(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2024-0115023
(43) 공개일자 2024년07월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 487/04 (2006.01) *H01G 9/20* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07D 487/04 (2022.08)
H01G 9/2027 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2023-0007432
(22) 출원일자 2023년01월18일
심사청구일자 2023년01월18일

(71) 출원인
울산과학기술원
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50
(72) 발명자
권태혁
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
임성준
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
윤소연
울산광역시 울주군 언양읍 유니스트길 50 울산과학기술원
(74) 대리인
오위환, 나성곤, 정기택

전체 청구항 수 : 총 10 항

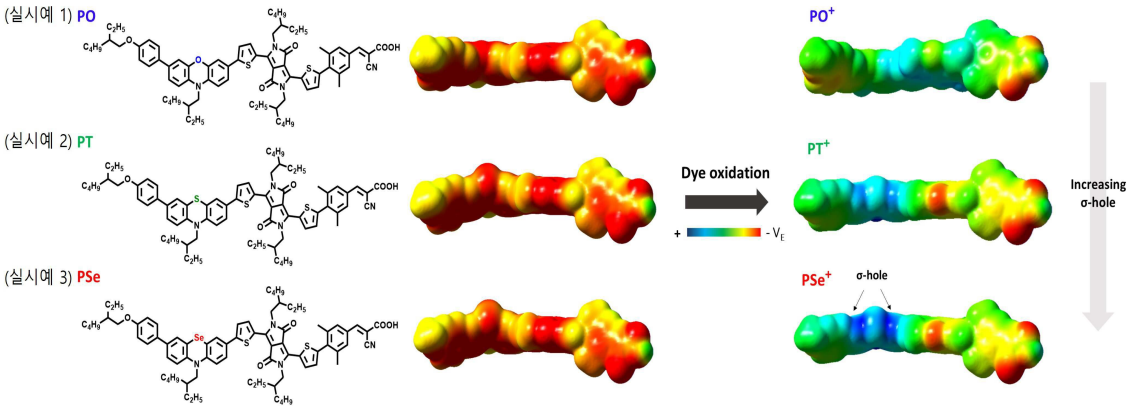
(54) 발명의 명칭 **Donor-Pi-Acceptor 구조의 광 활성 시그마-홀 분자 화합물**

(57) 요 약

본 발명은 시그마-홀 분자 화합물에 관한 것으로, 상세하게는 빛에 의해 시그마-홀을 형성하는 분자 화합물에 관한 것이다. 본 발명의 분자 화합물은 하기 화학식으로 표시되며, 종래 withdrawing group을 도입하는 방식이 아닌 Donor-Pi-Acceptor 구조를 활용함으로써 제조방식이 간단하고 복잡하지 않게 합성, 생산 가능하여 제조 시간

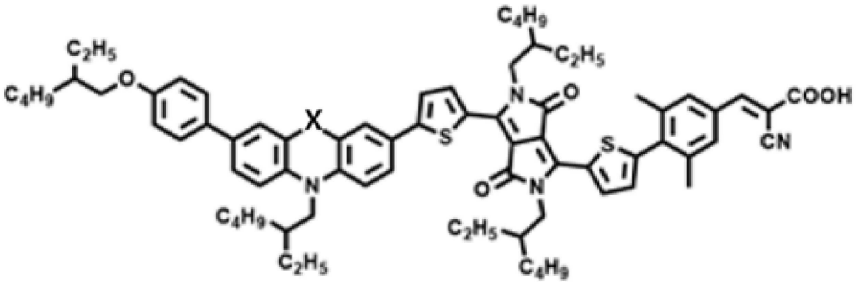
(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



을 줄이고 단가를 절감 할 수 있다. 본 발명의 분자 화합물은 빛에 의해 시그마-홀이 형성될 수 있으므로 기존 음이온 인식, 촉매 외에 스마트 윈도우 태양전지 등 다양한 분야에 활용할 수 있다.

[화학식 1]



(상기 X는 O, S, Se 중에서 선택된다.)

