브로모석신이미드를 반응시켜 9-(5-브로모티오펜-2-일)-1,1,6,6-테트라메틸-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원(화합물 5)을 수득하는 단계;
- (6) 상기 단계 5에서 수득된 화합물 5를 4-포밀 페닐 보로닉산 및 Pd(PPh₃)₄를 반응시켜 하기 일반식 6의 5'-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-9-일)-2-티오펜-5-벤즈알데하이드(화합물 6)를 수득하는 단계; 및
- (7) 상기 단계 6에서 수득된 화합물 6을 시아노아세트 산과 반응시켜 화학식 2의 2-시아노-3-[5'-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-9-일)-티오펜-5-페닐-4-일]-아크릴릭 산(화합물 7)을 수득하는 단계;



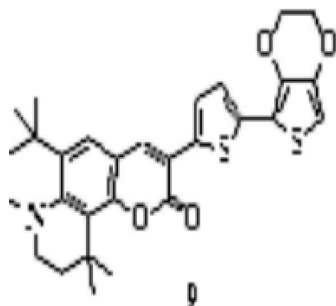
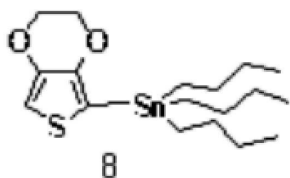
화학식 2

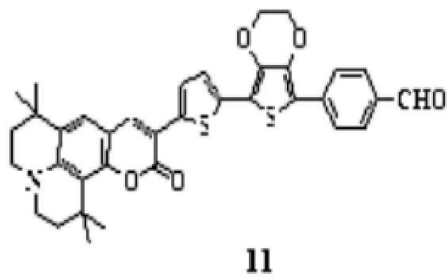
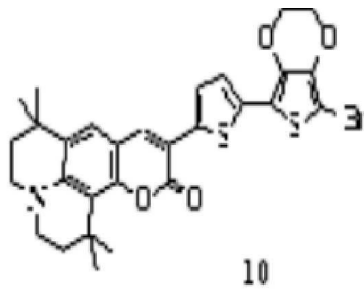


청구항 6

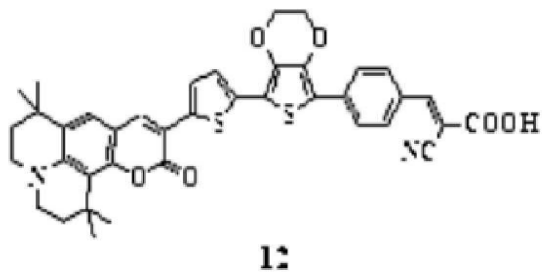
하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 3의 쿠마린 유도체의 제조방법:

- (1) 3,4-에틸렌다이옥시티오펜을 트리부틸틴 클로라이드와 반응시켜 2-트리-부틸스테닐-3,4-에틸렌다이옥시티오펜(화합물 8)을 수득하는 단계;
- (2) 상기 단계 1에서 수득된 화합물 8을 9-(5-브로모티오펜-2-일)-1,1,6,6-테트라메틸-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원(화합물 5)과 반응시켜 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일)-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜(화합물 9)을 수득하는 단계;
- (3) 상기 단계 2에서 수득된 화합물 9를 N-브로모석신이미드를 포함한 N,N-디메틸포름아미드와 반응시켜 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일)-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-5-브로모-3,4-에틸렌다이옥시티오펜(화합물 10)을 수득하는 단계;
- (4) 상기 단계 3에서 수득된 화합물 10, 4-포밀 페닐 보로닉 산 및 Pd(PPh₃)₄을 반응시켜 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일)-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜벤즈알데하이드(화합물 11)를 수득하는 단계; 및
- (5) 상기 단계 4에서 수득된 화합물 11을 시아노 아세트산 및 피페리딘과 반응시켜 화학식 3의 2-시아노-3-[1-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일)-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜]벤젠-2-일]아크릴릭 산(화합물 12)을 수득하는 단계;





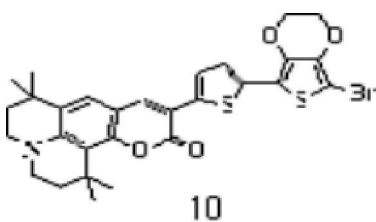
화학식 3



청구항 7

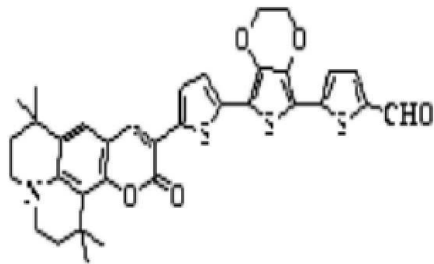
하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 4 쿠마린 유도체의 제조방법:

- (1) 5-다이옥소라닐티오펜이 포함된 무수 하이드로푸란과 트리부틸틴 클로라이드를 반응시켜 2-트리부틸스테닐-5-다이옥소라닐티오펜(화합물 13)을 수득하는 단계;
- (2) 화합물 10, 상기 단계 1에서 수득된 화합물 13 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 을 반응시켜 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜-2-일-티오펜알데하이드(화합물 14)를 수득하는 단계; 및
- (3) 상기 단계 2에서 수득된 화합물 14, 시아노 아세트산 및 피페리딘 0.05 ml을 아세트 나이트릴에 녹여 120 °C에서 6시간동안 환류 및 교반시켜 화학식 4의 2-시아노-3-[1-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜-2-일] 아크릴릭 산(화합물 15)을 수득하는 단계;



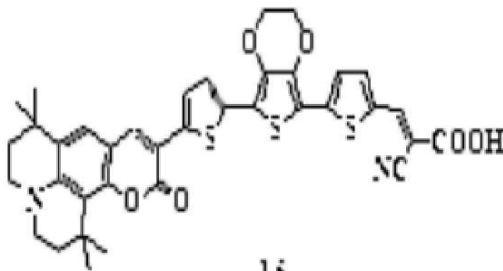


13



14

화학식 4



15

청구항 8

제 1 항의 쿠마린 유도체를 포함하는 염료감응 태양전지용 염료.

청구항 9

제 8 항의 염료를 사용하는 태양전지 소자.

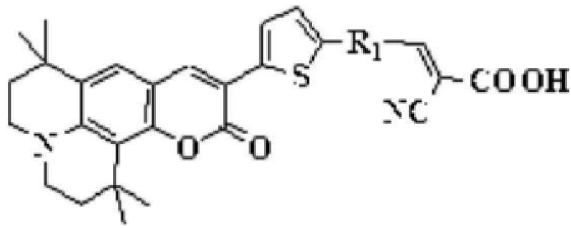
명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 신규한 쿠마린 유도체 및 이를 포함하는 고효율 염료감응 태양전지용 염료에 관한 것으로, 보다 구체적으로는 하기 화학식 1로 표시되는 우수한 광변환 효율을 가질 뿐만 아니라 장파장 영역의 빛을 흡수하는 쿠마린 유도체, 이의 제조방법, 이를 포함하는 장기 안정성과 에너지 변환 효율이 향상된 새로운 태양전지용 염료 및 이를 사용하는 태양전지 소자에 관한 것이다.

[0002] 화학식 1

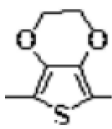
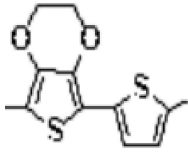


[0003]

[0004]

상기 식에서,

[0005]

R₁은 , , 또는  이다.

배정 기술

[0006]

최근 지구온난화의 주범으로 지목되는 이산화탄소의 배출량을 감소시키고 직면하는 에너지 문제를 해결하기 위하여 기존의 화석 연료를 대체할 수 있는 다양한 연구가 진행되어 오고 있다. 풍력, 원자력, 태양광 등의 자연 에너지를 활용하기 위한 광범위한 연구가 멀지 않은 장래에 고갈될 석유 자원을 대체하기 위한 연구로 진행되어 오고 있으며, 이중 태양에너지를 이용한 태양 전지는 가장 환경친화적이며, 다른 에너지원과는 달리 우리가 적절한 활용방법만 개발하면 자원이 무한하다. 셀레늄(Se)을 이용한 태양전지가 1983년 개발된 이후로 최근에는 실리콘 태양 전지가 각광을 받고 있으나, 제작 비용 측면에서 상당히 고가이기 때문에 실용화에는 한계가 있고, 전지효율이 아직은 상당히 부족하다.

