



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년04월07일

(11) 등록번호 10-1508564

(24) 등록일자 2015년03월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C07D 417/14* (2006.01) *C07D 417/08* (2006.01)  
*C09B 69/00* (2006.01) *H01L 31/04* (2014.01)

(21) 출원번호 10-2012-0142947

(22) 출원일자 2012년12월10일  
 심사청구일자 2012년12월10일(30) 우선권주장  
 1020110131545 2011년12월09일 대한민국(KR)

(56) 선행기술조사문헌

US8071794 B2  
 WO2003035768 A1  
*Angew. Chem. Int. Ed.*, 2011, Vol. 50, pp.  
 6619-6621

(73) 특허권자

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

김환규

대전 중구 태평로 55, 403동 64호 (태평동, 삼부4단지아파트)

배진영

서울 노원구 턱릉로94가길 41, 207동 906호 (상계동, 상계불암대림아파트)

서강득

대전 대덕구 동춘당로23번길 37, 104동 706호 (송촌동, 서오아파트)

(74) 대리인

한양특허법인

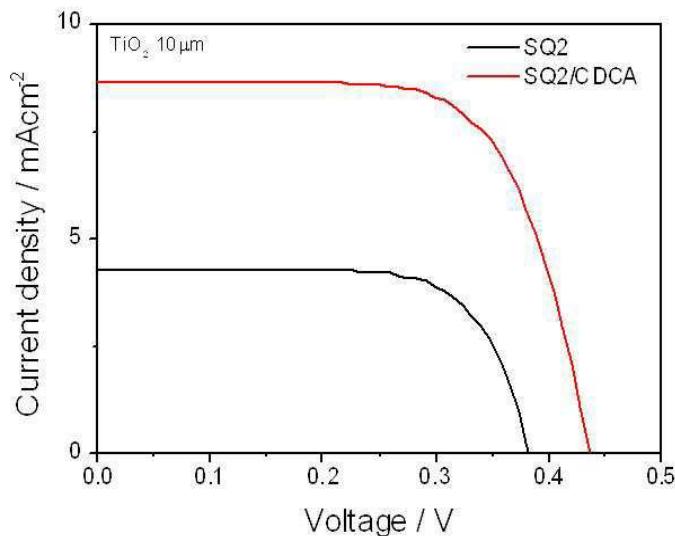
심사관 : 성선영

전체 청구항 수 : 총 8 항

(54) 발명의 명칭 스쿠아레인 유도체, 염료감응 태양전지용 염료 및 염료감응 태양전지

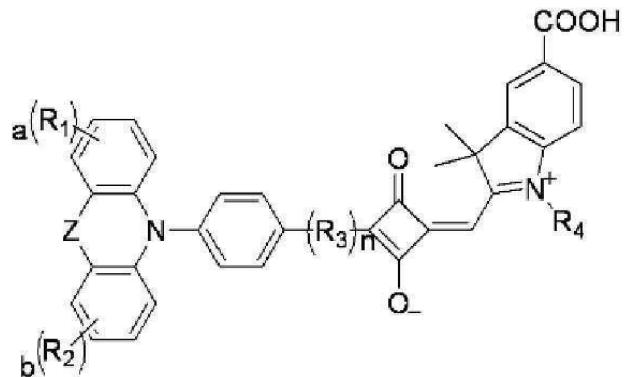
**(57) 요약**

본 발명은 스쿠아레인 유도체, 염료감응 태양전지용 염료 및 염료감응 태양전지에 관한 것으로, 구체적으로는 하기의 화학식 1로 표시되는 스쿠아레인 유도체 염료로, 우수한 광변환 효율을 가지고, 넓은 영역의 빛을 흡수하고, 상기 스쿠아레인 유도체를 포함하는 염료를 사용함으로써 고효율의 염료감응 태양전지를 제공할 수 있 (뒷면에 계속)

**대 표 도** - 도4

다.

[화학식 1]



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012K001287

부처명 교육과학기술부

연구관리전문기관 나노 기반, 정보 에너지 사업본부

연구사업명 미래기반기술개발사업(부처사업명:신기술 융합형 성장동력사업)

연구과제명 [4차년도] 고효율 염료감응형 태양전지 신소재 개발

기여율 50/100

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2012.07.01 ~ 2013.06.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 20124010203190

부처명 지식경제부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 에너지미래선도인력양성(GET-Future)사업

연구과제명 [1차년도] 글로벌 염료감응 태양전지 GET-Future 연구실

기여율 50/100

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2012.07.01 ~ 2013.06.30

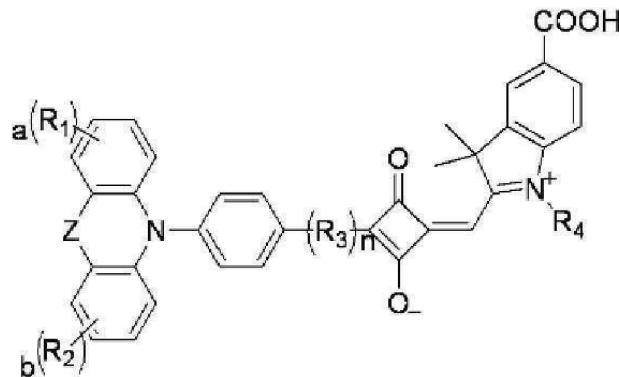
## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기의 화학식 1로 표시되는 스쿠아레인 유도체.

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기로 치환 또는 비치환된 아릴기이고,

R<sub>3</sub>은 2가 기로, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기로 치환 또는 비치환되고, F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 혼테로 아릴렌기이고,

R<sub>4</sub>는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고,

Z는 황 또는 산소이고,

a는 1 내지 4의 정수이고,

b는 1 내지 4의 정수이고,

n은 1 내지 10의 정수이다.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 메톡시페닐, 이소부톡시페닐, (2-메틸부톡시)페닐, 헥실옥시페닐, (2-에틸헥실옥시)페닐, 옥틸옥시페닐, (2-(2-메톡시에톡시)에톡시)페닐, 1,2-디메톡시페닐, 1,2-디이소부톡시페닐, 1,2-비스(2-메틸부톡시)페닐 또는 1,2-비스(헥실옥시)페닐인 것을 특징으로 하는 스쿠아레인 유도체.

#### 청구항 3

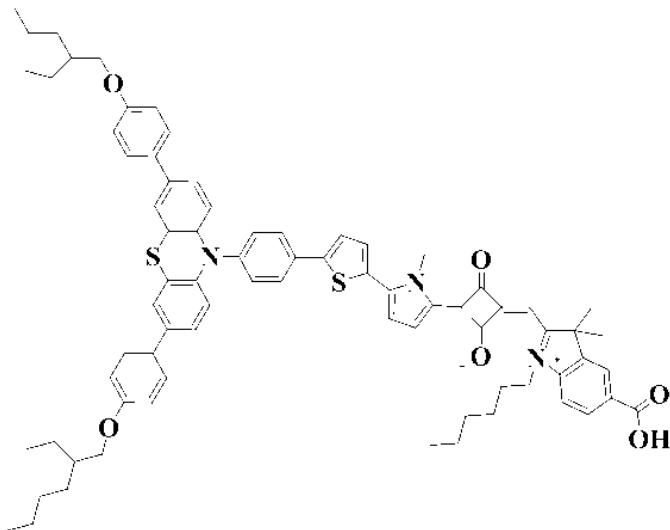
청구항 1에 있어서,

상기 R<sub>3</sub>은 2가 기로 티오펜, 3-알킬티오펜, 1-알킬-1H-페롤, 티에노[3,2-b]티오펜, 2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신, 벤조[c][1,2,5]티아디아졸 또는 5-알킬-5H-티에노[3,4c]페롤-4,6-디온을 포함하고, 3-알킬티오펜, 1-알킬-1H-페롤 및 5-알킬-5H-티에노[3,4c]페롤-4,6-디온에서 상기 알킬기는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기인 것을 특징으로 하는 스쿠아레인 유도체.

## 청구항 4

청구항 1에 있어서, 하기의 화학식 1-1로 표시되는 스쿠아레인 유도체.

### [화학식 1-1]



### 청구항 5

작제

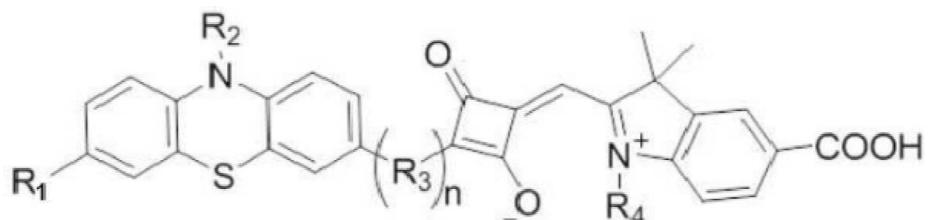
## 청구항 6

작제

## 청구항 7

하기의 화학식 3으로 표시되는 스쿠아레인 유도체.

### [화학식 3]



상기 화학식 3에서,

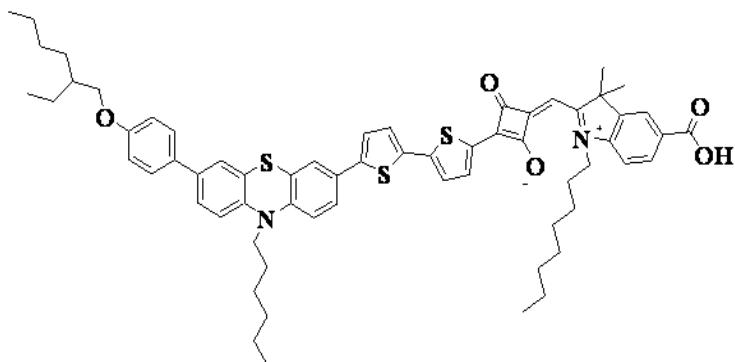
$R_1$  및  $R_2$ 는 서로 독립적으로, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기; 또는 하나 이상의, 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알콕시기로 치환 또는 비치환된 아릴기이고,  $R_3$ 은 2가 기로, F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 헤테로 아릴렌기이고,  $R_4$ 는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고,  $n$ 은 1 내지 10의 정수이다

## 청구항 8

청구항 7에 있어서,

하기의 화학식 3-1로 표시되는 스쿠아레인 유도체.

[화학식 3-1]



청구항 9

청구항 1 내지 4, 7 및 8 중 어느 한 항의 스쿠아레인 유도체를 포함하는 염료감응 태양전지용 염료.

청구항 10

청구항 9의 염료감응 태양전지용 염료를 포함하는 염료감응 태양전지.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 스쿠아레인 유도체, 이를 포함하는 염료감응 태양전지용 염료 및 이를 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 최근, 에너지와 관련하여, 화석연료 고갈, 환경오염,  $CO_2$  배출량 증가 등 다양한 문제를 해결하기 위하여, 화석연료를 대체할 수 있는 다양한 연구가 진행되고 있고, 신재생 에너지로 풍력, 수력, 태양광 등 자연환경을 이용한 에너지원에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 태양에너지는 가장 환경 친화적이며, 적절한 활용방법만 개발하면 무한한 자원이 보장되는 차세대 대체에너지로서 각광 받고 있다.

[0003] 태양전지는 태양광을 전류(전압)로 직접 변환할 수 있는 소자로서, 기존의 무기물 반도체의 p-n 접합(junction)을 이용한 p-n 접합 태양전지와 함께 저가의 유기태양전지 연구가 활발히 진행 중이다. 유기태양전지의 장점은 경제적이고, 환경 친화적일 뿐 아니라, 인-도어(in-door) 응용 및 파워 윈도우(power window)를 실현시킬 수 있는 투명하고, 얇고, 가벼운 특성을 가진다.

[0004] 상기 유기태양전지 중 넓은 밴드갭을 갖는 반도체에 가시광선을 흡수하는 염료(dye)를 흡착시켜 염료 감응과정(dye-sensitization)을 이용한 태양전지가 염료감응 태양전지(dye-sensitized solar cells, DSSCs)이다.

[0005] 염료감응 태양전지는 1991년 스위스의 그라첼(Gratzel) 등에 의하여 발표된 광전기화학 태양전지로 대표되는 것으로서, 염료의 태양광 흡수 능력을 이용하여 화학적으로 발전을 일으키는 태양전지의 일종이다. 상기 염료감응 태양전지는 일반적으로 투명한 유리 기판에 금속산화물과 염료가 포함된 광전극, 전해질 및 상대전극 등으로 구성되며, 이 중 다공질 막의 형태로 존재하는 광전극은  $TiO_2$ ,  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $WO_3$ 와 같은 넓은 밴드갭을 가진 n형 전이금속 산화물 반도체로 구성되고, 이 표면에 단 분자 층의 염료가 흡착되어 있다.