(52) CPC특허분류
H01G 9/2059 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711155481
과제번호	2021M3H4A1A03051390
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	나노소재기술개발
연구과제명	바이오매스를 이용한 산소 프리 무독성 광전기화학 전자 추출 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	울산과학기술원
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

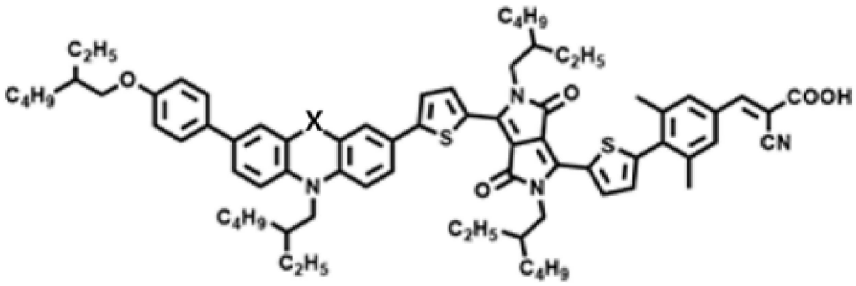
명 세 서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로 표시되는 시그마-홀 분자 화합물.

[화학식 1]

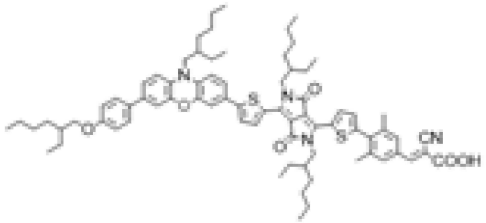


(상기 X는 O, S, Se 중에서 선택된다.)

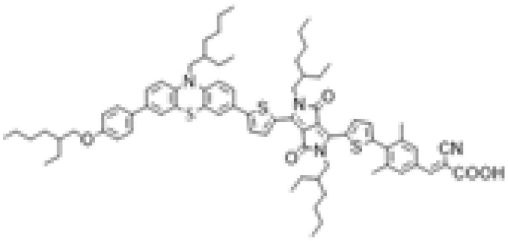
청구항 2

하기 화학식 2 내지 4 중에서 어느 하나로 표시되는 분자 화합물.

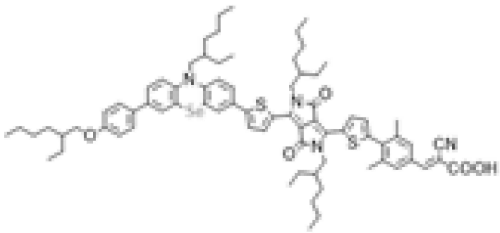
[화학식 2]



[화학식 3]



[화학식 4]



청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

Donor-Pi-Acceptor 구조를 도입하고 Donor 위치는 oxygen, sulfur, selenium 중에서 선택되는 어느 하나인 것을 특징으로 하는 분자 화합물.

청구항 4

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 분자 화합물 및 산화물을 포함하는 복합체.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 산화물은 TiO_2, ZnO, CdS, ZrO_2, SnO_2, V_2O_2, WO_3, $SrTiO_3$, $KTaQ_3$, Nb_2O_5 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 복합체.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 분자 화합물을 포함하는 전지.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

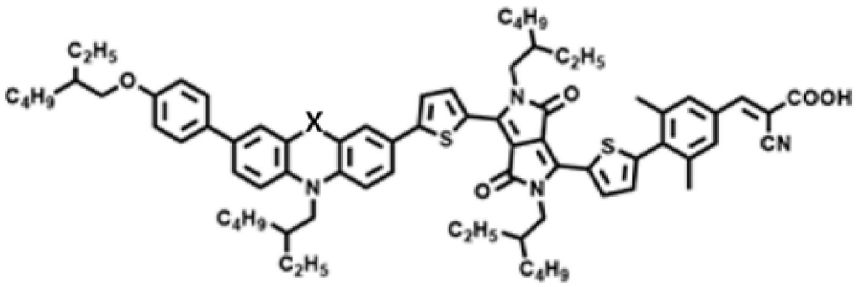
상기 전지는 염료감응 태양전지인 것을 특징으로 하는 전지.

청구항 8

광 흡수 소자, 전자전달 소자를 포함하는 태양전지로서,

상기 광 흡수 소자는 하기 화학식 1로 표시되는 분자 화합물인 것을 특징으로 하는 태양전지.

[화학식 1]



(상기 X는 O, S, Se 중에서 선택된다.)

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 전자전달 소자는 TiO_2, ZnO, CdS, ZrO_2, SnO_2, V_2O_2, WO_3, $SrTiO_3$, $KTaQ_3$, Nb_2O_5 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 태양전지.

청구항 10

제 8 항의 태양전지를 포함하는 스마트 윈도우.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 시그마-홀 분자 화합물에 관한 것으로, 상세하게는 빛에 의해 시그마-홀을 형성하는 분자 화합물에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 시그마-홀(Sigma-hole)이란 원소주기율표 14~17족에서 주로 나타나는 효과로, 이 원소들이 강한 withdrawing group과 공유결합(Covalent bonding)을 할 때, 결합의 반대쪽 영역에 양전하가 띄는 현상을 말한다. 원소번호가 클수록, 17족으로 갈수록 그 효과는 강해지며, 이러한 현상은 음전하를 띈 물질을 끌어당길 수 있어 음이온 인식(anion recognition), 촉매 등에 이용되고 있다.