[0007]

유기전기발광디스플레이(OLED)의 구동 메커니즘에서 사용했던 전기에너지 대신 염료 감응 태양 전지는 가시광선의 빛에너지를 흡수하여 전자-홀 쌍(electron-hole pair)을 생성하는 메커니즘이며, 감광성 염료 분자 및 생성된 전자를 전달하는 전이 금속 산화물을 주된 구성 재료로 하는 광 전기화학적 태양 전지이다. 스위스 연방공대(로잔)(EPFL)의 마이클 그라첼(Michael Graetzel)의 연구팀이 1991년 개발한 나노입자 산화티타늄을 이용한 염료 감응 태양 전지가 종래의 염료감응 태양 전지 중에서 대표적인 연구사례이다. 이들이 개발한 루테튬계 착화합물을 염료로서 사용한 염료감응 태양 전지는 투명한 전극으로 인해 건물 외벽 유리창이나 유리 온실 등에 응용이 가능하다는 이점이 있고 기존의 실리콘 태양 전지에 비해 제조 단가가 저렴하며 10%를 상회하는 에너지 변환 효율을 나타냄으로써 학계의 주목을 받았으나, 광전변환 효율이 낮고 착화합물계 염료의 가장 큰 문제점인 안정성이 떨어지는 단점이 있을 뿐만 아니라 제조단가가 고가라는 한계점으로 인해 아직 상용화되지 못하고 있는 실정이다. 이에 당 분야에서는 제조단가가 훨씬 저렴하면서도 광전변환 효율이 우수한 유기 염료로서 대체하려는 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

[0008]

이에 본 발명자들은 상기한 문제점을 극복할 수 있는 새로운 염료감응 태양전지용 유기 화합물 염료를 개발하기 위해 계속 연구를 진행하던 중 좁은 띠 간격을 갖는 치환기가 도입된 쿠마린 유도체가 우수한 광변환 효율을 가질 뿐만 아니라 장파장 영역까지 빛을 흡수하여 이를 포함하는 염료를 사용함으로써 고효율의 염료감응 태양전지 소자를 제조할 수 있음을 발견하여 본 발명을 완성하였다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0009]

본 발명의 목적은 우수한 광변환 효율을 가질 뿐만 아니라 장파장 영역의 빛을 흡수하는 신규한 쿠마린 유도체를 제공하기 위한 것이다.

[0010] 본 발명의 다른 목적은 상기 쿠마린 유도체의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

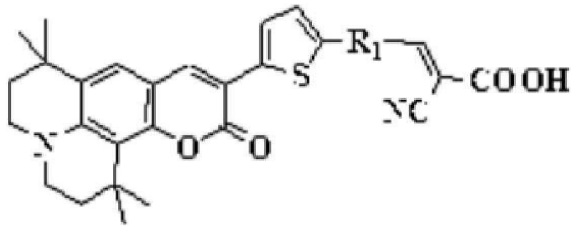
[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 쿠마린 유도체를 포함하는 장기 안정성과 에너지 변환 효율이 향상된 새로운 태양전지용 염료를 제공하기 위한 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 염료를 사용하는 태양전지 소자를 제공하기 위한 것이다.

과제 해결수단

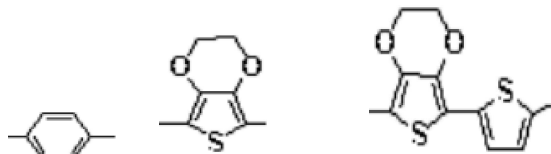
[0013] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 하기 화학식 1로 나타내어지는 쿠마린 유도체를 제공한다:

[0014] 화학식 1



[0015]

[0016] 상기 식에서,



[0017] R₁은 , 또는 이다.

[0018] 상기 다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 2의 쿠마린 유도체의 제조방법을 제공한다:

[0019] (1) 아미노페놀과 클로로메틸 부텐을 반응시켜 N,N-비스(3-메틸-2-부텐-1-일)]아미노페놀(화합물 1)을 수득하는 단계;

[0020] (2) 상기 단계 1에서 수득된 화합물 1을 메탄설포닉산 70ml에 녹여 95 ℃에서 2 시간동안 환류시켜 8-하이드록시-1,1,7,7-테트라메틸주롤리딘(화합물 2)을 수득하는 단계;

[0021] (3) 포스포로스 옥시클로라이드를 질소하에서 무수 N,N-디메틸포름아미드에 적가하고 상기 단계 2에서 수득된 화합물 2과 반응시켜 9-포밀-8-하이드록시-1,1,7,7-테트라메틸주롤리딘(화합물 3)을 수득하는 단계;

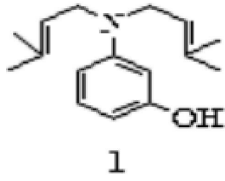
[0022] (4) 상기 단계 3에서 수득된 화합물 3을 티오펜-2-일-아세트나이트릴과 반응시켜 1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원(화합물 4)을 수득하는 단계;

[0023] (5) 상기 단계 4에서 수득된 화합물 4를 N,N-디메틸포름아미드에 녹인 후 N-브로모석신이미드를 반응시켜 9-(5-브로모티오펜-2-일)-1,1,6,6-테트라메틸-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원(화합물 5)을 수득하는 단계;

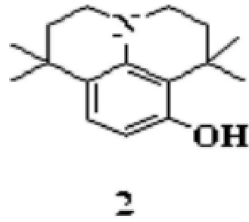
[0024] (6) 상기 단계 5에서 수득된 화합물 5를 4-포밀 페닐 보로닉산 및 Pd(PPh₃)₄를 반응시켜 하기 일반식 6의 5'-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-9-일)-2-티오펜-5-벤즈알데하이드(화합물 6)를 수득하는 단계; 및

[0025] (7) 상기 단계 6에서 수득된 화합물 6을 시아노아세트 산과 반응시켜 화학식 2의 2-시아노-3-[5'-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-9-일)-티오펜-5-페닐

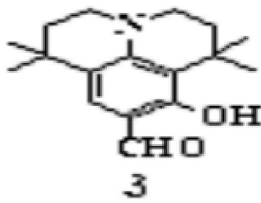
-4-일]-아크릴릭 산(화합물 7)을 수득하는 단계:



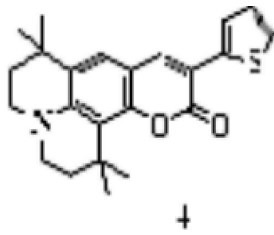
[0026]



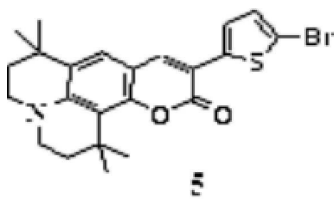
[0027]



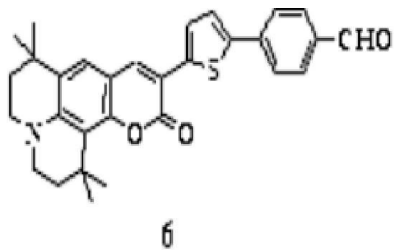
[0028]



[0029]

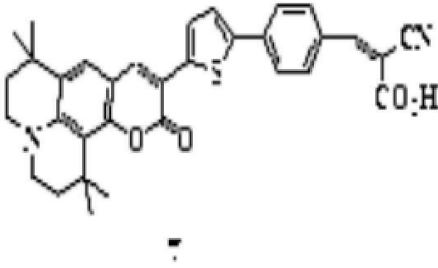


[0030]



[0031]

[0032] 화학식 2



[0033]

[0034]

본 발명에서는 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 3의 쿠마린 유도체의 제조방법을 제공한다:

[0035]

(1) 3,4-에틸렌다이옥시티오펜을 트리부틸틴 클로라이드와 반응시켜 2-트리-부틸스테닐-3,4-에틸렌다이옥시티오펜(화합물 8)을 수득하는 단계;

[0036]

(2) 상기 단계 1에서 수득된 화합물 8을 9-(5-브로모티오펜-2-일)-1,1,6,6-테트라메틸-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원(화합물 5)과 반응시켜 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일)-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜(화합물 9)을 수득하는 단계;

[0037]

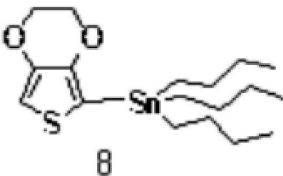
(3) 상기 단계 2에서 수득된 화합물 9를 N-브로모석신이미드를 포함한 N,N-디메틸포름아미드와 반응시켜 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일)-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-5-브로모-3,4-에틸렌다이옥시티오펜(화합물 10)을 수득하는 단계;

[0038]

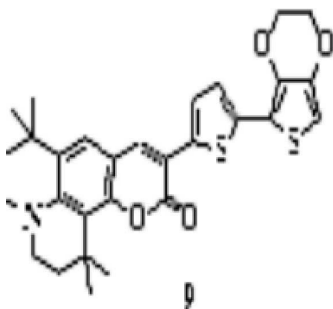
(4) 상기 단계 3에서 수득된 화합물 10, 4-포밀 페닐 보로닉 산 및 Pd(PPh₃)₄을 반응시켜 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일)-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜벤즈알데하이드(화합물 11)를 수득하는 단계; 및