[0006] 또한, 상기 염료감응 태양전지에 태양광이 입사되면 염료 속의 폐르미 에너지 부근의 전자가 태양 에너지를 흡수하여 전자가 채워지지 않은 상위 준위로 여기(excited state)되며, 이때, 전자가 빠져나간 하위 준위의 빈자리는 전해질 속의 산화된 요오드 이온이 전자를 제공함으로써 다시 채워진다. 염료에 전자를 제공한 이온은 산

화되어 광전극으로 이동하여 전자를 제공받게 된다. 또한, 상대전극은 전해질 속에 있는 이온의 산화환원 반응의 촉매로 작용하여 표면에서의 산화환원 반응을 통해 전해질 속의 이온에 전자를 제공하는 역할을 한다.

[0007] 그러나, 대한민국 공개특허 제2010-0069959호와 같이 루테늄계 촉화합물 염료를 사용한 염료감응 태양전지는 기존의 실리콘 태양전지에 비해 제조 단가가 저렴하면서 10%를 상회하는 에너지 변화 효율을 나타냄으로써 학계의 주목을 받았으나, 광전변화 효율이 낮고 촉화합물계 염료의 가장 큰 문제점인 안정성이 떨어지는 단점이 있을 뿐만 아니라 제조단가가 고가라는 한계점으로 인해 아직 상용화되지 못하고 있는 실정이다.

### 선행기술문헌

#### 특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 공개특허 제2010-0069959호

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0009] 본 발명은, 상기와 같은 종래기술의 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 페노티아진 또는 페녹사진을 도입하여 가시광선에서 근적외선까지 넓은 영역의 빛을 흡수하는 우수한 광전변환 효율을 가지는 신규한 스쿠아레인 유도체를 제공하는 것을 목적으로 한다.

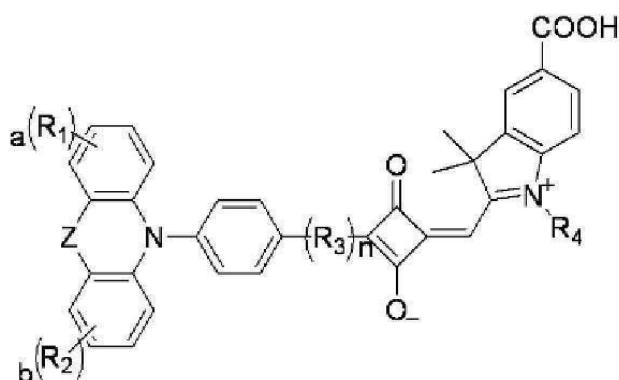
[0010] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 스쿠아레인 유도체를 포함하는 장기 안정성과 에너지 변환 효율이 향상된 염료감응 태양전지용 염료를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0011] 본 발명의 또 다른 목적은 상기 염료감응 태양전지용 염료를 포함하는 염료감응 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

#### 과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 하기의 화학식 1로 표시되는 스쿠아레인 유도체를 제공한다.

[화학식 1]



[0014]

[0015] 상기 화학식 1에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로,

[0016] 수소;

[0017] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기;

[0018] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 아릴기;

[0019] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직

쇄 또는 분자쇄의 알킬기 또는 알콕시기;

[0020] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분자쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴기;

[0021] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분자쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴기;

[0022] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분자쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴기;

[0023] 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 트리알킬실릴기; 또는

[0024] 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 아릴실릴기;이고,

[0025] R<sub>3</sub>은 2가 기로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는

[0026] 치환 또는 비치환되고, F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 헤테로 아릴렌기이고,

[0027] R<sub>4</sub>는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분자쇄의 알킬기이고,

[0028] Z는 황 또는 산소이고,

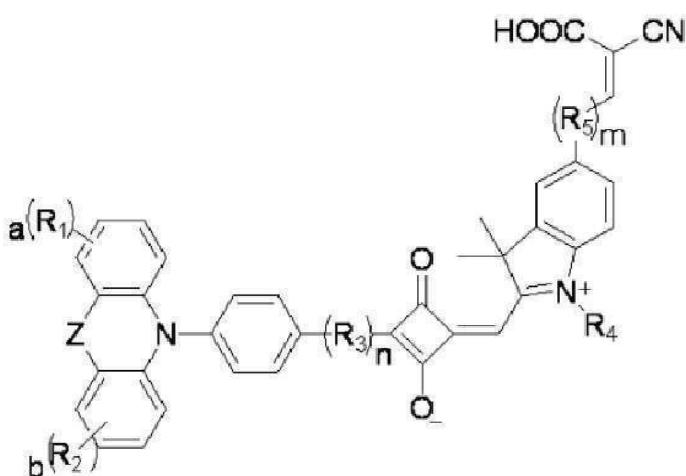
[0029] a는 1 내지 4의 정수이고,

[0030] b는 1 내지 4의 정수이고,

[0031] n은 1 내지 10의 정수이다.

[0032] 또한, 본 발명은 하기의 화학식 2로 표시되는 스쿠아레인 유도체를 제공한다.

[0033] [화학식 2]



[0034]

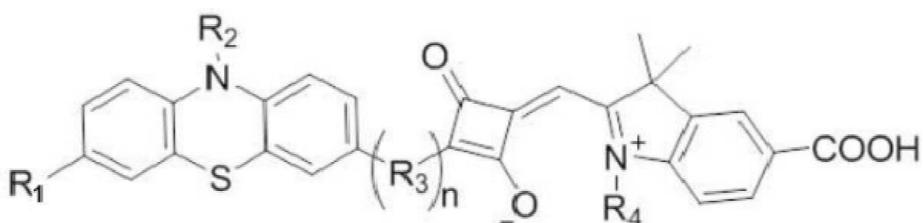
[0035] 상기 화학식 2에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로,

[0036] 수소;

[0037] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분자쇄의 알킬기 또는 알콕시기;

[0038] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분자쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 아릴기;

- [0039] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기;
- [0040] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴기;
- [0041] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴기;
- [0042] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴기;
- [0043] 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 트리알킬실릴기; 또는
- [0044] 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 아릴실릴기;이고,
- [0045] R<sub>3</sub>은 2가 기로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는
- [0046] 치환 또는 비치환되고, F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 헤테로 아릴렌기이고,
- [0047] R<sub>4</sub>는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고,
- [0048] R<sub>5</sub>는 2가 기로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는
- [0049] 치환 또는 비치환되고, F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 헤테로 아릴렌기이고,
- [0050] Z는 황 또는 산소이고,
- [0051] a는 1 내지 4의 정수이고,
- [0052] b는 1 내지 4의 정수이고,
- [0053] n은 1 내지 10의 정수이고,
- [0054] m은 1 내지 10의 정수이다.
- [0055] 본 발명은, 하기의 화학식 3으로 표시되는 스쿠아레인 유도체를 제공한다.
- [0056] [화학식 3]

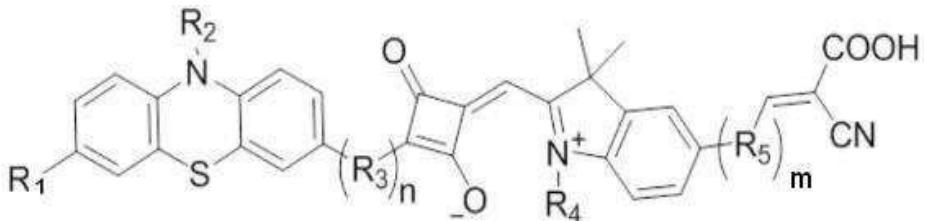


- [0057]
- [0058] 상기 화학식 3에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로,
- [0059] 수소;
- [0060] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기;
- [0061] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 아릴기;
- [0062] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기;

- [0063] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴기;
- [0064] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴기;
- [0065] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴기;
- [0066] 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 트리알킬실릴기; 또는
- [0067] 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 아릴실릴기;이고,
- [0068] R<sub>3</sub>은 2가 기로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는
- [0069] 치환 또는 비치환되고, F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 헤테로 아릴렌기이고,
- [0070] R<sub>4</sub>는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고,
- [0071] n은 1 내지 10의 정수이다.

[0072] 본 발명은, 하기의 화학식 4로 표시되는 스쿠아레인 유도체를 제공한다.

[화학식 4]



[0074]

[0075]

상기 화학식 4에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로,

[0076]

수소;

[0077]

탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기;

[0078]

탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 아릴기;

[0079]

F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기;

[0080]

F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴기;

[0081]

탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴기;

[0082]

F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴기;

[0083]

치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 트리알킬실릴기; 또는

[0084]

치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 아릴실릴기;이고,

- [0085]  $R_3$ 은 2가 기로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환되고, F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 헤테로 아릴렌기이고,
- [0087]  $R_4$ 는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고,
- [0088]  $R_5$ 는 2가 기로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는 치환 또는 비치환되고, F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 헤테로 아릴렌기이며,
- [0090]  $n$ 은 1 내지 10의 정수이고
- [0091]  $m$ 은 1 내지 10의 정수이다.
- [0092] 또한, 본 발명은 상기 스쿠아레인 유도체를 포함하는 염료감응 태양전지용 염료를 제공한다.
- [0093] 또한, 본 발명은 상기 염료감응 태양전지용 염료를 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

### 발명의 효과

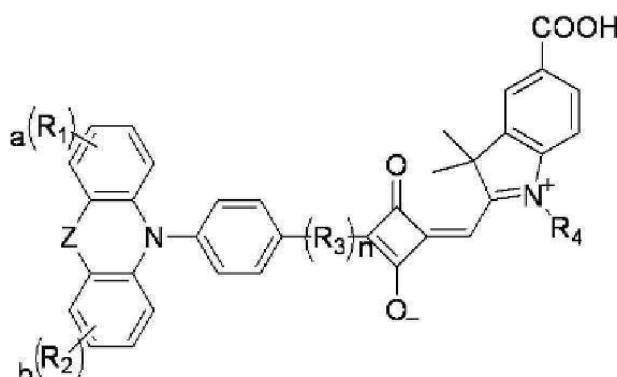
- [0094] 본 발명의 스쿠아레인 유도체는 우수한 광변환 효율을 가지고, 넓은 영역의 빛을 흡수하고, 상기 스쿠아레인 유도체를 포함하는 염료를 사용함으로써 고효율의 염료감응 태양전지를 제공할 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

- [0095] 도 1은 본 발명의 스쿠아레인 유도체인(실시예 2)에 대한 MALDI-TOF 데이터를 나타낸 도이다.
- 도 2는 본 발명의 스쿠아레인 유도체인(실시예 2)에 대한 UV-vis Absorption & PL spectra을 나타낸 도이다.
- 도 3은 본 발명의 스쿠아레인 유도체인(실시예 2)에 대한 CV 측정값을 나타낸 도이다.
- 도 4는 본 발명의 스쿠아레인 유도체인(실시예 2)의 효율 측정결과를 나타낸 도이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0096] 이하, 본 발명을 상세하게 설명한다.
- [0097] 본 발명은 하기의 화학식 1로 표시되는 스쿠아레인 유도체를 제공한다.
- [0098] [화학식 1]

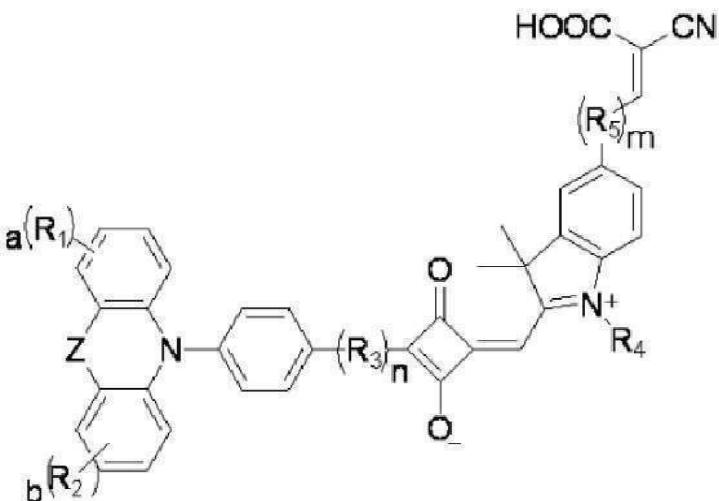


- [0099] [화학식 1에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 서로 독립적으로, 수소;
- [0100] 상기 화학식 1에서,  $R_1$  및  $R_2$ 는 서로 독립적으로,
- [0101] 수소;