[0003] 기존의 보고된 시그마-홀 분자들은 강력한 시그마-홀을 만들기 위해 강한 withdrawing group을 붙이거나 원소 자체를 산화시키는 방법을 이용하기 때문에 합성방법이 복잡하고 까다로워서 어려움이 있었다. 또한, 이러한 분자들은 단순히 anion recognition 또는 촉매로만 활용되고 있을 뿐 다양한 분야에 적용하는 데에 한계가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0004] 본 발명의 목적은 복잡하고 까다로운 방법이 아닌 간단한 합성으로 강력한 시그마-홀을 갖는 분자 화합물을 제공하는 것이다.

[0005] 본 발명의 다른 목적은 종래 withdrawing group을 도입하는 방식이 아닌 Donor-Pi-Acceptor 구조를 활용한 시그마-홀 분자 화합물을 제공하는 것이다.

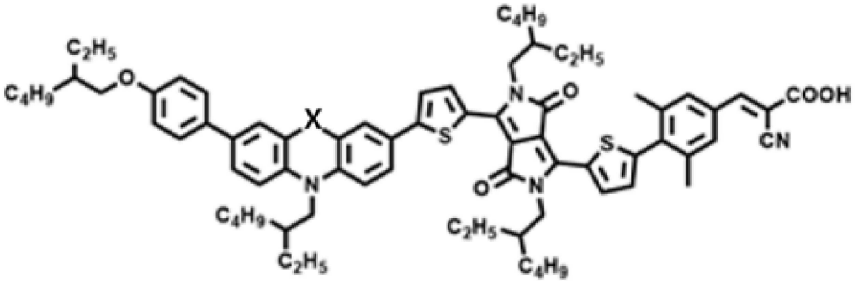
[0006] 본 발명의 다른 목적은 빛에 의해 시그마-홀을 형성하는 화합물을 제공함으로써 적용 범위가 음이온 인식, 촉매 뿐으로 한정되었던 시그마-홀 분자 화합물을 그 외 태양전지, 스마트 윈도우 등 다양한 분야에 활용하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0007] 본 발명의 목적을 해결하기 위하여, 시그마-홀 분자 화합물로서 Donor-Pi-Acceptor 구조를 적용하고 Donor 위치에 oxygen, sulfur, selenium 중에서 선택되는 하나의 원자를 도입한다.

[0008] 본 발명의 목적을 해결하기 위하여, 본 발명은 하기 화학식으로 표시되는 분자 화합물을 제공한다.

[0009] [화학식 1]

[0010] 

[0011] (상기 X는 O, S, Se 중에서 선택된다.)

[0012] 본 발명은 상기의 시그마-홀 분자 화합물에 산화물을 더 포함하는 복합체로서 빛에 의해 시그마-홀이 생성되고 온-오프 작동이 구현되어 다양한 분야에 활용할 수 있는 복합체를 제공한다.

[0013] 본 발명은 또한 상기의 복합체를 이용한 염료감응 태양전지를 제공한다.

[0014] 본 발명은 또한 상기의 염료감응 태양전지를 이용한 스마트 윈도우를 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명에 따르면, 시그마-홀을 가진 화합물을 생성하기 위하여 종래 withdrawing group을 도입하는 방식이 아닌 Donor-Pi-Acceptor 구조를 활용함으로써 제조방식이 간단하고 복잡하지 않게 합성, 생산 가능하여 제조 시간을 단축하고 단가를 절감 할 수 있다.

[0016] 본 발명에 따르면, 상기의 시그마-홀 분자 화합물은 빛에 의해 시그마-홀이 형성될 수 있으므로 기존 음이온 인식, 촉매 외에 스마트 윈도우 태양전지 등 다양한 분야에 활용할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 분자 화합물이 빛에 의해 산화되어 시그마-홀이 형성된 것을 나타낸 이미지이다.

도 2는 본 발명의 분자 화합물을 이루는 Donor-Pi-Acceptor 구조를 나타낸 그림이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 분자 화합물의 합성에 관한 반응식이다.

도 4는 본 발명의 분자 화합물이 빛에 따라 변화하는 원리를 나타낸 메커니즘이다.