[0039]

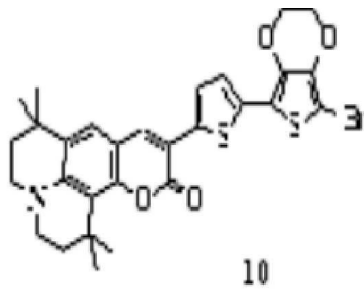
(5) 상기 단계 4에서 수득된 화합물 11을 시아노 아세트산 및 피페리딘과 반응시켜 화학식 3의 2-시아노-3-[1-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일)-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜]벤젠-2-일]아크릴릭 산(화합물 12)을 수득하는 단계;



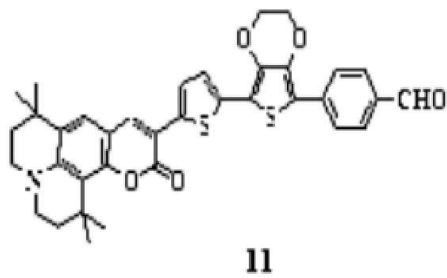
[0040]



[0041]

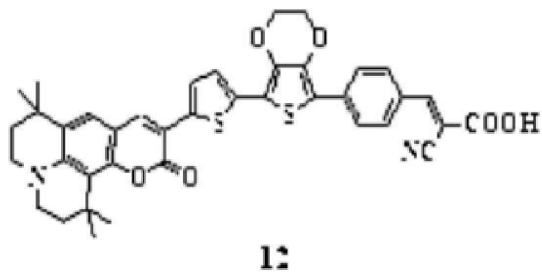


[0042]



[0043]

[0044] 화학식 3



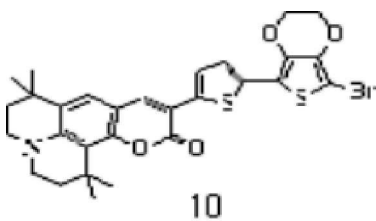
[0045]

[0046] 본 발명에서는 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 화학식 4 쿠마린 유도체의 제조방법을 제공한다:

[0047] (1) 5-다이옥소라닐티오펜이 포함된 무수 하이드로푸란과 트리부틸틴 클로라이드를 반응시켜 2-트리부틸스테닐-5-다이옥소라닐티오펜(화합물 13)을 수득하는 단계;

[0048] (2) 화합물 10, 상기 단계 1에서 수득된 화합물 13 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 을 반응시켜 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜 티오펜알데하이드(화합물 14)를 수득하는 단계; 및

[0049] (3) 상기 단계 2에서 수득된 화합물 14, 시아노 아세트 산 및 피페리딘 0.05 ml을 아세트 나이트릴에 녹여 120 °C에서 6시간동안 환류 및 교반시켜 화학식 4의 2-시아노-3-[1-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜) 티오펜-2-일] 아크릴릭 산(화합물 15)을 수득하는 단계;

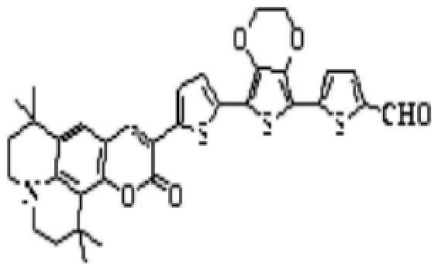


[0050]



13

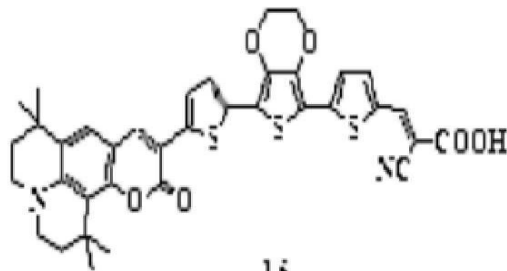
[0051]



14

[0052]

[0053] 화학식 4



15

[0054]

[0055] 상기 또다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 상기 쿠마린 유도체를 포함하는 태양전지용 염료를 제공한다:

[0056] 상기 또다른 목적을 달성하기 위하여, 본 발명에서는 상기 염료를 사용하는 태양전지 소자를 제공한다.

효 과

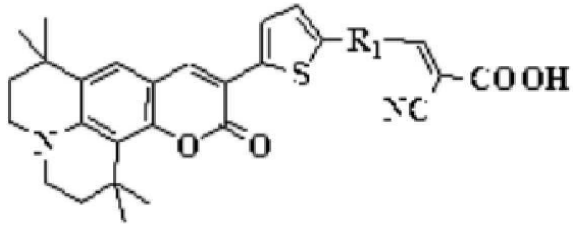
[0057] 본 발명의 화학식 1로 나타내어지는 쿠마린 유도체는 우수한 광변환 효율을 가질 뿐만 아니라 장파장 영역까지 빛을 흡수하여 이러한 쿠마린 유도체를 함유하는 염료를 사용함으로써 고효율의 염료감응 태양전지 소자를 제조할 수 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0058] 본 발명에서 사용되는 기술 용어 및 과학 용어에 있어서 다른 정의가 없다면, 이 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 통상적으로 이해하고 있는 의미를 갖는 것으로 해석될 수 있다.

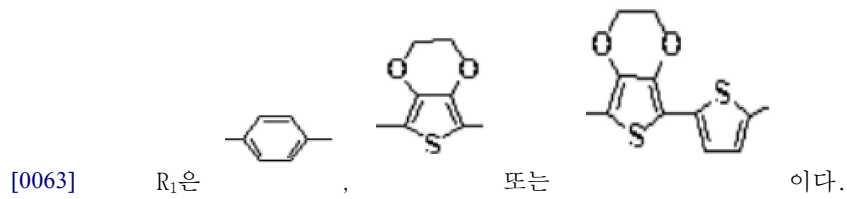
[0059] 본 발명에서는 하기 화학식 1로 나타내어지는 쿠마린 유도체를 제공하며, 이는 우수한 광변환 효율을 가질 뿐만 아니라 장파장 영역의 빛을 흡수할 수 있다.

[0060] 화학식 1



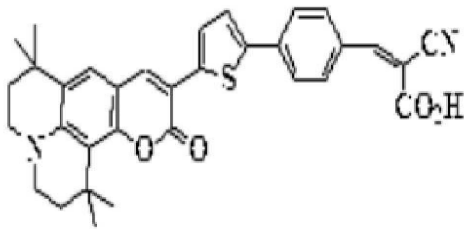
[0061]

[0062] 상기 식에서,



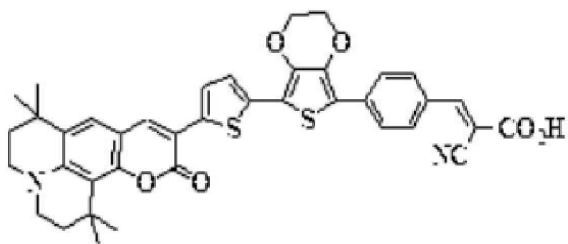
[0064] 본 발명에 따른 쿠마린 유도체의 구체적인 구조식은 하기 화학식 2 내지 4와 같다:

화학식 2



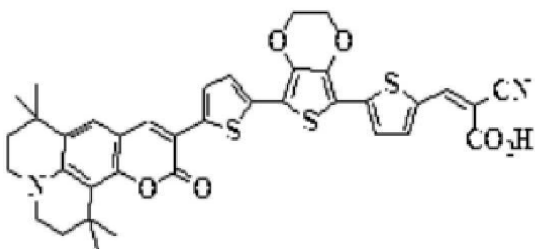
[0065]

화학식 3



[0066]

화학식 4

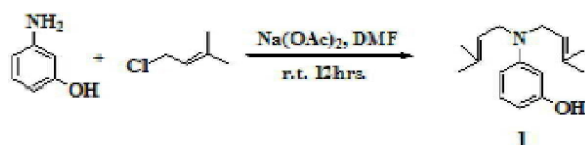


[0067]

[0068] 본 발명의 화학식 2의 쿠마린 유도체는 하기 단계를 포함하는 방법에 의해 제조될 수 있다:

[0069] (1) 하기 반응식 1에 나타난 바와 같이 아미노페놀과 클로로메틸 부텐을 반응시켜 N,N-비스(3-메틸-2-부텐-1-일)]아미노페놀(화합물 1)을 수득하는 단계;

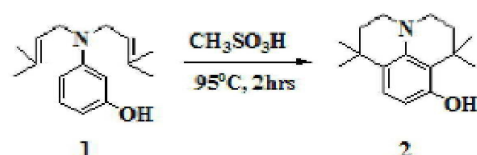
반응식 1



[0070]

[0071] (2) 하기 반응식 2에 나타난 바와 같이 상기 단계 1에서 수득된 화합물 1을 메탄설폰산 70ml에 녹여 95 °C에서 2 시간동안 환류시켜 8-하이드록시-1,1,7,7-테트라메틸주롤리딘(화합물 2)을 수득하는 단계;