- [0102] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기;
- [0103] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 아릴기;
- [0104] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기;
- [0105] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴기;
- [0106] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 혼테로 아릴기;
- [0107] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 탄소수 2 내지 24의 혼테로 아릴기;
- [0108] 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 트리알킬실릴기; 또는
- [0109] 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 아릴실릴기;이고,
- [0110] R<sub>3</sub>은 2가 기로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는
- [0111] 치환 또는 비치환되고, F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 혼테로 아릴렌기이고,
- [0112] R<sub>4</sub>는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고,
- [0113] Z는 황 또는 산소이고,
- [0114] a는 1 내지 4의 정수이고,
- [0115] b는 1 내지 4의 정수이고,
- [0116] n은 1 내지 10의 정수이다.
- [0117] 이때, 상기 화학식 1에서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 메틸(methyl), 헥실(hexyl), 옥틸(octyl), 1-메톡시-2-메톡시에틸(1-methoxy-2-methoxyethyl), 이소펜틸(isopentyl), 3-메틸헵틸(3-methylheptyl), 2,7-디메틸옥틸(2,7-dimethyloctyl), 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 부톡시(butoxy), 헥속시(hexoxy), 헵톡시(hepoxy), 옥톡시(octoxy), 3-메틸펜톡시(3-methylpentoxy), 이소펜톡시(isopentoxy), 3-에틸헵톡시(3-ethylheptoxy), 2,7-디메틸논옥시(2,7-dimethylnonoxy), 메틸페닐(methylphenyl), p-디메틸페닐(p-dimethylphenyl), tert-부틸페닐(tert-butylphenyl), 트리메틸실라닐페닐(trimethylsilylphenyl), 메톡시페닐(methoxyphenyl), 이소부톡시페닐(isobutoxyphenyl), (2-메틸부톡시)페닐((2-methylbutoxy)phenyl), 헥실옥시페닐(hexyloxyphenyl), (2-에틸헥실옥시)페닐((2-ethylhexyloxy)phenyl), 옥틸옥시페닐(octyloxyphenyl), (2-(2-메톡시에톡시)에톡시)페닐((2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phenyl), (1,2-디메톡시)페닐((1,2-dimethoxy)phenyl), 1,2-디이소부톡시페닐(1,2-diisobutoxyphenyl), 1,2-비스(2-메틸부톡시)페닐(1,2-bis(2-methylbutoxy)phenyl) 또는 1,2-비스(헥실옥시)페닐(1,2-bis(hexyloxy)phenyl) 인 것이 바람직하다.
- [0118] 이때, 상기 화학식 1에서 R<sub>3</sub>는 2가 기로 벤젠(benzene), 티오펜(thiophene), 3-알킬티오펜(3-alkylthiophene), 1-알킬-1H-피롤(1-alkyl-1H-pyrrole), 티에노[3,2-b]티오펜(thieno[3,2,b]thiophene), 2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine), 벤조[c][1,2,5]티아디아졸(benzo[c][1,2,5]thiadiazole) 또는 5-알킬-5H-티에노[3,4c]피롤-4,6-디온(5-alkyl-5H-thieno[3,4c]pyrrole-4,6-dione)을 포함하고, 상기 3-알킬티오펜, 1-알킬-1H-피롤 및 5-알킬-5H-티에노[3,4c]피롤-4,6-디온에서 상기 알킬기는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0119] 또한, 본 발명은 하기의 화학식 2로 표시되는 스쿠아레인 유도체를 제공한다.

[0120] [화학식 2]



[0121]

[0122] 상기 화학식 2에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로,

[0123] 수소;

[0124] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기;

[0125] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 아릴기;

[0126] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기;

[0127] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴기;

[0128] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 혼테로 아릴기;

[0129] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 탄소수 2 내지 24의 혼테로 아릴기;

[0130] 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 트리알킬실릴기; 또는

[0131] 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 아릴실릴기;이고,

[0132] R<sub>3</sub>은 2가 기로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는

[0133] 치환 또는 비치환되고, F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 혼테로 아릴렌기이고,

[0134] R<sub>4</sub>는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고,

[0135] R<sub>5</sub>는 2가 기로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는

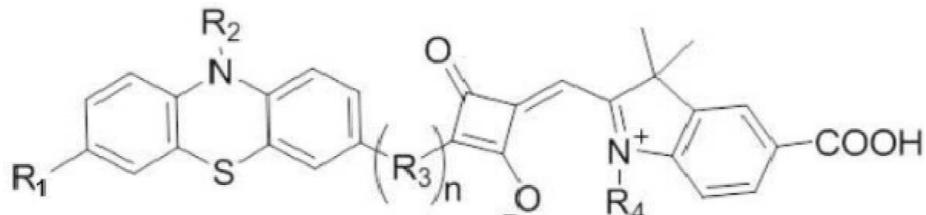
[0136] 치환 또는 비치환되고, F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 혼테로 아릴렌기이고,

- [0137] Z는 황 또는 산소이고,
- [0138] a는 1 내지 4의 정수이고,
- [0139] b는 1 내지 4의 정수이고,
- [0140] n은 1 내지 10의 정수이고,
- [0141] m은 1 내지 10의 정수이다.
- [0142] 이때, 상기 화학식 2에서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 메틸(methyl), 헥실(hexyl), 옥틸(octyl), 1-메톡시-2-메톡시에틸(1-methoxy-2-methoxyethyl), 이소펜틸(isopentyl), 3-메틸헵틸(3-methylheptyl), 2,7-디메틸옥틸(2,7-dimethyloctyl), 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 부톡시(butoxy), 헥속시(hexoxy), 헵톡시(hepoxy), 옥톡시(octoxy), 3-메틸펜톡시(3-methylpentoxyl), 이소펜톡시(isopentoxyl), 3-에틸헵톡시(3-ethylheptoxyl), 2,7-디메틸논옥시(2,7-dimethylnonyl), 메틸페닐(methylphenyl), p-디메틸페닐(p-dimethylphenyl), tert-부틸페닐(tert-butylphenyl), 트리메틸실라닐페닐(trimethylsilylphenyl), 메톡시페닐(methoxyphenyl), 이소부투시페닐(isobutoxyphenyl), (2-메틸부투시)페닐((2-methylbutoxy)phenyl), 헥실옥시페닐(hexyloxyphenyl), (2-에틸헥실옥시)페닐((2-ethylhexyloxy)phenyl), 옥틸옥시페닐(octyloxyphenyl), (2-(2-메톡시에톡시)에톡시)페닐((2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phenyl), (1,2-디메톡시)페닐((1,2-dimethoxy)phenyl), 1,2-디이소부투시페닐(1,2-diisobutoxyphenyl), 1,2-비스(2-메틸부투시)페닐(1,2-bis(2-methylbutoxy)phenyl) 또는 1,2-비스(헥실옥시)페닐(1,2-bis(hexyloxy)phenyl) 인 것이 바람직하다.

- [0143] 이때, 상기 화학식 2에서 R<sub>3</sub> 및 R<sub>5</sub>는 서로 독립적으로 2가 기로 벤젠(benzene), 티오펜(thiophene), 3-알킬티오펜(3-alkylthiophene), 1-알킬-1H-피롤(1-alkyl-1H-pyrrole), 티에노[3,2-b]티오펜(thieno[3,2,b]thiophene), 2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine), 벤조[c][1,2,5]티아디아졸(benzo[c][1,2,5]thiadiazole) 또는 5-알킬-5H-티에노[3,4c]피롤-4,6-디온(5-alkyl-5H-thieno[3,4c]pyrrole-4,6-dione)을 포함하고, 상기 3-알킬티오펜, 1-알킬-1H-피롤 및 5-알킬-5H-티에노[3,4c]피롤-4,6-디온에서 상기 알킬기는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기인 것이 바람직하다.

- [0144] 또한, 본 발명은 하기의 화학식 3으로 표시되는 스쿠아레인 유도체를 제공한다.

- [화학식 3]



- [0146]
- [0147] 상기 화학식 3에서, R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로,
- [0148] 수소;
- [0149] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기;
- [0150] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 아릴기;
- [0151] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기;
- [0152] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소 수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴기;
- [0153] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기

로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴기;

F, S, N, O, P 및 S i로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 적 쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 탄소수 2 내지 24의 헤테로 아릴기;

치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 트리알킬실릴기; 또는

치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 아릴실릴기;이고,

$R_3$ 은 2가 기로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는

치환 또는 비치환되고, F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 헤 테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 헤테로 아릴렌기이고,

$R_4$ 는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고,

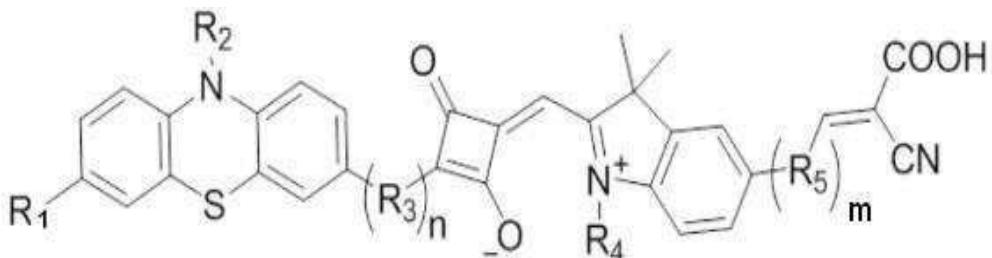
$n$ 은 1 내지 10의 정수이다.

이때, 상기 화학식 3에서  $R_1$  및  $R_2$ 는 서로 독립적으로 메틸(methyl), 헥실(hexyl), 옥틸(octyl), 1-메톡시-2-메톡시에틸(1-methoxy-2-methoxyethyl), 이소펜틸(isopentyl), 3-메틸헵틸(3-methylheptyl), 2,7-디메틸옥틸(2,7-dimethyloctyl), 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 부톡시(butoxy), 헥속시(hexoxy), 헵톡시(hepoxy), 옥톡시(octoxy), 3-메틸펜톡시(3-methylpenoxy), 이소펜톡시(isopentoxy), 3-에틸헵톡시(3-ethylheptoxy), 2,7-디메틸논옥시(2,7-dimethylnonoxy), 메틸페닐(methylphenyl), *p*-디메틸페닐(*p*-dimethylphenyl), *t* ert-부틸페닐(tert-butylphenyl), 트리메틸실라닐페닐(trimethylsilylphenyl), 메톡시페닐(methoxyphenyl), 이소부톡시페닐(isobutoxyphenyl), (2-메틸부톡시)페닐((2-methylbutoxy)phenyl), 헥실옥시페닐(hexyloxyphenyl), (2-에틸헥실옥시)페닐((2-ethylhexyloxy)phenyl), 옥틸옥시페닐(octyloxyphenyl), (2-(2-메톡시에톡시)에톡시)페닐((2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phenyl), (1,2-디메톡시)페닐((1,2-dimethoxy)phenyl), 1,2-디이소부톡시페닐(1,2-diisobutoxyphenyl), 1,2-비스(2-메틸부톡시)페닐(1,2-bis(2-methylbutoxy)phenyl) 또는 1,2-비스(헥실옥시)페닐(1,2-bis(hexyloxy)phenyl)인 것이 바람직하다.

이때, 상기 화학식 3에서  $R_3$ 는 2가 기로 벤젠(benzene), 티오펜(thiophene), 3-알킬티오펜(3-alkylthiophene), 1-알킬-1H-페롤(1-alkyl-1H-pyrrole), 티에노[3,2-b]티오펜(thieno[3,2,b]thiophene), 2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine), 벤조[c][1,2,5]티아디아졸(benzo[c][1,2,5]thiadiazole) 또는 5-알킬-5H-티에노[3,4c]페롤-4,6-디온(5-alkyl-5H-thieno[3,4c]pyrrole-4,6-dione)을 포함하고, 상기 3-알킬티오펜, 1-알킬-1H-페롤 및 5-알킬-5H-티에노[3,4c]페롤-4,6-디온에서 상기 알킬기는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기인 것이 바람직하다.

또한, 본 발명은 하기의 화학식 4로 표시되는 스쿠아레인 유도체를 제공한다.