도 5는 본 발명의 복합체를 이용한 염료감응 태양전지에서 빛에 따라 변화하는 메커니즘을 나타낸 이미지이다.

도 6 내지 8의 (a), (b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 분자 화합물들에 대한 H-NMR과 C-NMR 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 분자 화합물에 대한 XANES 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 분자 화합물들에 대한 XPS 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 분자 화합물들에 대한 SWV 실험 결과를 나타낸 그래프이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 스마트 윈도우에 빛 조사 전 후를 나타낸 그래프와 사진이다.

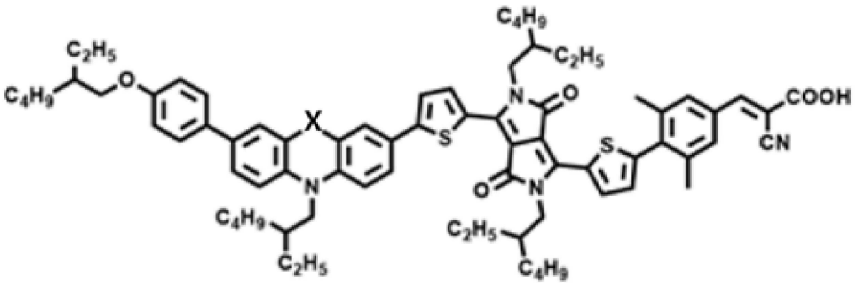
도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 스마트 윈도우에 빛 조사 전 후를 나타낸 그래프와 사진이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명을 더 쉽게 이해하기 위해 편의상 특정 용어를 본원에 정의한다. 본원에서 달리 정의하지 않는 한, 본 발명에 사용된 과학 용어 및 기술 용어들은 해당 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에 의해 일반적으로 이해되는 의미를 가질 것이다. 또한, 문맥상 특별히 지정하지 않는 한, 단수 형태의 용어는 그것의 복수 형태도 포함하는 것이며, 복수 형태의 용어는 그것의 단수 형태도 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0020] 본 발명은 시그마-홀 분자 화합물에 관한 것으로, 상세하게는 빛에 의해 시그마-홀을 형성하는 분자 화합물에 관한 것이다. 본 발명에 따르면 본 발명의 분자 화합물은 하기 화학식 1로 표시된다.

[0021] [화학식 1]



[0022]

[0023] (상기 X는 O, S, Se 중에서 선택된다.)

[0024] 도 2는 본 발명의 분자 화합물을 이루는 Donor-Pi-Acceptor 구조를 나타낸 그림이다. 도 2를 참고하여 살펴보면, 본 발명의 분자 화합물은 Donor-Pi-Acceptor 구조를 갖으면서도 시그마-홀을 형성할 수 있다. 종래

시그마-홀을 형성할 수 있는 화합물을 만들기 위해 일반적으로 강한 withdrawing group을 붙이거나 원소 자체를 산화시키는 방식을 사용하였다. 이에 반하여 본 발명은 Donor-Pi-Acceptor 구조를 도입하여 시그마-홀을 형성할 수 있으므로 제조방식이 비교적 간단하고 까다롭지 않은 환경에서 합성이 가능하다.

[0026] 도 1은 본 발명에 따른 분자 화합물이 빛에 의해 산화되어 시그마-홀이 형성된 것을 나타낸 이미지이다. 본 발명에서 Donor 위치는 oxygen, sulfur, selenium 중에서 선택되는 어느 하나가 결합될 수 있다. 본 발명의 분자 화합물은 바닥 상태(ground state)에서는 시그마-홀이 존재하지 않지만 전압이나 빛에 의해 들뜬 상태(excited state)가 되면 Donor 위치에서 시그마-홀이 형성된다. 이렇게 형성된 시그마-홀은 양전하를 띄게 되고 음전하 물질을 강력하게 끌어 당길 수 있다. 본 발명의 분자 화합물이 염료감응 태양전지의 염료로 적용되는 경우 전해질로부터 I^- 이온 외에 I_3^- 이온과도 상호작용 할 수 있어 폭 넓은 색 변화가 일어나는 장점이 있다.