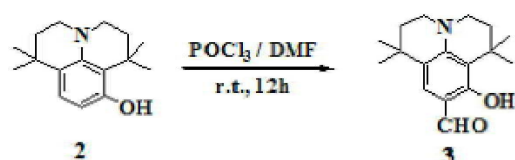
반응식 2



[0072]

[0073] (3) 하기 반응식 3에 나타난 바와 같이 포스포로스 옥시클로라이드를 질소하에서 무수 N,N-디메틸포름아미드에 적가하고 상기 단계 2에서 수득된 화합물 2과 반응시켜 9-포름-8-하이드록시-1,1,7,7-테트라메틸주롤리딘(화합물 3)을 수득하는 단계;

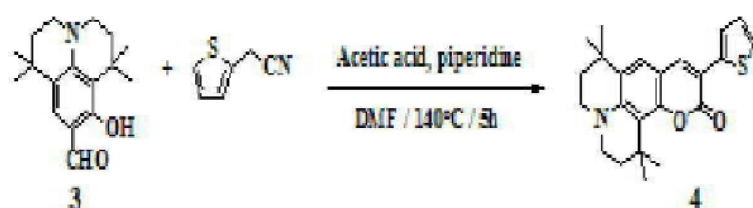
반응식 3



[0074]

[0075] (4) 하기 반응식 4에 나타난 바와 같이 상기 단계 3에서 수득된 화합물 3을 티오펜-2-일-아세트나이트릴과 반응시켜 1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원(화합물 4)을 수득하는 단계;

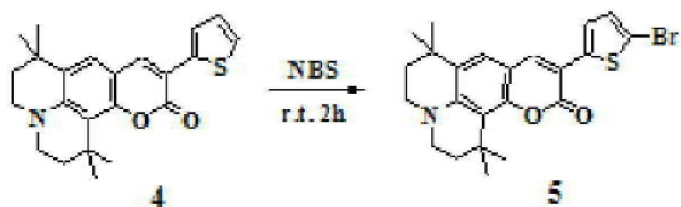
반응식 4



[0076]

[0077] (5) 하기 반응식 5에 나타난 바와 같이 상기 단계 4에서 수득된 화합물 4를 N,N-디메틸포름아미드에 녹인 후 N-브로모석신이미드를 반응시켜 9-(5-브로모티오펜-2-일)-1,1,6,6-테트라메틸-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원(화합물 5)을 수득하는 단계;

반응식 5

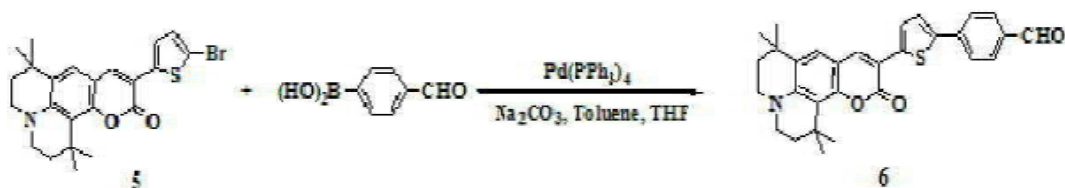


[0078]

[0079]

(6) 하기 반응식 6에 나타난 바와 같이 상기 단계 5에서 수득된 화합물 5를 4-포밀 페닐 보로닉산 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 를 반응시켜 하기 일반식 6의 5'-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-9-일)-2-티오펜-5-벤즈알데하이드(화합물 6)를 수득하는 단계;

반응식 6



[0080]

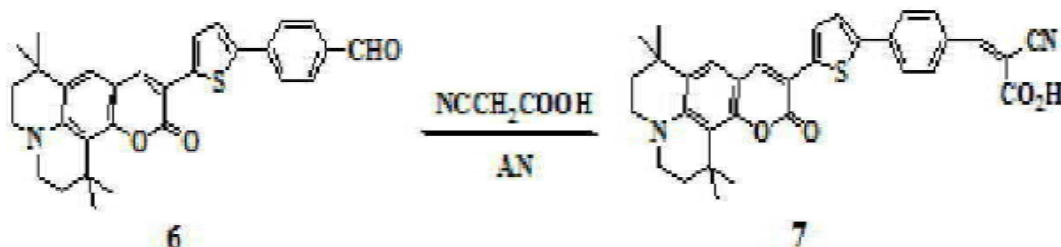
[0081]

및

[0082]

(7) 하기 반응식 7에 나타난 바와 같이 상기 단계 6에서 수득된 화합물 6을 시아노아세트산과 반응시켜 화학식 2의 2-시아노-3-[5'-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-9-일)-티오펜-5-페닐-4-일]-아크릴릭 산(화합물 7)을 수득하는 단계;

반응식 7



[0083]

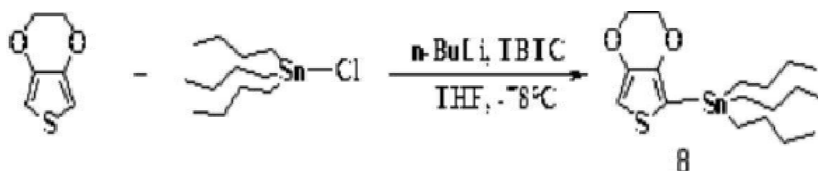
[0084]

본 발명의 화학식 3의 쿠마린 유도체는 하기 단계를 포함하는 방법에 따라 제조될 수 있다:

[0085]

(1) 하기 반응식 8에 나타난 바와 같이 3,4-에틸렌다이옥시티오펜을 트리부틸틴 클로라이드와 반응시켜 2-트리부틸스테닐-3,4-에틸렌다이옥시티오펜(화합물 8)을 수득하는 단계;

반응식 8

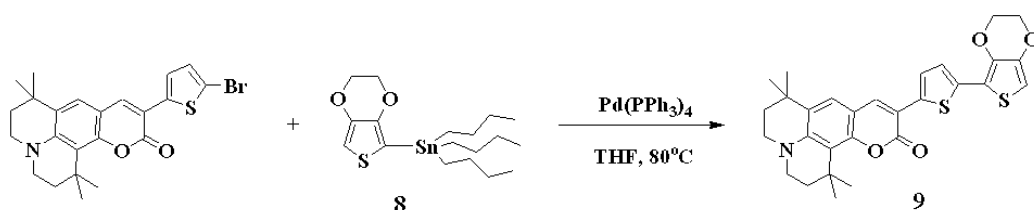


[0086]

[0087]

(2) 하기 반응식 9에 나타난 바와 같이 상기 단계 1에서 수득된 화합물 8을 9-(5-브로모티오펜-2-일)-1,1,6,6-테트라메틸-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원(화합물 5)과 반응시켜 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일)-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜(화합물 9)을 수득하는 단계;

반응식 9

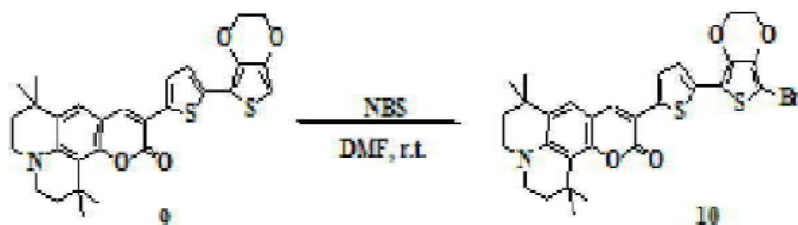


[0088]

[0089]

(3) 하기 반응식 10에 나타난 바와 같이 상기 단계 2에서 수득된 화합물 9를 N-브로모석신이미드를 포함한 N,N-디메틸포름아미드와 반응시켜 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-5-브로모-3,4-에틸렌다이옥시티오펜(화합물 10)을 수득하는 단계;

반응식 10

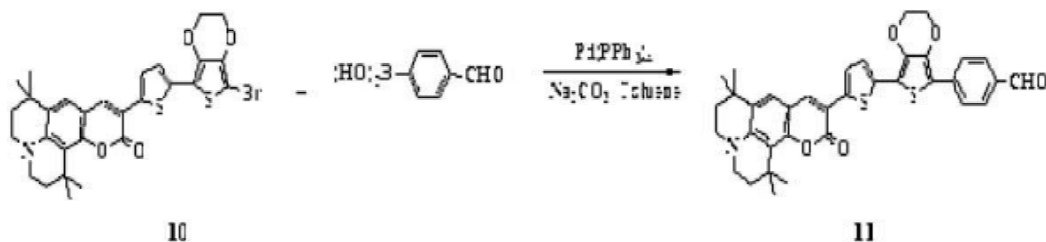


[0090]

[0091]