### 〔화학식 4〕



상기 회화식 4에서  $P$  를  $P'$  는 서로 동령점으로

八八

- [0168] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기;
- [0169] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 아릴기;
- [0170] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 또는 알콕시기;
- [0171] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 아릴기;
- [0172] 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환 또는 비치환된 탄소수 2 내지 24의 혼테로 아릴기;
- [0173] F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기 및 알콕시기로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 치환기로 치환된 탄소수 2 내지 24의 혼테로 아릴기;
- [0174] 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 트리알킬실릴기; 또는
- [0175] 치환 또는 비치환된 탄소수 3 내지 40의 아릴 실릴기;이고,
- [0176] R<sub>3</sub>은 2가 기로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는
- [0177] 치환 또는 비치환되고, F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 혼테로 아릴렌기이고,
- [0178] R<sub>4</sub>는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기이고,
- [0179] R<sub>5</sub>는 2가 기로, 치환 또는 비치환된 탄소수 6 내지 60의 아릴렌기 또는
- [0180] 치환 또는 비치환되고, F, S, N, O, P 및 Si로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼테로 원자를 포함하는 탄소수 2 내지 60의 혼테로 아릴렌기이며,
- [0181] n은 1 내지 10의 정수이고
- [0182] m은 1 내지 10의 정수이다.
- [0183] 이때, 상기 화학식 4에서 R<sub>1</sub> 및 R<sub>2</sub>는 서로 독립적으로 메틸(methyl), 헥실(hexyl), 옥틸(octyl), 1-메톡시-2-메톡시에틸(1-methoxy-2-methoxyethyl), 이소펜틸(isopentyl), 3-메틸헵틸(3-methylheptyl), 2,7-디메틸옥틸(2,7-dimethyloctyl), 메톡시(methoxy), 에톡시(ethoxy), 부톡시(butoxy), 헥 속시(hexoxy), 헵톡시(hepoxy), 옥톡시(octoxy), 3-메틸펜톡시(3-methylpenoxy), 이소펜톡시(isopentoxy), 3-에틸헵톡시(3-ethylheptoxy), 2,7-디메틸논옥시(2,7-dimethylnonoxy), 메틸페닐(methylphenyl), p-디메틸페닐(p-dimethylphenyl), tert-부틸페닐(tert-butylphenyl), 트리메틸실라닐페닐(trimethylsilylphenyl), 메톡시페닐(methoxyphenyl), 이소부톡시페닐(isobutoxyphenyl), (2-메틸부톡시)페닐((2-methylbutoxy)phenyl), 헥실옥시페닐(hexyloxyphenyl), (2-에틸헥실옥시)페닐((2-ethylhexyloxy)phenyl), 옥틸옥시페닐(octyloxyphenyl), (2-(2-메톡시에톡시)에톡시)페닐((2-(2-methoxyethoxy)ethoxy)phenyl), (1,2-디메톡시)페닐((1,2-dimethoxy)phenyl), 1,2-디이소부톡시페닐(1,2-diisobutoxyphenyl), 1,2-비스(2-메틸부토xy)페닐(1,2-bis(2-methylbutoxy)phenyl) 또는 1,2-비스(헥실옥시)페닐(1,2-bis(hexyloxy)phenyl)인 것이 바람직하다.
- [0184] 이때, 상기 화학식 4에서 R<sub>3</sub> 및 R<sub>5</sub>는 서로 독립적으로 2가 기로 벤젠(benzene), 티오펜(thiophene), 3-알킬티오펜(3-alkylthiophene), 1-알킬-1H-페롤(1-alkyl-1H-pyrrole), 티에노[3,2-b]티오펜(thieno[3,2,b]thiophene), 2,3-디하이드로티에노[3,4-b][1,4]디옥신(2,3-dihydrothieno[3,4-b][1,4]dioxine), 벤조[c][1,2,5]티아디아졸(benzo[c][1,2,5]thiadiazole) 또는 5-알킬-5H-티에노[3,4c]페롤-4,6-디온(5-alkyl-5H-thieno[3,4c]pyrrole-4,6-dione)을 포함하고, 상기 3-알킬 티오펜, 1-알킬-1H-페롤 및 5-알킬-5H-티에노[3,4c]페롤-4,6-디온에서 상기 알킬기는 수소; 탄소수 1 내지 20의 직쇄 또는 분지쇄의 알킬기인 것이 바람직하다.

[0185] 본 발명의 스쿠아레인 유도체는 우수한 광변환 효율을 가지고, 넓은 영역의 빛을 흡수한다. 따라서, 본 발명의 스쿠아레인 유도체를 포함하는 염료를 사용함으로써 고효율의 염료감응 태양전지를 제공할 수 있다.

[0186] 본 발명은 상기 스쿠아레인 유도체를 포함하는 염료감응 태양전지용 염료를 제공한다.

[0187] 본 발명은 상기 염료감응 태양전지용 염료를 포함하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0188] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다.

[0189] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

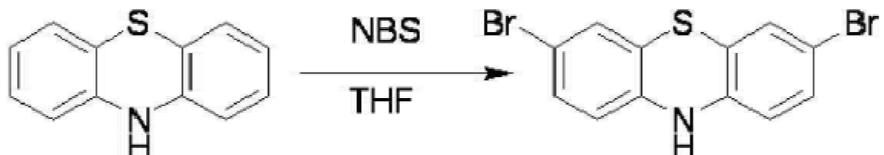
**<실시예 1> 본 발명의 스쿠아레인 유도체의 제조 1**

1 단계: 3,7-다이브로모-10H-페노티아진의 합성

[0192] \*250mL 플라스크에 페노티아진(2g, 10mmol), 트라하이드로퓨란(20mL) 넣어주고, N-브로모모숙신이미드(22mmol)를 45mL 트라이하이드로퓨란에 녹여 첨가 칼대기를 이용하여 넣어준 후, 1시간 이상 교반하였다. 반응이 종결되면 진공상태에서 용매를 증발시킨 후 실리카 관 크로마토그래피(에탈 아세테이트:헥산=1:8)로 정제하여, 3,7-다이브로모-10H-페노티아진을 합성하였다. 이때, 수득률은 70%였다.

[0193]  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$  (TMS, ppm): 8.848 (s, 1H), 7.140 (dd,  $J=8.0, 2$  Hz, 2H), 7.113 (d,  $J=2.0$  Hz, 2H), 6.571(d,  $J=8.0$  Hz, 2H))

[0194] [반응식 1]

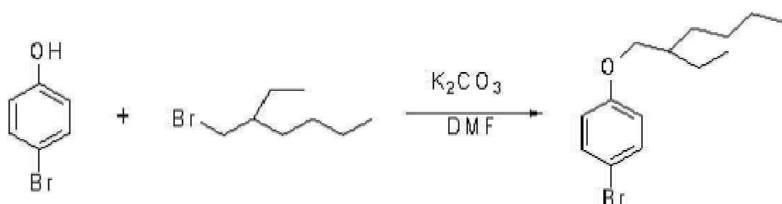


2 단계: 1-브로모-4-(2-에틸헥사록시)벤젠의 합성

[0197] 500mL 슈랭크 플라스크에 4-브로모페놀(15.0g, 86.7mmol), 탄산칼륨(40.0g, 289mmol) 및 N,N-디멜틸포름아미드 300mL 넣은 후 3-(브로모메틸)헵탄(20.1g, 104mmol)을 넣고 질소상에서 70°C로 교반하다가 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 혼합물을 에틸 아세테이트와 물로 추출한 후 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 관 크로마토그래피(헥산)로 정제하여, 1-브로모-4-(2-에틸헥사록시)벤젠을 합성하였다. 이때, 수득률은 75%였다.

[0198]  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>- $d_6$ )  $\delta$  (TMS, ppm): 7.337.38 (m, 2H); 6.746.80 (m, 2H); 3.80 (dd,  $J = 5.6$  Hz, 0.8 Hz, 2H); 1.681.75 (m, 1H); 1.241.55 (m, 8H); 0.92 (s, 6H))

[0199] [반응식 2]



[0200]

[0201]

[0202] 3 단계: 2-(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인의 합성

[0203]

100mL 슈랭크 플라스크에 무수 테트라하이드로퓨란 7mL에 1-브로모-4-(2-에틸헥시록시)벤젠(1.01g, 3.54mmol)을 넣고 아르곤하에서 N-부틸리튬(3.8mL, 5.66mmol)을 -78°C에서 천천히 적가 및 교반을 하였다.

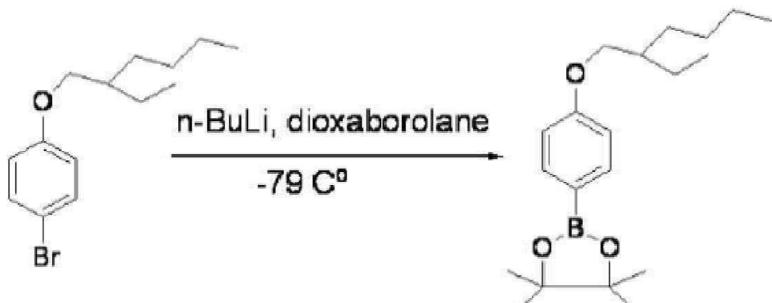
[0204]

혼합물을 1시간 동안 강하게 교반한 후 여기에 2-아이소프로록시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥소보로레인(0.87 mL, 4.26 mmol)을 -78°C에서 천천히 적가하여 2시간 동안 교반한 후, 실온에서 8시간 동안 교반시켜주었다. 반응이 종결되면 혼합물을 에틸 아세테이트와 물로 추출한 후 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 관 크로마토그래피(헥산)로 정제하여, 2-(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인을 합성하였다. 이때, 수득률은 65%였다.

[0205]

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$ )  $\delta$  (TMS, ppm): 8.7 (s, NH); 7.65 (d, 2H); 3.88 (m, 2H); 1.701.78 (m, 1H); 1.301.58 (m, 20H); 0.870.97 (m, 6H)

[0206] [반응식 3]



[0207]

[0208] 4 단계: 3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진의 합성

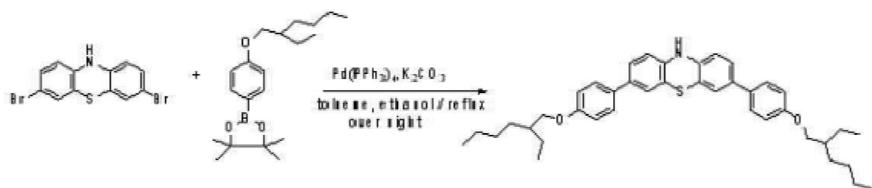
[0209]

250mL 슈랭크 플라스크에 3,7-다이브로-10H-페노티아진(1g, 2.80mmol), 2-(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인(2.1g, 6.17mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0.19g, 0.6mmol), 물에 녹인 2몰의 탄산칼륨 50mL 및 에탄올 10mL 넣고 질소하에서 110°C에서 용매로 톨루엔에 24시간 환류, 교반하였다. 반응 종결 후 혼합물을 에틸 아세테이트와 물로 수회 추출한 후 유기용액 층은 무수 마그네슘 설페이트로 건조하였다. 여과한 후에 감압 하에 용매를 제거하고 실리카 관 크로마토그래피(에틸 아세테이트:헥산=1:4)로 정제하여, 3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진을 합성하였다. 이때, 수득률은 53%였다.