[0028] 본 발명의 분자 화합물은 산화물과 함께 복합체를 이룰 수 있다. 본 발명의 복합체는 빛을 흡수하여 전자를 생성할 수 있다. 본 발명의 분자 화합물은 산화물의 표면에 흡착 또는 결합되어 산화물과 연결되어 있으며, 빛 조사 시 산화되어 전자를 생성하고 생성된 전자는 산화물을 통해 이동한다. 본 발명에서 산화물은 TiO_2, ZnO, CdS, ZrO_2, SnO_2, V_2O_2, WO_3, $SrTiO_3$, $KTaQ_3$, Nb_2O_5 중에서 선택되는 어느 하나일 수 있다. 바람직하게는 TiO_2일 수 있다. 산화물의 형태는 나노입자, 나노선, 나노튜브, 나노로드, 나노섬유, 나노스핀들, 나노메시, 나노시트, 계층구조, 마이크로볼, 광결정구조 및 이들의 혼합 형태일 수 있다.

[0030] 본 발명에서 상기의 복합체는 반도체, 전지, 전극 등에 활용될 수 있고 바람직하게는 염료감응 태양전지에 활용된다. 염료감응 태양전지는 광 흡수 소자, 전자소자, 전해질, 전극 등으로 구성되며 광 흡수 소자는 가시광선을 흡수하여 전자를 방출할 수 있는 물질로 일반적으로 유기 염료, 양자점 등이 사용되며 전자 소자는 광 흡수 소자로부터 방출된 전자를 이동 시킨다. 본 발명의 복합체에서 본 발명의 분자 화합물은 가시광선을 흡수하여 전자를 생성할 수 있기 때문에 광 흡수 소자로 이용할 수 있고, 산화물은 전자 소자로 이용할 수 있다.

[0032] 도 4는 본 발명의 분자 화합물이 빛에 따라 변화하는 원리를 나타낸 메커니즘이고, 도 5는 본 발명의 복합체를 이용한 염료감응 태양전지에서 빛에 따라 변화하는 메커니즘을 나타낸 이미지이다. 도 4 및 5를 참고하여 살펴보면, 본 발명의 분자 화합물에 빛이 조사되면(Light-on) 본 발명의 분자 화합물이 산화되어 시그마-홀이 강화된다(Sigma-hole activation). 이 향상된 시그마-홀은 먼저 요오드화물 전해질을 끌어당기고(Iodide attraction) 염료를 재생시킨다(Dye regeneration). 몇 사이클의 염료 재생 후, 삼요오드화물의 밀도는 광양극에서 더 높아진다(Tri-iodide concentration increase). 그 후 시그마-홀은 요오드화물 공급원이 부족하여 삼요오드화물을 끌어 당긴다(Sigma-hole capture Tri-iodide). 이러한 현상은 삼요오드화물이 전해질 착색의 주요 원인이기 때문에 전해질을 표백시킨다. 광 조사가 끝난 후(Light-off) 염료의 산화 및 시그마-홀 효과가 더 이상 없게 되고(Sigma-hole deactivation) 따라서 염료는 삼요오드화물을 방출하고(Tri-iodide fall from the dye) 전해질은 다시 착색된다.

[0034] 또한 본 발명에서 상기의 태양전지는 스마트 윈도우에 적용될 수 있다. 본 발명의 스마트 윈도우는 염료로서 상기 본 발명의 시그마-홀을 갖는 분자 화합물을 이용하기 때문에 색 변화가 뚜렷하다.

[0036] **실시예. 시그마-홀 분자 화합물의 합성**

[0037] (1) PO(실시예 1)의 합성

[0038] 도 3에 따라 합성된 (B)와 도너(donor) 부분을 suzuki-coupling을 통해 목표 물질의 전 단계 반응물질을 만들고, 축합 반응 (condensation reaction)으로 목표 물질을 제조하였다.

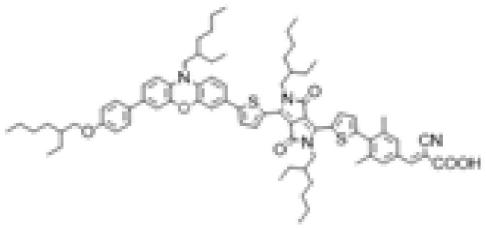
[0039] 도 3의 알데하이드 화합물(110 mg, 0.095 mmol) 및 시아노아세트산(162 mg, 1.9 mmol)을 150 ml 플라스크 내에

넣어 혼합하고, 용매 (클로로포름 : 아세토니트릴 = 20 ml : 10 ml)를 상기 플라스크 내에 주입하였다. 다음으로, 피페리딘 (0.25 ml, 2.5 mmol)을 천천히 첨가하였다. 혼합물은 밤새 환류(70 °C)에서 가열하였다. 진한 파란빛을 갖는 고체가 획득되었다 (70 mg, 60%).