(4) 하기 반응식 11에 나타난 바와 같이 상기 단계 3에서 수득된 화합물 10, 4-포밀 페닐 보로닉 산 및 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 을 반응시켜 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜벤즈알데하이드(화합물 11)를 수득하는 단계;

반응식 11



[0092]

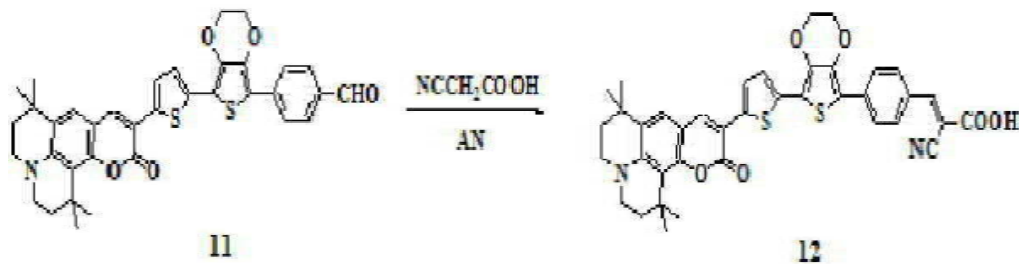
[0093]

밋

[0094]

(5) 하기 반응식 12에 나타낸 바와 같이 상기 단계 4에서 수득된 화합물 11을 시아노 아세트 산 및 피페리딘과 반응시켜 화합식 3의 2-시아노-3-[1-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜]벤젠-2-일]아크릴릭 산(화합물 12)을 수득하는 단계:

반응식 12

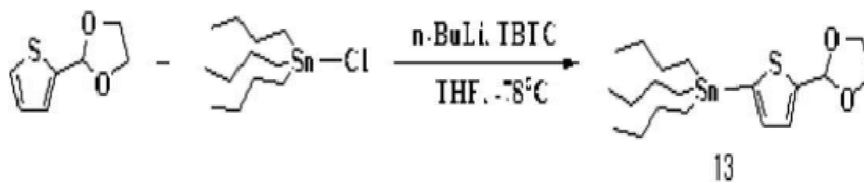


[0095]

[0096] 본 발명의 화학식 4의 쿠마린 유도체는 하기 단계를 포함하는 방법에 따라 제조될 수 있다:

[0097] (1) 하기 반응식 13에 나타낸 바와 같이 5-다이옥소라닐티오펜이 포함된 무수 하이드로퓨란과 트리부틸틴 클로라이드를 반응시켜 2-트리부틸스텔-5-다이옥소라닐티오펜(화합물 13)을 수득하는 단계;

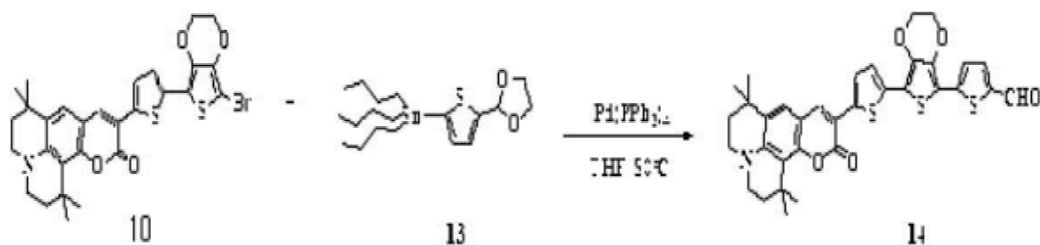
반응식 13



[0098]

[0099] (2) 하기 반응식 14에 나타낸 바와 같이 화합물 10, 상기 단계 1에서 수득된 화합물 13 및 Pd(PPh₃)₄을 반응시켜 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜 티오펜알데하이드(화합물 14)를 수득하는 단계;

반응식 14

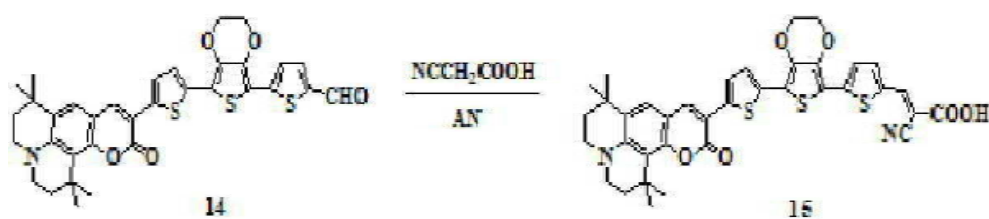


[0100]

[0101] 및

[0102] (3) 상기 단계 2에서 수득된 화합물 14, 시아노 아세트 산 및 피페리딘 0.05 ml을 아세트 나이트릴에 녹여 120 °C에서 6시간동안 환류 및 교반시켜 화학식 4의 2-시아노-3-[1-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜] 티오펜-2-일] 아크릴릭 산(화합물 15)을 수득하는 단계;

반응식 15



[0103]

[0104] 본 발명의 화학식 1의 쿠마린 유도체를 염료 감응 태양전지로 사용하는 경우, 기존의 루테늄 염료에 비하여 제

조단가가 저렴하며, 물 흡광계수가 크고 광전 변환효율이 우수하다.

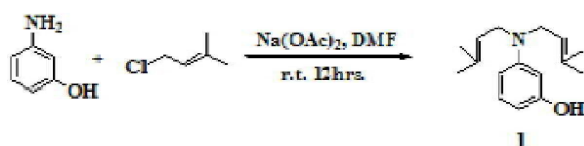
[0105] 이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 보다 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 범위가 이에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0106] 실시예 1: 2-시아노-3-[5'-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-9-일)-티오펜-5-페닐-4-일]-아크릴릭 산(화학식 2, 화합물 7)의 합성

[0107] (단계 1) 3-[N,N-비스(3-메틸-2-부텐-1-일)]아미노페놀(화합물 1)의 합성

[0108] 1L 플라스크에 3-아미노페놀 (30.0g, 0.27 mol), 1-클로로-3-메틸-2-부텐 (65.4 g, 0.62 mol), 소듐 아세테이트(66.4 g, 0.81 mol)를 50ml 무수 N,N-디메틸포름아미드에 녹인 후 질소상에 실온에서 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 여과 후 여과된 혼합물에 염산을 넣고 결정화시켰다. 생성된 결정은 여과 후 테트라하이드로퓨란으로 수회 씻어준 후 진공상태에서 건조하였다. 수득률은 52%였다.

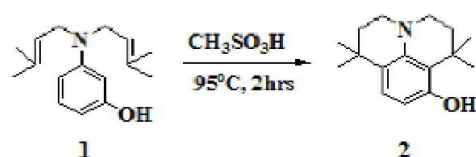
[0109] ^1H NMR (300 MHz, DMSO- d_6) δ (TMS, ppm): δ 1.50 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 1.56 (s, 6H, $-\text{CH}_3$), 4.08 (s, 4H, $-\text{NCH}_2-$), 5.19 (t, 2H, $=\text{CH}-$), 6.83 (d, 1H, Ar-H), 7.14 (s, 2H Ar-H), 7.23 (t, 1H, Ar-H).



[0110] (단계 2) 8-하이드록시-1,1,7,7-테트라메틸주롤리딘(화합물 2)의 합성

[0112] 상기 단계 1에서 수득된 화합물 1 (29.6 g, 0.11mol)을 메탄설포닉산 70ml에 녹여 95 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2 시간동안 환류 및 교반하였다. 반응 종결 후 혼합물을 0 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각한 후 소듐하이드록사이드 수용액으로 pH 7-8로 중성화시켰다. 결정이 생성되면 여과 후 결정은 진공상태에서 건조하였다. 수득률은 90%였다.

[0113] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (TMS, ppm): δ 1.24 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 1.43 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 1.77 (4H, m, $-\text{CCH}_2-$), 3.02-3.07 (4H, m, $-\text{NCH}_2-$), 4.60 (1H, s, Ar-H), 6.01 (1H, d, Ar-H), 6.89 (1H, d, Ar-H).



[0114] (단계 3) 9-포밀-8-하이드록시-1,1,7,7-테트라메틸주롤리딘(화합물 3)의 합성

[0116] 포스포로스 옥시클로라이드 (29.7g, 0.19 mol)를 질소하에서 무수 N,N-디메틸포름아미드 36.6 ml에 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 천천히 적가 및 교반하였다. 혼합물을 2시간동안 강하게 교반한 후 화합물 2 (28.0g, 0.11 mol)를 녹인 N,N-디메틸포름아미드 30 ml를 첨가하였다. 실온에서 12시간 동안 교반한 후, 0 $^{\circ}\text{C}$ 에서 소듐 하이드록사이드 수용액으로 중성화시켰다. 혼합물을 에틸 아세테이트와 물로 추출한 후 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(에틸 아세테이트-헥산=1:8)로 정제하여 노란색의 결정을 얻었다. 수득률은 92%였다.