[0210]

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$ )  $\delta$  (TMS, ppm): 7.76 (d, 4H); 7.21 (d, 2H); 7.13 (s, 2H); 7.0 (dd, 4H); 6.74 (d, 2H); 3.88 (m, 4H); 1.701.78 (m, 2H); 1.301.58 (m, 16H); 0.870.97 (m, 12H)

[0211] [반응식 4]



[0212]

[0213]

[0214] 5 단계: 10-(4-브로모페닐)-3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진의 합성

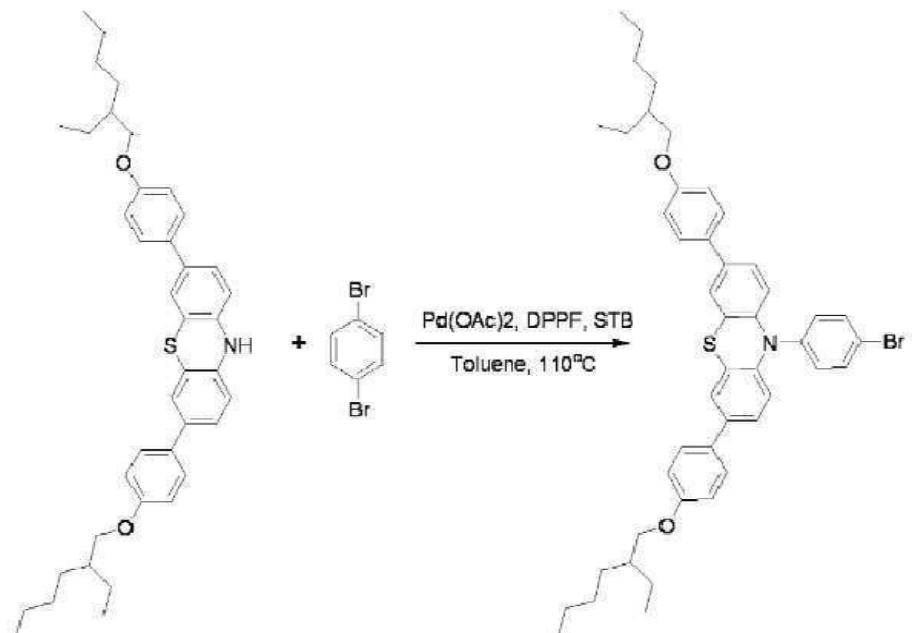
[0215]

3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진(0.50g, 0.82mmol), 1,4-디브로모 벤젠(1.0g, 4.24mmol), 팔라듐아세테이트(0.01g, 0.04mmol), 1,1-비스(다이페닐포스피노)페로센(0.045g, 0.8mmol) 및 소듐 터트-부톡사이드(0.24g, 2.50mmol)가 들어있는 250mL 슈랭크 플라스크에 무수 툴루엔 100 mL를 넣고 24시간 환류, 교반하였다. 반응이 종결되면 포화 암모늄 클로라이드 수용액을 넣은 후, 메틸렌클로라이드로 추출하여 중류수로 수회 씻어낸다. 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하여 용매를 제거하였다. 이를 실리카 판 크로마토그래피(메틸렌클로라이드-헥산=1:2)로 정제하여 10-(4-브로모페닐)-3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진을 합성하였다. 이때, 수득률은 48%였다.

[0216]

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>6</sub>) δ (TMS, ppm): 7.76 (d, 4H); 7.21 (d, 2H); 7.18 (d, 2H); 7.13 (s, 2H); 7.0 (dd, 4H); 6.74 (d, 2H); 6.35 (d, 2H); 3.88 (m, 4H); 1.70-1.78 (m, 2H); 1.30-1.58 (m, 16H); 0.87-0.97 (m, 12H))

[0217] [반응식 5]



[0218]

[0219]

[0220] 6 단계: 3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10-(4-(티오펜-2-일)페닐)-10H-페노티아진의 합성

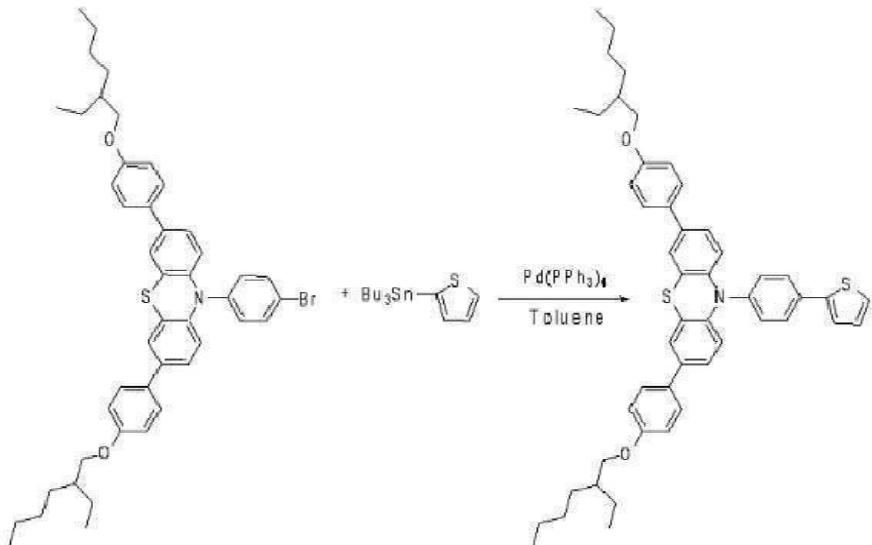
[0221]

10-(4-브로모페닐)-3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진(0.45g, 0.59mmol), 트라이부틸(티오펜-2-일)스타난(0.30g, 0.80mmol) 및 다이클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.035g, 0.05mmol)를 녹인 무수 테트라하이드로퓨란 50mL를 질소상에서 80°C로 24시간 환류 및 교반하였다. 반응이 종결되면 염산을 5mL 넣고 상온에서 교반하였다. 그 뒤 감압하에서 용매를 제거한 뒤 메틸렌클로라이드에 녹여 포화된 소듐바이카보네이트 수

용액으로 추출한 후 물로 수회 씻어 주었다. 무수 마그네슘 철페이트로 건조한 후 감압하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 관 크로마토그래피(메틸렌클로라이드)로 정제하여 3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10-(4-(티오펜-2-일)페닐)-10H-페노티아진을 합성하였다. 이때, 수득률은 39%였다.

[0222]  $^{13}\text{C}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$ )  $\delta$  (TMS, ppm): 11.9, 14.1, 23.0, 24.9, 29.6, 30.9, 40.3, 74.9, 114.9, 122.4, 123.2, 123.8, 125.5, 127.3, 127.6, 127.9, 128.0, 128.1, 128.4, 128.5, 130.8, 131.4, 138.2, 140.9, 142.7, 156.3)

[0223] [반응식 6]



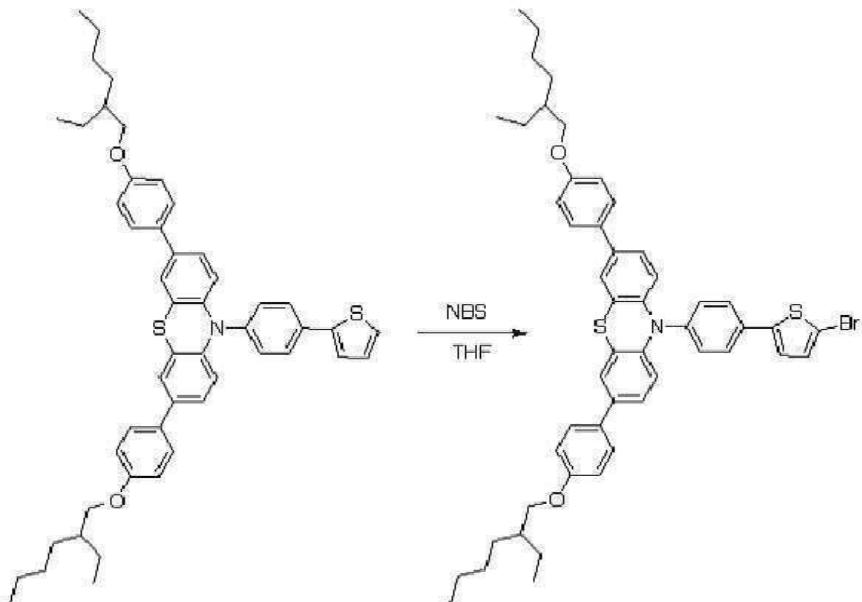
[0224]

[0225] 7 단계: 10-(4-(5-브로모티오펜-2-일)페닐)-3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진의 합성

[0226] 500mL 플라스크에 3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10-(4-(티오펜-2-일)페닐)-10H-페노티아진(4g, 5.22mmol)을 테트라 하이드로퓨란 30mL에 녹인 후 n-브로모모석신이미드(1.15g, 6.27mmol)을 테트라 하이드로 퓨란에 녹여 0°C에서 적가하면서 교반하였다. 6시간 후 반응이 종결되면 감압하여 용매를 제거하고 이를 실리카 컬럼 크로마토그래피(헥산)로 정제하여 10-(4-(5-브로모티오펜-2-일)페닐)-3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진을 합성하였다. 이때, 수득률은 70%였다.

[0227]  $^{13}\text{C}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$ )  $\delta$  (TMS, ppm): 11.9, 14.1, 23.0, 24.9, 29.6, 30.9, 40.3, 74.9, 114.9, 111.7, 122.4, 123.2, 123.8, 127.3, 128.0, 128.1, 128.4, 128.5, 129.1, 130.8, 131.1, 131.4, 140.8, 140.9, 142.7, 156.3)

[0228] [반응식 7]



[0229]

[0230]

8 단계: 3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10-(4-(5-(1-메틸-1H-페롤-2-일)티오펜-2-일)페닐)-10H-페노티아진의 합성

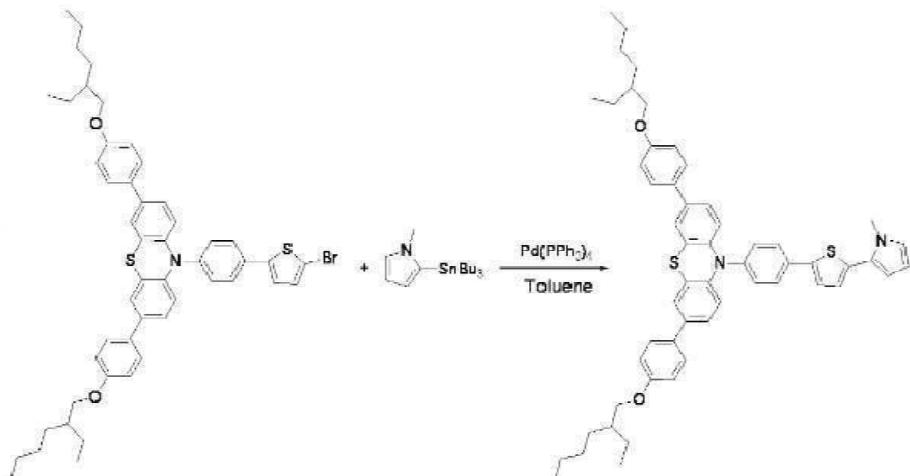
[0231]

\*10-(4-(5-브로모티오펜-2-일)페닐)-3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진(0.45g, 0.53mmol), 1-메틸-2-(트라이메틸스탄닐)-1H-페롤(0.25g, 0.68mmol) 및 디아클로로비스(트리페닐포스핀)팔라듐(0.029g, 0.04mmol)를 녹인 무수 테트라하이드로퓨란 50mL를 질소상에서 80°C로 24시간 환류 및 교반하였다. 반응이 종결되면 염산을 5mL 넣고 상온에서 교반하였다. 그 뒤 감압하에서 용매를 제거한 뒤 메틸렌클로라이드에 녹여 포화된 소듐바이카보네이트 수용액으로 추출한 후 물로 수회 씻어 주었다. 무수 마그네슘 설페이트로 건조한 후 감압 하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 관 크로마토그래피(메틸렌클로라이드)로 정제하여 3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10-(4-(5-(1-메틸-1H-페롤-2-일)티오펜-2-일)페닐)-10H-페노티아진을 합성하였다. 이때, 수득률은 41%였다.

[0232]

(<sup>13</sup>C NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>6</sub>) δ (TMS, ppm): 11.9, 14.1, 23.0, 24.9, 29.6, 30.9, 37.1, 40.3, 74.9, 108.7, 110.8, 114.9, 122, 122.4, 122.7, 123.2, 123.8, 127.3, 128.0, 128.1, 128.4, 128.5, 130.8, 131.4, 137.9, 139.6, 140.9, 142.7, 156.3)

[0233] [반응식 8]



[0234]

[0235] 9 단계: 3,4-디클로로사이클로부트-3-엔-1,2-디오엔의 합성

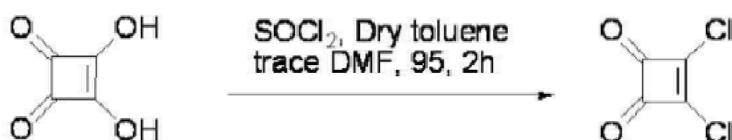
[0236]

실온에서 무수 톨루엔에 스쿠아릭 엑시드(114mg, 1mM)과 티오닐 클로라이드(238mg, 2mM) 및 무수 테트라하이드로퓨란(20  $\mu$ L)을 교반시키고, 이후 온도를 올려 95°C에서 2시간 동안 교반시켰다. 혼합물을 실온으로 식힌 후 무수 톨루엔 2mL로 씻어내어 3,4-디클로로사이클로부트-3-엔-1,2-디오엔을 합성하였다. 이때, 수득률은 48%였다.