[0040] ^{1}H NMR (400 MHz, Acetone-d_6) δ(ppm):9.15 (d, *J*= 4.0 Hz, 1H), 9.06 (d, *J*= 3.0 Hz, 1H), 8.32 (s, 1H), 7.92 (s, 2H), 7.51 (d, *J*= 8.4 Hz, 3H), 7.24 (d, *J*= 3.9 Hz, 2H), 7.07 (d, *J*= 8.2 Hz, 1H), 6.98 (d, *J*= 8.7 Hz, 2H), 6.94 (s, 1H), 6.88 (s, 1H), 6.72 (s, 2H), 4.05 (dd, *J*= 7.3, 3.1 Hz, 2H), 4.00 - 3.95 (m, 2H), 3.93 (d, *J*= 5.7 Hz, 2H), 3.55 (s, 2H), 2.33 (s, 6H), 1.94 - 1.86 (m, 3H), 1.74 (dt, *J*= 12.1, 5.9 Hz, 1H), 1.60 - 1.16 (m, 32H), 1.00 - 0.75 (m, 24H); ^{13}C NMR (100 MHz, Acetone-d_6) δ 163.48, 162.24, 161.73, 159.73, 154.84, 150.48, 145.75, 145.59, 145.53, 140.98, 140.05, 138.88, 138.48, 138.41, 136.13, 135.46, 134.90, 133.06, 132.63, 132.27, 131.82, 130.73, 129.52, 128.01, 127.79, 126.44, 123.99, 122.47, 122.16, 116.34, 115.66, 113.92, 113.50, 113.13, 109.03, 108.20, 104.92, 71.12, 48.21, 46.38, 40.30, 40.22, 40.12, 40.09, 37.65, 31.43, 31.32, 31.20, 30.87, 30.83, 29.26, 29.11, 29.07, 24.82, 24.61, 24.48, 24.15, 23.88, 23.83, 23.75, 23.70, 21.20, 14.49, 14.38, 14.34, 14.29, 11.46, 11.39, 10.89, 10.74; FTIR (neat, cm^{-1}): 3339, 2953, 2920, 2852, 2215, 1663, 1599, 1559, 1494, 1457, 1377, 1274, 1229, 1158, 1028, 796, 734, 552, 405; HRMS (LC/Q-TOF) calc. for $C_{75}H_{93}N_4O_4S_2$= 1177.6633. Found: *m/z* = 1177.6631 $[M-CO_2+H]^+$.

[0041] 본 발명에 따라 제조된 분자 화합물은 하기와 같이 표시된다.

[0042] [화학식 2]

[0043] 

[0045] (2) PT(실시예 2)의 합성

[0046] 도 3에 따라 합성된 (B)와 도너 부분을 suzuki-coupling을 통해 목표 물질의 전 단계 반응물질을 만들고, 축합 반응 (condensation reaction)으로 목표 물질을 제조하였다.

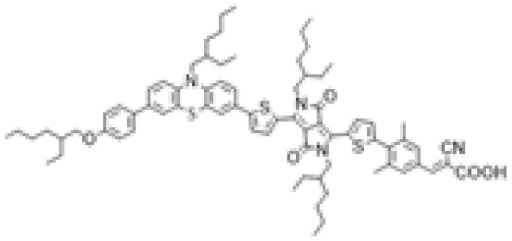
[0047] 도 3의 알데하이드 화합물(265 mg, 0.230 mmol) 및 시아노아세트산(390 mg, 4.6 mmol)을 150 ml 플라스크 내에 넣어 혼합하고, 용매 (클로로포름 : 아세토니트릴 = 20 ml : 10 ml)를 상기 플라스크 내에 주입하였다. 다음으로, 피페리딘 (0.57 ml, 5.77 mmol)을 천천히 첨가하였다. 혼합물은 밤새 환류(70 °C)에서 가열하였다. 진한 보라빛을 갖는 고체가 획득되었다 (226 mg, 80%).