[0117] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (TMS, ppm): δ 1.24 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 1.42 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 1.71 (4H, m, $-\text{CCH}_2-$), 3.20-3.07 (4H, m, $-\text{NCH}_2-$), 7.02 (1H, s, Ar-H), 9.37 (1H, s, $-\text{CHO}$), 12.2 (1H, s, $-\text{OH}$).



[0118]

[0119]

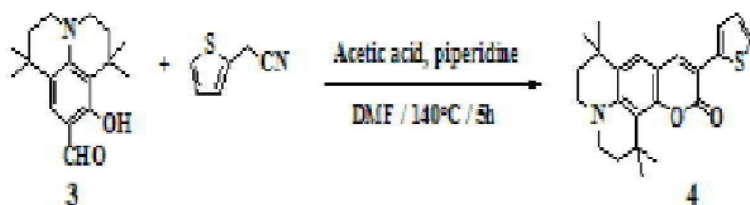
(단계 4) 1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원(화합물 4)의 합성

[0120]

화합물 3 (16.5 g, 0.06 mol)과 티오펜-2-일-아세트나이트릴 (8 g, 0.06 mol)을 N,N-디메틸포름아미드 10 ml에 녹인 후 아세트산 (11 mL, 0.18 mol)과 피페리딘 (18 mL, 0.18mol)을 첨가하였다. 140 °C에서 5시간 동안 환류 및 교반한 후 실온으로 냉각하였다. 혼합물에 에탄올 200 mL를 첨가하여 화합물 4의 결정을 얻었다. 수득률은 59%였다.

[0121]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (TMS, ppm): 1.32 (6H, s, -CH₃), 1.58 (6H, s, -CH₃), 1.74-1.84 (4H, m, -CCH₂-), 3.21-3.33 (4H, m, -NCH₂-), 7.08 (1H, t, Ar-H), 7.15 (1H, s, Ar-H), 7.29 (1H, d, Ar-H), 7.65 (1H, Ar-H), 7.84 (1H, s, Ar-H).



[0122]

[0123]

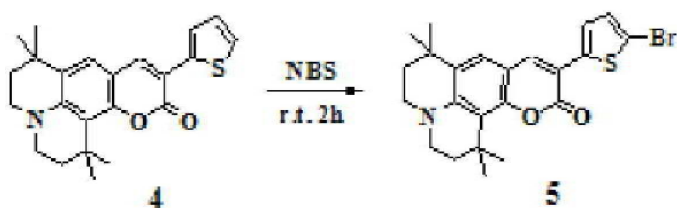
(단계 5) 9-(5-브로모티오펜-2-일)-1,1,6,6-테트라메틸-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원(화합물 5)의 합성

[0124]

하기 반응식 5에 나타낸 바와 같이 화합물 4 (12.6 g, 0.03 mol)을 N,N-디메틸포름아미드 30ml에 녹인 후 N-브로모석신이미드 (6.1g, 0.03mol)를 N,N-디메틸포름아미드에 녹여 적가하였다. 실온에서 2시간 동안 교반한 후 메탄올 150 ml와 물 30ml를 첨가하여 결정을 얻었다. 수득률은 94%였다.

[0125]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (TMS, ppm): 1.31 (6H, s, -CH₃), 1.57 (6H, s, -CH₃), 1.74-1.83 (4H, m, -CCH₂-), 3.21-3.33 (4H, m, -NCH₂-), 7.01 (1H, d, Ar-H), 7.13 (1H, s, Ar-H), 7.32 (1H, d, Ar-H), 7.76 (1H, s, Ar-H).



[0126]

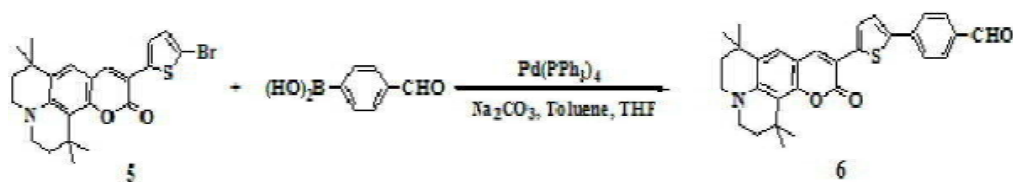
[0127]

(단계 6) 5'-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H,11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-9-일)-2-티오펜-5-벤즈알데하이드(화합물 6)의 합성

[0128]

하기 반응식 6에 나타낸 바와 같이 화합물 5 (2.00g, 4.36mmol), 4-포밀 페닐 보로닉산 (0.85g, 5.67mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.40g, 0.08 mmol), 물에 녹인 소듐 카보네이트 (1.85g, 17.4 mmol)를 용매 (테트라하이드로퓨란-톨루엔 1:1)에 녹이고 질소하에서 80 °C에서 8시간 환류 교반하였다. 혼합물은 에틸아세테이트와 포화 소듐 클로라이드 수용액으로 수회 추출한 후 유기층은 무수 마그네슘설페이트로 건조하였다. 여과한 후에 감압하에 용매를 제거하고 클로로포름-메탄올로 재결정하였다. 수득률은 70%였다.

[0129] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (TMS, ppm): 1.32 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 1.58 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 1.75-1.84 (4H, m, $-\text{CCH}_2-$), 3.23-3.35 (4H, m, $-\text{NCH}_2-$), 7.17 (1H, s, Ar-H), 7.45 (1H, d, Ar-H), 7.64 (1H, d, Ar-H), 7.78 (2H, d, Ar-H), 7.87 (2H, d, Ar-H), 7.90 (1H, s, Ar-H), 9.99 (1H, s, $-\text{CHO}$).

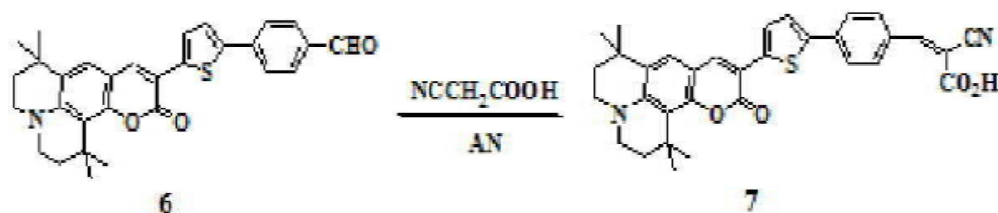


[0130]

[0131] (단계 7) 2-시아노-3-[5'-(1,1,6,6-테트라메틸-10-옥소-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H,10H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-9-일)-티오펜-5-페닐-4-일]-아크릴릭 산(화합물 7)의 합성

[0132] 하기 반응식 7에 나타난 바와 같이 화합물 6 (920 mg, 1.70 mmol)과 시아노아세트산(220mg, 2.60 mmol), 피페리딘 0.6 ml를 녹인 아세트나이트릴 15 ml를 120 $^{\circ}\text{C}$ 에서 6시간 환류 및 교반하였다. 생성된 결정을 클로로포름-트리에틸아민 용매에 녹인 후 아세트산과 아세트나이트릴을 첨가하여 재결정하였다. 수득물은 60%였다.

[0133] ^1H NMR (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ (TMS, ppm): 1.27 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 1.49 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 1.70-1.77 (4H, m, $-\text{CCH}_2-$), 3.26-3.33 (4H, m, $-\text{NCH}_2-$), 7.41 (1H, s, Ar-H), 7.70-7.72 (2H, m, Ar-H), 7.84 (2H, d, Ar-H), 8.05 (2H, d, Ar-H), 8.27 (1H, s, Ar-H), 8.40 (1H, s, $-\text{Ar-CH=}$).

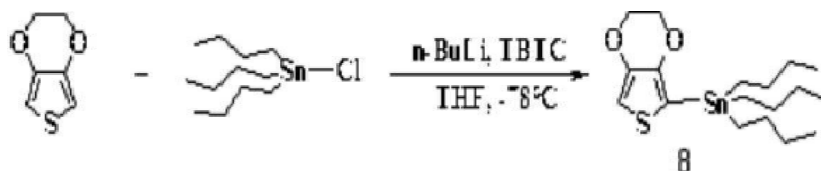


[0134]

[0135] 실시예 2: 2-시아노-3-[1-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜]벤젠-2-일]아크릴릭 산(화학식 3, 화합물 12)의 제조

[0136] (단계 1) 2-트리-부틸스테닐-3,4-에틸렌다이옥시티오펜(화합물 8)의 합성

[0137] 3,4-에틸렌다이옥시티오펜(5.36 g, 37.7 mmol)이 포함된 무수 하이드로푸란 60 ml에 -78°C 에서 n-부틸리튬 (23.8 mL, 38.0 mmol, 헥산 중 1.6 M)을 질소상에서 적가하였다. 혼합물을 실온에서 한시간 교반한 후 -78°C 로 냉각하였다. 이 온도에서 트리부틸틴 클로라이드 (38.0 mL, 38.0 mmol, THF 중 1.0 M)를 적가하고 4시간 온도를 유지하며 교반한 후 실온에서 밤새도록 교반하였다. 반응이 종결되면 에테르를 첨가한 후 포화된 소듐바이카보네이트 수용액으로 추출한 후 유기층을 물로 씻어주었다. 무수 마그네슘 설페이트로 건조한 후 감압하에 용매를 제거하였다. 합성된 화합물 8은 다른 정제없이 스틸 커플링반응에 사용되었다.