[0237]

( $^{13}\text{C}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$ )  $\delta$  (TMS, ppm): 155.8, 187.0)

[0238] [반응식 9]



[0239]

[0240] 10 단계: 3-(5-(5-(4-(3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진-10-일)페닐)티오펜-2-일)-1-메틸-1H-페롤-2-일)-4-하이드록시사이크로브트-3-엔-1,2-디오엔의 합성

[0241]

무수 에테르 20mL에 3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10-(4-(5-(1-메틸-1H-페롤-2-일)티오펜-2-일)페닐)-10H-페노티아진(0.2g, 0.24mmol)을 녹인 상태에서 3,4-디클로로사이클로부트-3-엔-1,2-디오엔(0.036g, 0.23mmol)을 넣은 후 혼합물을 실온에서 1시간동안 교반시켰다.

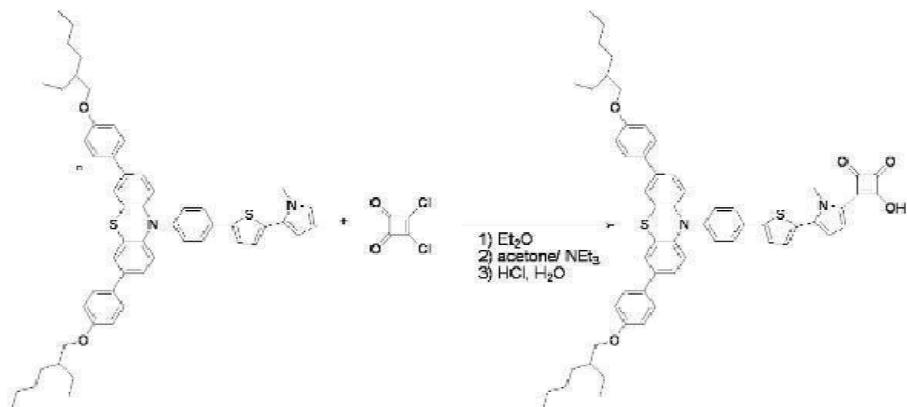
[0242]

그 후 약 20mL부피에 서스펜션 후 헥산으로 씻어 내며서 걸러냈다. 걸러낸 물질을 아세톤 20mL와 트라이에틸아민 0.2mL 혼합용매에 넣고 실온에서 6시간 동안 교반 시킨 후 용매를 제거했다. 디클로로메탄과 무수물로 수회 추출하여 유기층을 분리, 무수 마그네슘 설페이트로 건조 후 감압하여 용매를 제거했다. 실리카 판 크로마토그래피(디클로로메탄:메탄올=1:10)로 정제하여, 3-(5-(5-(4-(3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진-10-일)페닐)티오펜-2-일)-1-메틸-1H-페롤-2-일)-4-하이드록시사이크로브트-3-엔-1,2-디오엔을 합성하였다.

[0243]

( $^{13}\text{C}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$ )  $\delta$  (TMS, ppm): 11.9, 14.1, 23.0, 24.9, 29.6, 30.9, 35.0, 40.3, 74.9, 110.2, 110.8, 114.9, 122, 122.4, 123.2, 123.5, 123.8, 127.3, 128.0, 128.1, 128.4, 128.5, 130.8, 131.4, 132.3, 137.9, 139.6, 140.9, 142.7, 156.3, 187.0, 195.7, 202.8)

[0244] [반응식 10]



[0245]

[0246] 11 단계: 5-카르복시-1-헥실-2,3,3-트라이메틸-3H-인돌늄 아이오딘의 합성

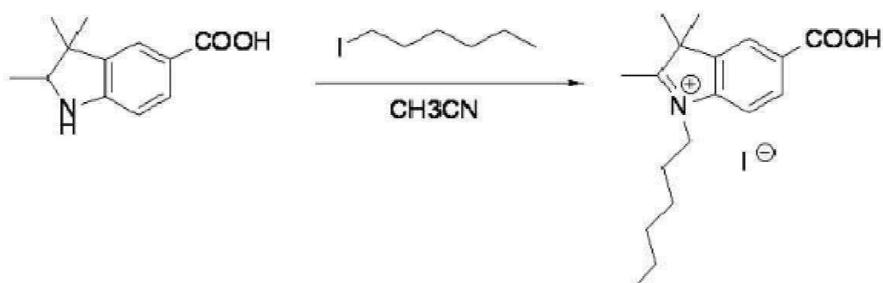
[0247]

5-카르복시-2,3,3-트라이메틸-1-옥틸-3H-인돌늄 아이오딘(15.91g, 78.3mmol) 및 1-아이오도옥탄을 100mL 아세토나이트릴에 용해시키고 질소하에서 11시간 동안 환류, 교반시켰다. 용매를 제거하고 디에틸에테르로 수회 씻어 5-카르복시-1-헥실-2,3,3-트라이메틸-3H-인돌늄 아이오딘을 합성하였다.

[0248]

$^1\text{H}$  NMR (400.13 MHz, DMSO-d6): ppm = 8.38 (s, H-4), 8.15 (d, 3J = 8.3 Hz, H-6), 8.07 (d, 3J = 8.3 Hz, H-7), 4.45 (t, 3J = 7.5 Hz, 2H; H-13), 2.87 (s, 3H; H-10), 1.57 (s, 6H; H-11+12), 1.45 1.10 (m, 12H; H-14+15+16+17+18+19), 0.83 (t, 3J = 5.5 Hz, 3H; H-20)

[0249] [반응식 11]



[0250]

[0251] 12 단계: (Z)-2-(5-(4-(3,7-비스(4-(2-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진-10-일)페닐)티오펜-2-일)-1-메틸-1H-페롤-2-일)-4-((5-카르복시-1-헥실-3,3-디메틸-3H-인돌늄-2-yl)메틸렌)-3-옥소사이크로부트-1-에놀레이트의 합성

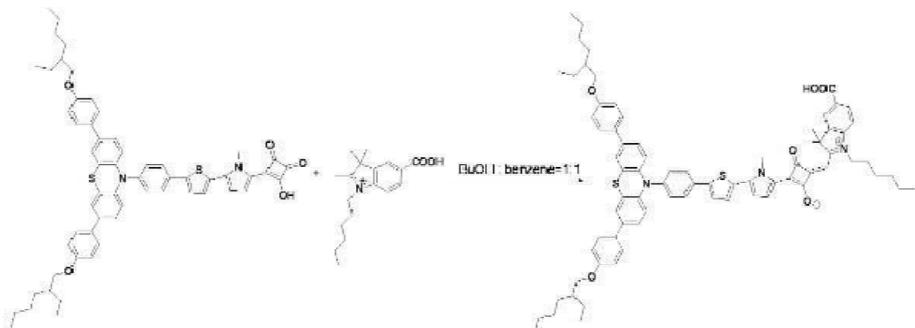
[0252]

3-(5-(4-(3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진-10-일)페닐)티오펜-2-일)-1-메틸-1H-페롤-2-일)-4-하이드록시사이크로브트-3-엔-1,2-디오엔(0.2g, 0.21mmol) 및 5-카르복시-1-헥실-2,3,3-트라이메틸-3H-인돌늄 아이오딘(0.095g, 0.24mmol)을 30mL 벤젠과 및 30mL n-부탄올의 혼합 용매에 용해시켜 Dean-Stark 장치를 이용하여 18시간 동안 환류, 교반시켰다. 용매를 제거한 후 실리카 판 크로마토그래피(디클로로메탄 : 메탄올 = 10 : 1)로 정제시켜 (Z)-2-(5-(4-(3,7-비스(4-(2-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진-10-일)페닐)티오펜-2-일)-1-메틸-1H-페롤-2-일)-4-((5-카르복시-1-헥실-3,3-디메틸-3H-인돌늄-2-yl)메틸렌)-3-옥소사이크로부트-1-에놀레이트를 합성하였다.

[0253]

$^{13}\text{C}$  NMR (300 MHz, CDCl3-d6)  $\delta$  (TMS, ppm): 11.9, 14.1, 22.7, 23.0, 24.9, 27.3, 27.5, 28.0, 29.6, 30.9, 31.5, 35.0, 40.3, 52.7, 59.0, 74.9, 110.2, 110.8, 114.9, 122, 122.4, 123.2, 123.5, 123.8, 127.3, 127.5, 127.6, 128.0, 128.1, 128.3, 128.4, 128.5, 129.9, 130.8, 131, 131.4, 137.9, 139.6, 140.9, 142.7, 146, 146.9, 147.8, 154, 156.3, 169.3, 173.1, 187.0)

[0254] [반응식 12]



[0255]

[0256]

<실시예 2> 본 발명의 스쿠아레인 유도체의 제조 2

[0257]

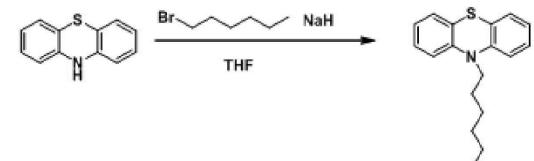
단계1: 10-헥실-10H-페노티아진 (화합물 1)의 합성

[0258]

500mL 슈뱅크 플라스크에 페노티아진 (10g, 50mmol)과, 소디움 하이드레이트 (13.2g, 55mmol) 1-브로모헥산 (99.4g, 60mmol), 트라하이드로퓨란(200mL) 넣고 질소상에서 70°C로 교반하다가 12시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 혼합물을 디클로로메탄과 물로 추출한 후 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 관 크로마토그래피(헥산)로 정제하였다. 수득률은 95%였다.

[0259]

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, acetone-d<sub>6</sub>): δ=7.18 (ddd, J=8.2, 7.3, 1.6 Hz, 2H), 7.157.11 (m, 2H), 7.00 (dd, J=8.2, 0.9 Hz, 2H), 6.92 (dt, J=7.4, 1.2 Hz, 2 H), 3.92 (t, J=6.9 Hz, 2 H), 1.821.72 (m, 2H), 1.491.39 (m, 2 H), 1.311.25 (m, 4H), 0.870.82 ppm (m, 3H)



[0260]

[0261]

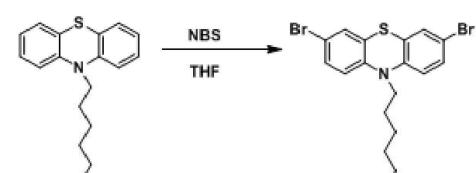
단계 2: 3,7-다이브로모-10-헥실-10H-페노티아진 (화합물 2)의 합성

[0262]

250mL 플라스크에 화합물 1 (2g, 7mmol), 트라하이드로퓨란(20mL) 넣어주고 N-브로모숙신이미드 (2.6g, 14mmol)을 45mL 트라이하이드로퓨란에 녹여 첨가 칼대기를 이용 넣어준 후, 1시간 이상 교반하였다. 반응이 종결되면 진공상태에서 용매를 증발시킨 후 실리카 관 크로마토그래피(에탈 아세테이트:헥산=1:8)로 정제하였다. 수득률은 70%였다.

[0263]

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>): δ=7.59 (m, 2 H), 7.12 (m, 2 H), 6.88 (m, 3H), 3.82 (t, J=7.2 Hz, 2H), 1.79 (m, J=7.1 Hz, 2 H), 1.42 (m, 2 H), 1.33 (m, 16H), 0.87 ppm (t, J=6.6, 3H)



[0264]

## [0265] 단계 3: 1-브로모-4-(2-에틸헥시록시)벤제(화합물 3)의 합성

[0266] 500mL 슈랭크 플라스크에 4-브로모페놀 (15.0 g, 86.7 mmol), 포타슘 칼보레이트 (40.0 g, 289 mmol)과 N,N-디멜틸포름아미드 300mL 넣은 후 3-(브로모메틸)헵탄 (20.1 g, 104 mmol) 넣고 질소상에서 70°C로 교반하다가 24시간 동안 교반하였다. 반응이 종결되면 혼합물을 에틸 아세테이트와 물로 추출한 후 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하에 용매를 제거 하였다. 이를 실리카 관 크로마토그래피(헥산)로 정제하였다. 수득률은 75%였다.

[0267]  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$ )  $\delta$  (TMS, ppm): 7.337.38 (m, 2H); 6.746.80 (m, 2H); 3.80 (dd,  $J = 5.6$  Hz, 0.8 Hz, 2H); 1.681.75 (m, 1H); 1.241.55 (m, 8H); 0.92 (s, 6H).