[0048] ^{1}H NMR (400 MHz, DMSO-d_6/$CDCl_3$= (v/v =1:2)) δ(ppm):8.85 (s, 2H), 8.02 (1, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.60 (s, 2H), 7.48 - 7.29 (m, 6H), 7.01 (s, 1H), 6.96 - 6.83 (m, 4H), 3.93 (d, *J*= 19.8 Hz, 4H), 3.84 - 3.68 (m, 4H), 2.16 (s, 6H), 1.94 - 1.57 (m, 4H), 1.49 - 1.07 (m, 32H), 0.95 - 0.67 (m, 24H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6/$CDCl_3$= (v/v =1:2)) δ 160.85, 160.53, 158.17, 148.53, 147.99, 145.57, 145.23, 142.91, 139.36, 138.31, 137.91, 136.40, 134.81, 134.61, 133.01, 131.12, 129.77, 128.28, 127.86, 127.05, 126.81, 126.77, 126.64, 125.36, 124.97, 124.76, 124.56, 124.29, 124.04, 124.01, 123.16, 118.07, 116.01, 115.79, 114.38, 107.35, 106.95, 69.85, 50.39, 45.12, 38.66, 38.54, 38.45, 35.35, 29.90, 29.86, 29.70, 29.42, 29.37, 28.97, 28.92, 28.40, 27.92, 27.87, 27.67, 23.24, 23.23, 23.05, 22.77, 22.43, 22.40, 22.31, 20.38, 13.65, 13.55, 13.51, 10.67, 10.06, 10.03, 9.92; FTIR (neat, cm^{-1}):2956, 2925, 2856, 2215,

1663, 1560, 1460, 1431, 1380, 1226, 1160, 1099, 1027, 872, 809, 734, 676, 443; HRMS (LC/Q-TOF) calc. for $C_{75}H_{93}N_4O_3S_3$= 1193.6404. Found: *m/z* = 1193.6399 $[M-CO_2+H]^+$.

[0049] 본 발명에 따라 제조된 분자 화합물은 하기와 같이 표시된다.

[0050] [화학식 3]



[0051]

[0053] (3) PSe(실시예 3)의 합성

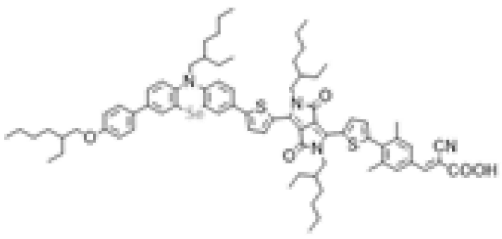
[0054] 도 3에 따라 합성된 (B)와 도너 부분을 suzuki-coupling을 통해 목표 물질의 전 단계 반응물질을 만들고, 축합 반응 (condensation reaction)으로 목표 물질을 제조하였다.

[0055] 도 3의 알데하이드 화합물(151 mg, 0.124 mmol) 및 시아노아세트산(211 mg, 2.48 mmol)을 150 ml 플라스크 내에 넣어 혼합하고, 용매 (클로로포름 : 아세토니트릴 = 20 ml : 10 ml)를 상기 플라스크 내에 주입하였다. 다음으로, 피페리딘 (0.264 g, 3.1 mmol)을 천천히 첨가하였다. 혼합물은 밤새 환류(70 °C)에서 가열하였다. 진한 보라빛을 갖는 고체가 획득되었다 (112 mg, 70%).

[0056] ^{1}H NMR (400 MHz, Acetone-d_6) δ(ppm):9.10 (d, *J*= 4.3 Hz, 1H), 9.06 (d, *J*= 3.7 Hz, 1H), 8.33 (s, 1H), 7.93 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.69 (dd, *J*= 9.5, 6.3 Hz, 2H), 7.62 (s, 1H), 7.59 - 7.49 (m, 4H), 7.26 (d, *J*= 4.3 Hz, 1H), 7.25 - 7.18 (m, 2H), 7.01 (d, *J*= 8.1 Hz, 2H), 4.07 (dd, *J*= 21.3, 6.9 Hz, 4H), 3.95 (d, *J*= 5.5 Hz, 4H), 2.32 (s, 6H), 1.99 - 1.87 (m, 3H), 1.79 - 1.71 (m, 1H), 1.61 - 1.19 (m, 32H), 0.99 - 0.79 (m, 24H); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6/$CDCl_3$= (v/v =1:2)) δ 160.75, 160.43, 158.19, 148.47, 145.72, 145.23, 143.11, 139.29, 138.20, 137.84, 136.44, 135.20, 134.80, 134.45, 133.21, 131.12, 129.77, 128.26, 127.99, 127.11, 127.07, 126.88, 126.62, 125.22, 125.00, 123.41, 122.18, 121.25, 118.30, 117.37, 117.14, 114.43, 107.32, 106.90, 69.83, 51.74, 45.05, 38.65, 38.52, 38.43, 35.39, 29.99, 29.86, 29.80, 29.64, 29.60, 29.41, 29.33, 28.40, 27.90, 27.83, 27.64, 23.22, 23.17, 23.02, 22.74, 22.42, 22.40, 22.30, 20.38, 13.67, 13.60, 13.52, 10.69, 10.05, 10.01, 9.91; FTIR (neat, cm^{-1}): 2956, 2926, 2857, 2215, 1664, 1561, 1461, 1431, 1392, 1228, 1161, 1098, 1028, 873, 814, 735, 530, 409; HRMS (LC/Q-TOF) calc. for $C_{75}H_{92}N_4O_3S_2Se$= 1240.5782. Found: *m/z* = 1240.5789 $[M-CO_2]^-$.