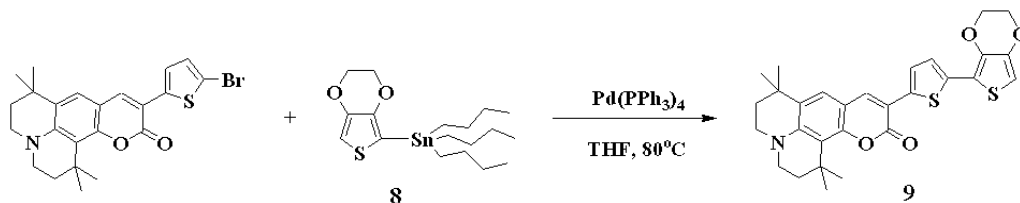


[0138]

[0139] (단계 2) 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜(화합물 9)의 합성

[0140] 화합물 5 (4.00 g, 8.73 mmol), 화합물 8 (4.90 g, 11.4 mmol)과 Pd(PPh₃)₄ (0.80g, 0.69 mmol)를 녹인 무수 테트라하이드로퓨란 250 ml를 질소상에서 80 °C로 20시간 환류 및 교반하였다. 반응이 종결되면 감압하에서 용매를 제거한 뒤 디클로로메탄에 녹여 포화된 소듐바이카보네이트 수용액으로 추출한 후 물로 수회 씻어주었다. 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(디클로로메탄-헥산=2:1)로 정제하였다. 수득물은 59%였다.

[0141] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (TMS, ppm): 1.31 (6H, s, -CH₃), 1.56 (6H, s, -CH₃), 1.76-1.83 (4H, m, -CCH₂-), 3.22-3.33 (4H, m, -NCH₂-), 4.25-4.34 (4H, m, -OCH₂-), 6.22 (1H, s, Ar-H), 7.14 (1H, s, Ar-H), 7.19 (1H, d, Ar-H), 7.61 (1H, d, Ar-H), 7.81 (1H, s, Ar-H).

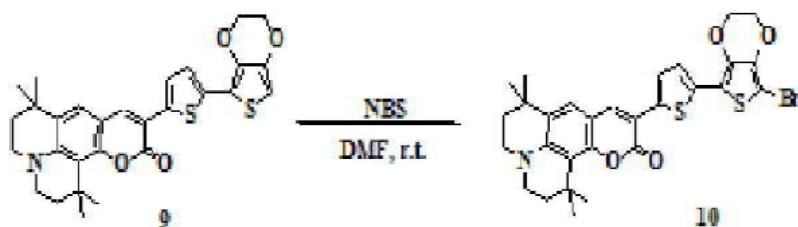


[0142]

[0143] (단계 3) 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-5-브로모-3,4-에틸렌다이옥시티오펜(화합물 10)의 합성

[0144] 화합물 9 (1.74 g, 3.35 mmol)를 N,N-디메틸포름아미드 20 ml에 녹인 후 N-브로모석신이미드 (0.18 g, 3.43 mmol)를 포함한 N,N-디메틸포름아미드 10ml을 첨가하여 실온에서 12시간 교반하였다. 반응이 종결되면 에탄올 60 ml와 물 10 ml를 첨가하여 결정을 얻었다. 수득물은 56%였다.

[0145] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (TMS, ppm): 1.31 (6H, s, -CH₃), 1.57 (6H, s, -CH₃), 1.74-1.83 (4H, m, -CCH₂-), 3.22-3.30 (4H, m, -NCH₂-), 4.25-4.34 (4H, m, -OCH₂-), 7.11 (1H, s, Ar-H), 7.13 (1H, d, Ar-H), 7.61 (1H, d, Ar-H), 7.81 (1H, s, Ar-H).

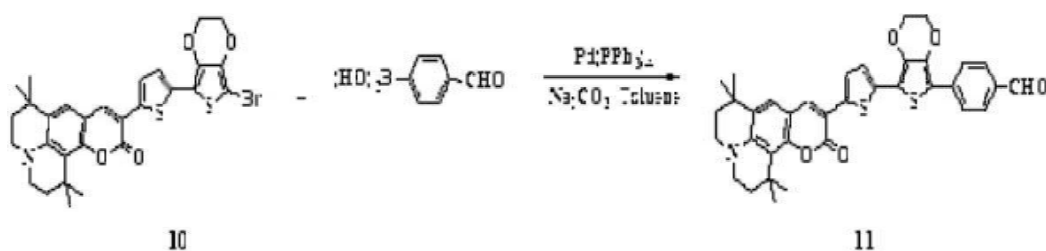


[0146]

[0147] (단계 4) 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜벤즈알데하이드(화합물 11)의 합성

[0148] 화합물 10 (0.57g, 0.94 mmol), 4-포밀 페닐 보로닉 산 (0.17g 1.13mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.07g, 0.06 mmol), 물에 녹인 Na₂CO₃ (0.40 g, 3.77 mmol)을 녹인 용매 (테트라하이드로퓨란-톨루엔, 1:1) 40 ml를 질소상에서 80 °C로 8 시간 환류 및 교반하였다. 반응이 종결되면 디클로로메탄과 포화된 소듐클로라이드 수용액으로 수회 추출하였다. 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후 감압하에서 용매를 제거하였다. 결과물을 N,N-디메틸포름아미드에서 재결정하였다. 수득물은 88%였다.

[0149] ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ (TMS, ppm): 1.32 (6H, s, -CH₃), 1.58 (6H, s, -CH₃), 1.77-1.82 (4H, m, -CCH₂-), 3.24-3.31 (4H, m, -NCH₂-), 4.43 (4H, s, -OCH₂-), 7.15 (1H, s, Ar-H), 7.26 (1H, d, Ar-H), 7.61 (1H, d, Ar-H), 7.84-7.90 (5H, m, Ar-H), 9.96 (1H, s, -CHO).

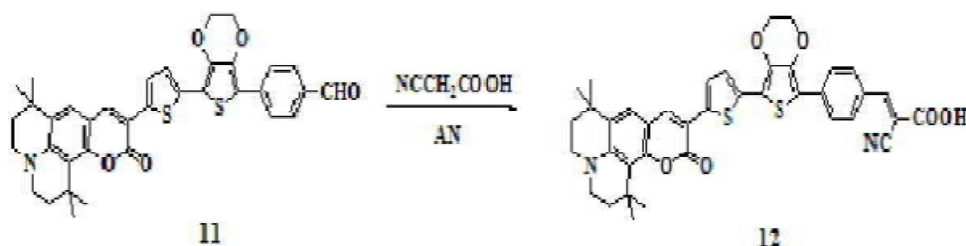


[0150]

[0151] (단계 5) 2-시아노-3-[1-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜]벤젠-2-일]아크릴릭 산 (화합물 12)의 합성

[0152] 화합물 11 (0.51 g, 0.82 mmol), 시아노 아세트 산 (0.11 g, 1.29 mmol) 그리고 피페리딘 0.07 ml을 아세트 나이트릴 15 mL에 녹여 120 °C에서 6시간동안 환류 및 교반하였다. 반응 종결후 생성된 결정을 클로로포름-트리에틸아민 용매에 녹인 후 아세트 산과 아세트나이트릴을 첨가하여 재결정하였다. 수득물은 69%였다.

[0153] ¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) δ (TMS, ppm): 1.27 (6H, s, -CH₃), 1.5849 (6H, s, -CH₃), 1.70-1.78 (4H, m, -CCH₂-), 3.26-3.33 (4H, m, -NCH₂-), 4.43 (4H, s, -OCH₂-), 7.33 (1H, d, Ar-H), 7.42 (1H, s, Ar-H), 7.64 (1H, d, Ar-H), 7.83 (2H, d, Ar-H), 8.03 (2H, d, Ar-H), 8.22 (1H, s, Ar-H), 8.32 (1H, s, -Ar-CH=).