## [0268] 단계 4: 2-(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인(화합물 4)의 합성

[0269] 100mL 슈랭크 플라스크에 무수 테트라하이드로퓨란 7mL에 1-브로모-4-(2-에틸헥시록시)벤제 (1.01 g, 3.54 mmol)을 넣고 아르곤하에서 N-부틸리튬 (3.8 mL, 5.66 mmol)을  $-78^\circ\text{C}$ 에서 천천히 적가 및 교반을 하였다. 혼합물은 1시간 동안 강하게 교반한 후 여기에 2-아이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로레인 (0.87 mL, 4.26 mmol)을  $-78^\circ\text{C}$ 에서 천천히 적가하여 2시간 동안 교반한 후 실온에서 8시간동안 교반시켜주었다. 반응이 종결되면 혼합물을 에틸 아세테이트와 물로 추출한 후 유기층은 마그네슘 설페이트로 건조시킨 후 감압하에 용매를 제거 하였다. 이를 실리카 관 크로마토그래피(헥산)로 정제하였다. 수득률은 65%였다.

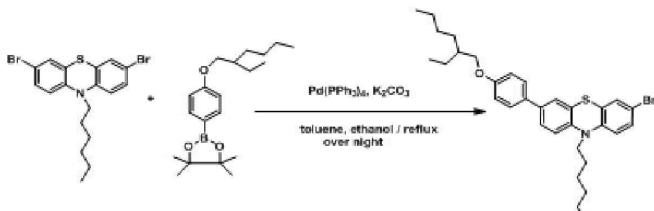
[0270]  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3\text{-d}_6$ )  $\delta$  (TMS, ppm): 8.7 (s, NH); 7.65 (d, 2H); 3.88 (m, 2H); 1.701.78 (m, 1H); 1.301.58 (m, 20H); 0.870.97 (m, 6H).

## [0271] 단계 5: 3-브로모-7-(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10-헥실-10H-페노티아진

## [0272] 3,7-비스(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진(화합물 5)의 합성

[0273] 250mL 슈랭크 플라스크에 화합물 2(9.8g, 22.3mmol), 화합물 4(7g, 21mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (1.4g, 1.2mmol), 물에 녹인 2몰의 포타슘 칼보네이트 50mL, 에탄올 10mL 넣고 질소하에서 110°C에서 용매 툴루엔에 24시간 환류, 교반하였다. 반응 종결 후 혼합물을 에틸 아세테이트와 물로 수회 추출한 후 유기용액 층은 무수 마그네슘 설페이트로 건조하였다. 여과한 후에 감압 하에 용매를 제거하고 실리카 관 크로마토그래피(에틸 아세테이트:헥산 =1:4)로 정제하였다. 수득률 42%였다.

[0274]  $^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Acetone- $\text{d}_6$ ):  $d=7.65$  (d, 2H); 7.59 (m, 2 H), 7.12 (m, 2 H), 6.88 (m, 3H), 3.88 (m, 2H), 3.82 (t,  $J=7.2$  Hz, 2H), 1.79 (m,  $J=7.1$  Hz, 2 H), 1.701.78 (m, 1H), 1.42 (m, 2 H), 1.33 (m, 16H), 1.301.58 (m, 20H) 0.87 ppm (t,  $J=6.6$ , 3H); 0.870.97 (m, 6H).



## [0275]

[0276]

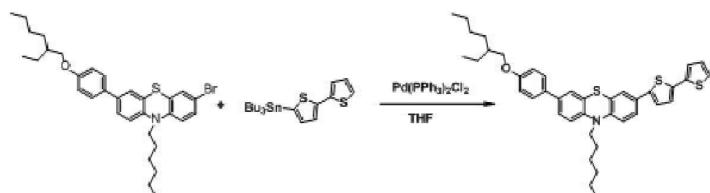
단계 6: 3-(2,2'-바이티오펜-5-일)-7-(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10-헥실-10H-페노티아진 (화합물 6)의 합성

[0277]

화합물 5 (0.45 g, 0.97 mmol), 트라이부틸(바이티오펜-2-일)스타난 (0.15 g, 0.34 mmol)과 다이클로로비스(트리페닐포스핀) 팔라듐 (0.052 g, 0.074 mmol)를 녹인 무수 테트라하이드로퓨란 50 mL를 질소상에서 80 °C로 24시간 환류 및 교반하였다. 반응이 종결되면 염산을 5 mL 넣고 상온에서 교반하였다. 그 뒤 감압하에서 용매를 제거한 뒤 메틸렌클로라이드에 녹여 포화된 소듐바이카보네이트 수용액으로 추출한 후 물로 수회 씻어 주었다. 무수 마그네슘 설페이트로 건조한 후 감압하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 관 크로마토그래피(메틸렌클로라이드)로 정제하였다. 수득률은 60%였다.

[0278]

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>): δ=7.73 (m, 2H), 7.69 (d, 1H), 7.65 (d, 2H); 7.59 (m, 2H), 7.25 (d, 1H), 7.17 (t, 1H), 7.12 (m, 2H), 6.88 (m, 3H), 3.88 (m, 2H), 3.82 (t, J=7.2 Hz, 2H), 1.79 (m, J=7.1 Hz, 2H), 1.70-1.78 (m, 1H), 1.42 (m, 2H), 1.33 (m, 16H), 1.30-1.58 (m, 20H) 0.87 ppm (t, J=6.6, 3H); 0.87-0.97 (m, 6H).



[0279]

[0280]

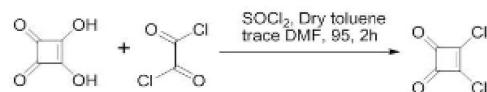
단계 7: 3,4-디클로로사이크로부트-3-엔-1,2-디오엔(화합물 7)의 합성

[0281]

실온에서 무수 톨루엔에 스쿠아릭 엑시드 (114mg, 1mM)과 티오닐 클로라이드 (238mg, 2mM) 그리고 무수 테트라하이드로퓨란 (20 μL) 교반시키다가 온도를 올려 95°C에서 2시간 동안 교반시켰다. 혼합물을 실온으로 식힌 다음 무수 톨루엔 2mL로 씻어내어 얻어냈다. 수득률은 48%였다.

[0282]

<sup>13</sup>C NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>-d<sub>6</sub>) δ (TMS, ppm): 155.8, 187.0



[0283]

[0284]

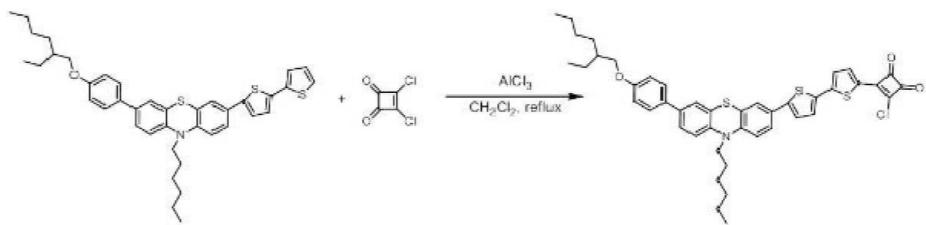
단계 8: 3-클로로-4-(5'-(7-(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10-헥실-10H-페노티아진-3-일)-2,2'-바이티오펜-5-일)사이클로부트-3-엔-1,2-디오엔 (화합물 8)의 합성

[0285]

플라스크에 화합물 6 (1.3g, 2.1mmol)과 화합물 7 (0.7g, 5.18mmol), 알루미늄클로라이드 (0.33, 2.48mmol)을 넣고 다이클로로메탄을 20mL 적가한 후 질소상에서 30°C에서 환류 및 교반하였다. 메틸렌클로라이드에 녹여 중류수로 추출한 후 물로 수회 씻어 주었다. 무수 마그네슘 설페이트로 건조한 후 감압하에 용매를 제거하였다. 이를 실리카 관 크로마토그래피 (애탈 아세테이트:헥산=1:8)로 정제하였다. 수득률은 20%였다.

[0286]

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, Acetone-d<sub>6</sub>): δ=7.73 (m, 2H), 7.65 (d, 2H); 7.59 (m, 2H), 7.25 (d, 1H), 7.17 (d, 1H), 7.12 (m, 2H), 6.88 (m, 3H), 3.88 (m, 2H), 3.82 (t, J=7.2 Hz, 2H), 1.79 (m, J=7.1 Hz, 2H), 1.70-1.78 (m, 1H), 1.42 (m, 2H), 1.33 (m, 16H), 1.30-1.58 (m, 20H) 0.87 ppm (t, J=6.6, 3H); 0.87-0.97 (m, 6H).



[0287]

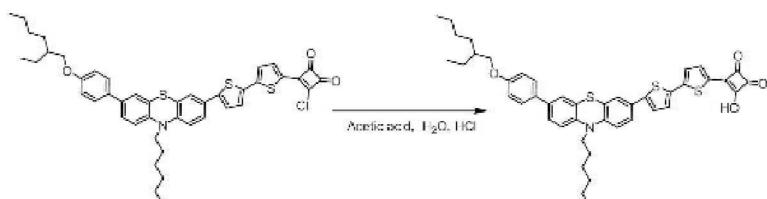
단계 9: 3-(5'-(7-(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진-3-일)-2,2'-바이티오펜-5-일)-4-하이드록시사이크로-3-엔-1,2-다이엔 (화합물 9)의 합성

[0289]

플라스크에 화합물 8 (50mg, 0.07mmol)을 넣고 아세틱 엑시드 3.6mL, 증류수 3.6mL, HCl 0.5mL에 적가하여 녹인 후, 100°C에서 12시간 환류 및 교반하였다. 25°C로 식힌 후 김암하에서 용매를 제거한 뒤 이를 실리카관 크로마토그래피(크로로포름 : 메탄올=1:1)로 정제하였다. 수득률은 50%였다.

[0290]

$^1\text{H}$  NMR (300 MHz, Acetone- $d_6$ ):  $\delta$ =16.8 (s, OH), 7.73 (m, 2H), 7.65 (d, 2H); 7.59 (m, 2H), 7.25 (d, 1H), 7.17 (d, 1H), 7.12 (m, 2H), 6.88 (m, 3H), 3.88 (m, 2H), 3.82 (t,  $J=7.2$  Hz, 2H), 1.79 (m,  $J=7.1$  Hz, 2H), 1.70-1.78 (m, 1H), 1.42 (m, 2H), 1.33 (m, 16H), 1.30-1.58 (m, 20H) 0.87 ppm (t,  $J=6.6$ , 3H); 0.87-0.97 (m, 6H).



[0291]

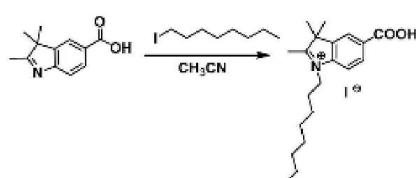
단계 10: 5-칼복시-1-헥실-2,3,3-트라이메틸-3H-인돌늄 아이오딘(화합물 10)의 합성

[0293]

5-칼복시-2,3,3-트라이메틸-1-옥틸-3H-인돌늄 아이오딘 (15.91g, 78.3mmol)과 1-아이오도옥탄을 100mL 아세토나이트릴에 용해시키고 질소하에서 11시간동안 환류, 교반시켰다. 용매를 날리주고서 디에틸에테르로 수회 씻어 얹어냈다.

[0294]

$^1\text{H}$  NMR (400.13 MHz, DMSO- $d_6$ ):  $\delta$ /ppm = 8.38 (s, H-4), 8.15 (d, 1H), 8.07 (d, 1H), 4.45 (t, 2H), 2.87 (s, 3H), 1.57 (s, 6H), 1.45-1.10 (m, 12H), 0.83 (t, 3H).



[0295]

단계 11: (Z)-4-((5-칼복시-3,3-다이메틸-1-옥틸-3H-인돌늄-2-일)메틸렌)-2-(5'-(7-(4-(2-에틸헥시록시)페닐)-10H-페노티아진-3-일)-2,2'-바이티오펜-5-일)-3-옥소사이크로부트-1-에놀레이트 (화합물 11)의 합성

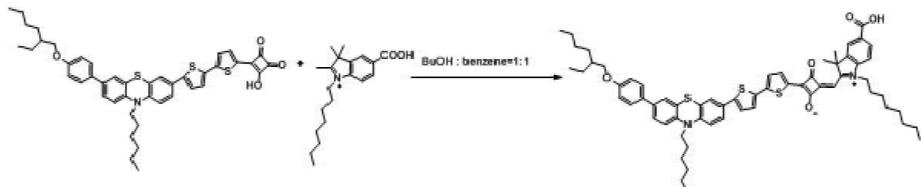
[0297]

화합물 9 (0.2g, 0.21mmol)과 화합물 10 (0.095g, 0.24mmol)을 30mL 벤젠과 30mL n-부탄을 혼합 용매에 용해시켜 Dean-Stark 장치를 이용하여 18시간 동안 환류, 교반시켰다. 용매를 제거한 후 실리카관 크로마토그래피(디

클로로메탄 : 메탄올 = 10 : 1)로 정제시켰다.