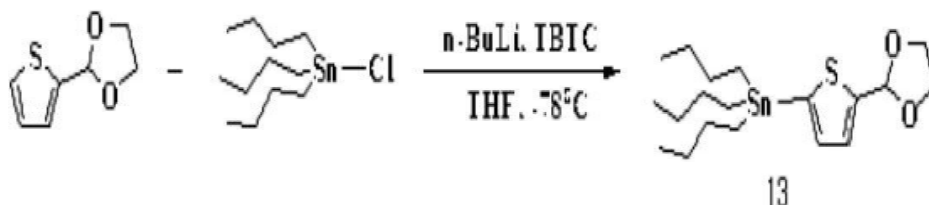


[0154]

[0155] 실시예 3: 2-시아노-3-[1-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜] 티오펜-2-일] 아크릴릭 산(화학식 3, 화합물 15)의 제조

[0156] (단계 1) 2-트리부틸스테닐-5-다이옥소라닐티오펜(화합물 13)의 합성

[0157] 5-다이옥소라닐티오펜 (10.0 g, 64.0 mmol)이 포함된 무수 하이드로푸란 150 ml에 -78 °C에서 n-부틸리튬 (43.9 mL, 70.2 mmol, hexan 중 1.6 M)을 질소상에서 적가하였다. 동일한 온도에서 한시간 교반한 후 트리부틸틴 클로라이드 (70.2 mL, 70.2 mmol, THF 중 1.0 M)를 적가하고 2시간 온도를 유지하며 교반한 후 실온에서 밤새도록 교반하였다. 반응이 종결되면 에테르를 첨가한 후 포화된 소듐바이카보네이트 수용액으로으로 추출한 후 유기층을 물로 씻어주었다. 무수 마그네슘 설페이트로 건조한 후 감압하에 용매를 제거하였다. 합성된 화합물 13은 다른 정제없이 스틸 커플링반응에 사용되었다.



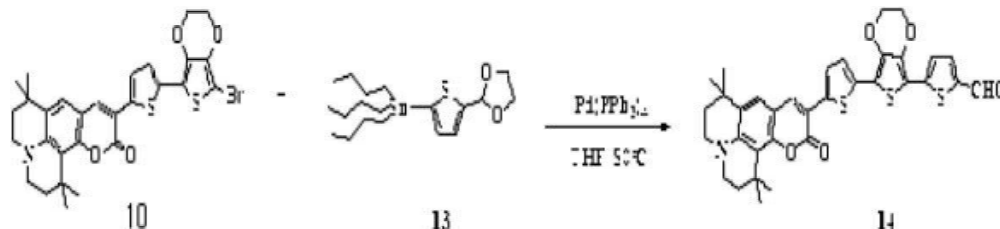
[0158]

[0159] (단계 2) 2-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜 티오펜알데하이드(화합물 14)의 합성

[0160] 화합물 10 (0.54g, 0.91 mmol), 화합물 13 (0.60g 1.35 mmol), Pd(PPh₃)₄ (0.08g, 0.07 mmol), 녹인 테트라하이드로푸란 100 ml를 질소상에서 80 °C로 24 시간 환류 및 교반하였다. 반응이 종결되면 감압하에 용매를 제거한 후 디클로로메탄과 포화된 소듐클로라이드 수용액으로 수회 추출하였다. 무수 마그네슘설페이트로 건조한 후

감압하에서 용매를 제거하였다. 이를 아세트 산 25ml에 녹여 50 °C에서 5시간 교반한 후 물을 첨가하였다. 생성된 결정을 DMF에서 재결정하였다. 물을 결과물을 N,N-디메틸포름아미드에서 재결정하였다. 수득물은 52%였다.

[0161] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (TMS, ppm): 1.32 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 1.58 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 1.77-1.82 (4H, m, $-\text{CCH}_2-$), 3.24-3.32 (4H, m, $-\text{NCH}_2-$), 4.43 (4H, s, $-\text{OCH}_2-$), 7.15 (1H, s, Ar-H), 7.23-7.28 (2H, m, Ar-H), 7.60-7.67 (2H, m, Ar-H), 7.84 (1H, s, Ar-H), 9.84 (1H, s, $-\text{CHO}$).

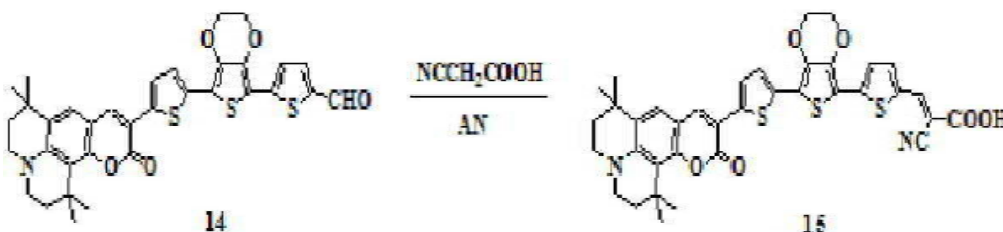


[0162]

[0163] (단계 3) 2-시아노-3-[1-(1,1,6,6-테트라메틸-9-티오펜-2-일-2,3,5,6-테트라하이드로-1H,4H-11-옥사-3a-아자-벤조[드]안트라센-10-원)-3,4-에틸렌다이옥시티오펜] 티오펜-2-일] 아크릴릭 산(화합물 15)의 제조

[0164] 화합물 14 (0.30 g, 0.48 mmol), 시아노 아세트 산 (0.07 g, 0.76 mmol) 그리고 피페리딘 0.05 ml을 아세트 나이트릴 20 ml에 녹여 120 °C에서 6시간동안 환류 및 교반하였다. 반응 종결후 생성된 결정을 클로로포름-트리에틸아민 용매에 녹인 후 아세트 산과 아세트나이트릴을 첨가하여 재결정하였다. 수득물은 76%였다.

[0165] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ (TMS, ppm): 1.26 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 1.49 (6H, s, $-\text{CH}_3$), 1.70-1.77 (4H, m, $-\text{CCH}_2-$), 3.26-3.32 (4H, m, $-\text{NCH}_2-$), 4.54 (4H, s, $-\text{OCH}_2-$), 7.33 (1H, s, Ar-H), 7.37 (1H, d, Ar-H), 7.40 (1H, s, Ar-H), 7.69 (1H, d, Ar-H), 7.88 (1H, d, Ar-H), 8.31 (1H, s, Ar-H), 8.37 (1H, s, 1H, $-\text{Ar-CH=}$).



[0166]

[0167] 실시예 4: 염료감응 태양전지의 제조

[0168] 제1전극의 ITO로 이루어진 전도성 필름 상에 평균입경 13nm 입경을 갖는 티타늄산화물 입자의 분산액을 닥터 블레이드법을 이용하여 0.25 cm^2 면적에 도포하고, 이를 450°C에서 30분동안 열처리 소성공정을 하여, 10 μm 두께의 다공질막을 제작하였다.

[0169] 이어서, 상기 결과물을 80°C에서 유지하고 이를 상기 실시예 1에서 수득된 화학식 2의 화합물(7)을 에탄올에 용해한 0.3 mM 염료 분산액에 침지하여 염료 흡착 처리를 12시간 이상 수행하였다.

[0170] 그 후 염료 흡착된 다공질막을 에탄올을 이용하여 씻어내고 상온 건조하여 광흡수층이 형성된 제1전극을 제조하였다.

[0171] 이와 별도로 제2전극은, ITO로 이루어진 제1전도성 필름 위에 스퍼터를 이용하여 Pt로 이루어진 제2전도성 필름을 증착하였고, 전해액 주입을 위해 0.75 mm 직경의 드릴을 이용하여 미세 구멍을 만들었다.

[0172] 60 μm 두께의 열가소성 고분자 필름으로 이루어진 지지대를 다공질막이 형성된 제1전극과 제2전극 사이에 두고 80°C에서 16초 압착시킴으로써 두 전극을 접합시켰다. 그리고, 제2전극에 형성된 미세구멍을 통하여 전해질을 주입하고 커버 글라스와 열가소성 고분자 필름을 이용하여 미세 구멍을 밀봉하여 염료감응 태양전지를 제조하였다. 이 때 이용된 전해질은 1-메틸-3-프로필이미다졸리움아이오다이드, 0.1M의 리튬 아이오다이드(lithium iodide), 0.05M의 요오드(iodine), 0.5M 의 4-tert-부틸피리딘을 3-메톡시프로피오니트릴(3-methoxypropionitrile)에 용해하여 준비하였다.

[0173] 실시예 5: 염료감응 태양전지의 제조

[0174] 화학식 2의 화합물 대신 화학식 3의 화합물(12)을 사용한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일하게 실시하여 염료 감응 태양전지를 제조하였다.

산업이용 가능성

[0175] 본 발명의 화학식 1로 나타내어지는 쿠마린 유도체는 우수한 광변환 효율을 가질 뿐만 아니라 장파장 영역까지 빛을 흡수하여 이러한 쿠마린 유도체를 함유하는 염료를 사용함으로써 고효율의 염료감응 태양전지 소자를 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0176] 도 1은 화학식 1의 쿠마린 유도체의 흡수 및 발광 스펙트럼(THF 중 0.002 mM)을 나타낸 것이다.

도면

도면1