[0298]

<sup>1</sup>H NMR (300 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ=16.8 (s, OH), 8.38 (s, 1H), 8.15 (d, 1H), 8.07 (d, 1H), 7.73 (m, 2H), 7.65 (d, 2H), 7.59 (m, 2H), 7.25 (d, 1H), 7.17 (d, 1H), 7.12 (m, 2H), 6.88 (m, 3H), 4.45 (t, 2H), 3.88 (m, 2H), 3.82 (t, J=7.2 Hz, 2H), 2.87 (s, 3H), 1.79 (m, J=7.1 Hz, 2H), 1.701.78 (m, 1H), 1.42 (m, 2H), 1.57 (s, 6H), 1.451.10 (m, 12H), 1.33 (m, 16H), 1.301.58 (m, 20H) 0.87 ppm (t, 3H); 0.870.97 (m, 6H), 0.83 (t, 3H).



[0299]

#### <실시예 3> 본 발명의 스쿠아레인 유도체를 포함하는 염료감응 태양전지용 염료의 제조 1

에탄올 용매에 실시 예2의 스쿠아레인 유도체를 혼합하여 0.3m몰(M) 농도의 염료감응 태양전지용 염료를 제조하였다.

[0302]

#### <실시예 4> 본 발명의 스쿠아레인 유도체를 포함하는 염료감응 태양전지용 염료의 제조 2

상기 실시 예3에서 제조된 염료에 30.m몰(M)농도의 CDCA 공흡착제를 혼합하여 염료감응 태양전지용 염료를 제조하였다.

[0304]

#### <실시예 5> 본 발명의 염료감응 태양전지용 염료를 포함하는 염료감응 태양전지의 제조 1

다음의 공정에 따라 염료감응 태양전지를 제조하였다.

[0306]

FTO 유리기판을 수산화나트륨 세정용액에 넣고 1시간 동안 초음파 세척한 후, 중류수와 에탄올을 이용하여 세척하고, 질소가소를 이용해 건조시켰다. 세척된 FTO 유리기판을 40mM 농도의 TiCl<sub>4</sub> 수용액에 담근 후에 70° C 오븐에서 30분 간 가열하였다. TiCl<sub>4</sub> 처리된 FTO 유리기판을 중류수와 에탄올을 이용하여 세척한 후, 질소 가스를 이용하여 건조시키고, 80° C 오븐에서 10분 간 가열하였다. 이어서, TiCl<sub>4</sub> 처리된 FTO 유리기판에 13nm 입자 크기의 TiO<sub>2</sub> 페이스트를 닥터 블레이드(doctor blade) 방법으로 코팅하고, 상온에서(20° C) 2시간 동안 건조시켰다. TiO<sub>2</sub>가 코팅된 FTO 유리기판을 80° C 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다. 이어서, TiO<sub>2</sub>가 코팅된 FTO 유리기판을 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500° C에서 30분간 소성시켰다. 상기 소성된 FTO 유리기판을 입자크기 400nm인 TiO<sub>2</sub> 페이스트를 닥터 블레이드 방법으로 코팅하였다. 그리고 상온에서(20° C) 2시간 동안 건조시킨 후, 가열로를 이용하여 서서히 온도를 올리면서 최대 500° C에서 30분간 소성시켰다. 이어서, 상기 소성된 FTO 유리기판을 40mM TiCl<sub>4</sub> 수용액에 30분 동안 담근 후, 중류수와 에탄올을 이용하여 세척하고 질소 가스를 이용하여 건조시키고, 80° C 오븐에서 10분 동안 건조하였다. 이어서, 상기 건조된 FTO 유리기판을 히팅건(heating gun)을 이용하여 30분 동안 소결한 후에 0.3mM로 희석된 실시예3 용매에 딥핑(dipping)하여 12시간 동안 염료와 공흡착 전공수송물질을 흡착시켰다. 상기 염료가 흡착된 FTO 유리기판을 에탄올로 세척한 후, 질소 가스를 이용하여 건조시켰다. FTO 유리기판(상대전극용)에 전해질을 주입하기 위한 지름 0.6mm의 두개 구멍을 한 개 뚫었다. 이어서, FTO 유리기판을 H<sub>2</sub>O/아세톤/HC1(4:4:2, v/v/v%) 수용액에 1시간 동안 담가서 초음파 세척기로 세척하고, 70° C 오븐에서 30분 동안 건조시켰다. 이어서, FTO 유리기판을 Pt 용액(1mL 에탄올 용액에 2mg의 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>을 녹인)으로 스판 코팅한 후 히팅건을 이용하여 400° C에서 15분간 가열시켰다. 상기에서 제조된 산화전극과 환원전극을 고분자 실링 필름(sealing film)을 이용하여 80° C로 가열된 핫프레스(hot press)를 이

용하여 합체하였다. 상기 두개 구멍을 실링필름과 커버 글래스(cover glass)로 밀봉하였다.

**[0307] <실시예 6> 본 발명의 염료감응 태양전지용 염료를 포함하는 염료감응 태양전지의 제조 2**

실시예 4에서 제조된 용매를 상기 실시예 5과 동일한 방법으로 태양전지를 제조하였다.

**[0309] <실험예 1> 본 발명의 스쿠아레인 유도체의 질량분석**

실시예 2의 화합물의 합성을 확인하기 위하여, matrix-assisted laser desorption-ionization -time-of-flight mass spectrometer (MALDI-TOF MS) 으로 확인하여 도 1에 도시하였다.

**[0311] <실험예 2> 본 발명의 스쿠아레인 유도체의 UV-vis absorption & PL spectra**

공지의 방법에 따라, 실시예 2 화합물을 THF 용매에 혼합하여 UV-vis absorption & PL spectra로 확인하였고, 결과를 도2와 표1에 나타내었다.

**표 1**

Dye	Absorption		Emission
	$\epsilon$ at $\lambda_{\text{max}}$ /M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	Cut off	$\lambda_{\text{max}}$ /nm
SQ 2	667 (75106)	703	735

**[0314] <실험예 3> 본 발명의 스쿠아레인 유도체의 HOMO 측정**

공지의 방법에 따라, CV측정법을 사용하여 실시예 2의 HOMO를 측정하였고 도3과 표2에 도시하였다.

**표 2**

Dye	EOX	EO_0	EOX - EO_0
	/V (vs. NHE)	/V (vs. NHE)	/eV
SQ2	0.92	-0.75	1.68

**[0317] <실험예 4> 본 발명의 스쿠아레인 유도체의 광변환 효율 측정**

실시예 5 및 실시예 6 각각의 염료감응 태양전지를 사용하여 1 sun(100 mW/cm<sup>2</sup>) 일루미네이션(illumination) 조건에서 광전류-전압을 측정하여 도4 및 표 3에 도시되었다.

**표 3**

Dye	Absorbent	$J_{sc}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$V_{oc}$ (V)	FF	$\eta$ (%)
SQ2	-	4.3	0.381	71.4	1.2
	30mM CDCA	8.6	0.435	68.1	2.6

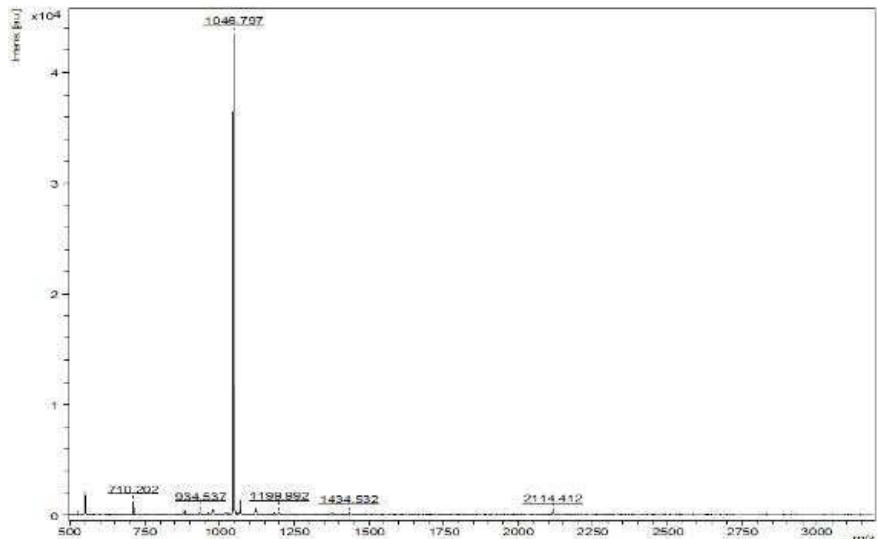
**[0320]**

위 결과를 참고하면, 본 발명의 스쿠아레인 유도체는 우수한 광변환 효율을 가지며, 넓은 영역의 빛을 흡수하여

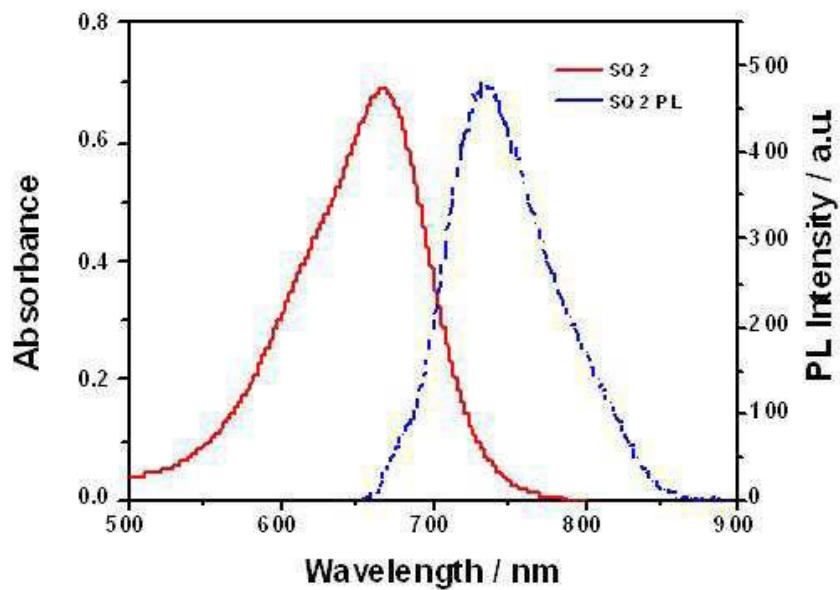
염료감응 태양전지용 염료로써 매우 우수한 특성을 가짐을 알 수 있다.

## 도면

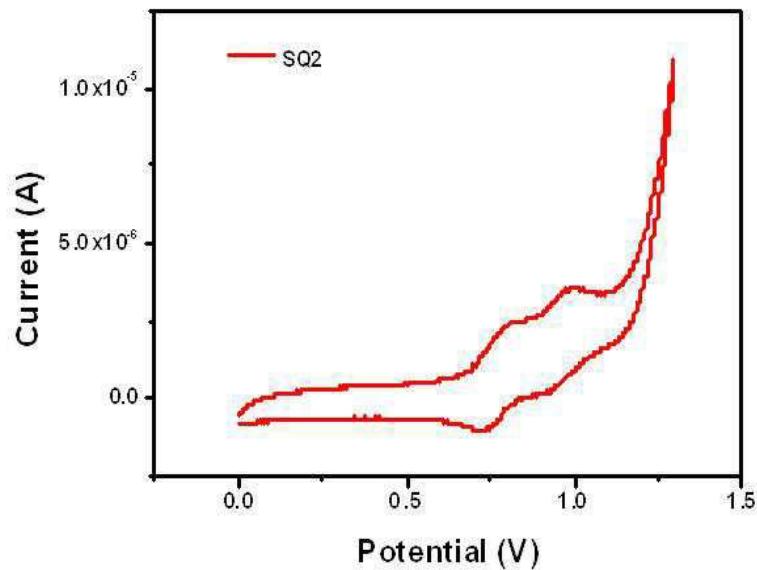
### 도면1



### 도면2



도면3



도면4