[0057] 본 발명에 따라 제조된 분자 화합물은 하기와 같이 표시된다.

[0058] [화학식 3]



[0059]

[0061] **확인예.**

[0062] 도 6 내지 8의 (a), (b)는 본 발명의 일 실시예에 따른 분자 화합물들에 대한 H-NMR과 C-NMR 실험 결과를 나타낸 그래프이다. H-NMR과 C-NMR 그래프에서 나타난 바와 같이 본 발명의 일 실시예에 따라 3종의 분자 화합물이 합성되었음을 확인할 수 있다.

[0064] **실험예. XANES 측정법을 통한 interaction 비교**

[0065] 전해질과 셀레늄과의 interaction을 보기 위하여 X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) 측정법을 통해 본 발명에 따라 제조된 태양전지(0.6V applied 200mM ACN base)에 외부전압을 걸어 구동 중일 때와 전압을 걸지 않았을 때의 스펙트럼을 비교하였다. 전해질이 LiI_3 200mM(용매 =Acetonitrile)일 때, 전압을 걸어 측정하면 Pre-edge peak이 뜨게 되는데 이는 산화된 셀레늄과 I_3^-와 interaction이 있다는 것을 의미한다. 반면, 전압을 걸지 않으면 셀레늄이 산화되지 않아 pre-edge peak이 보이지 않는다. 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 분자 화합물 PSe(실시예 3)에 대한 전해질별 XANES 실험 결과를 나타낸 그래프이다. 도 9에 나타난 바와 같이, 전해질이 LiI 200mM일 때는 전압을 걸어주어도 pre-edge peak가 나타나지 않았다. 그 이유는 산화된 셀레늄이 I^- 이온에 의해 다시 환원되기 때문인 것으로 보인다. 전해질이 $LiPF_6$ 200mM일 때는 전압을 걸어주어도 산화된 셀레늄과 PF_6^- 이온이 interaction하지 않아, pre-edge peak이 뜨지 않음을 확인하였다.

[0066] **실험예. XPS 측정법을 통한 interaction 비교**

[0067] X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) 측정법을 통해 전기가 아닌 빛으로 분자를 산화시켜 interaction을 비교하였다. 비커셀에 PSe(실시예 3)가 흡착된 TiO2를 working electrode로 설정하고 Pt를 counter electrode로 설정하여 Ag/AgCl을 reference로 설정한 후, 1Sun 조건의 빛을 2시간 동안 조사하며 전류를 흘려주었다([실험조건] 3Electrode (FTO coated with dyed-TiO2, Pt, Ag/AgCl) 1Sun irradiation for 2h 0.2V (vs NHE) applied 0.1M of electrolyte in acetonitrile). 이후, working electrode를 XPS 측정시, 전해질이 Tetrabutylammonium triiodide(TBAI3)인 경우에만 산화된 셀레늄과 I_3^-의 interaction peak이 나타났다. 또한, 아이오딘 binding energy도 측정되어 I_3^-가 film 위에 존재하는 것을 확인하였다. 반면, 전해질이 TBAI 인 경우, interaction peak이 나타나지 않았다. 산화된 셀레늄이 I^- 이온에 의해 다시 환원되기 때문인 것으로 보인다. TBAPF6도 interaction peak이 나타나지 않았다.

[0068] 반면, PO(실시예 1)와 PT(실시예 2)에 대한 실험에서는 전해질이 TBAI3인 경우에도 특별한 interaction peak이 나타나지 않음을 확인하였다.

[0070] **실험예. SWV 측정법을 통한 interaction 비교**

[0071] 시그마-홀과 I^- 또는 I_3^-와의 interaction 세기를 비교하기 위해 SWV(Square Wave Voltammetry)를 이용하였다([실험조건] 3 전극 : ITO, Pt, Ag/AgCl , DCM solvent, TBAPF6(0.1M), Dye (10uM), Step : 2mV, Amplitude : 20mV, Frequency : 25Hz, Sweep : 0~1V). 전해질을 달리하여 DCM solvent에 녹아 있는 분자를 전기적으로 산화시켜 interaction peak을 관찰하였다.

[0072] PO(실시예 1)의 경우 TBAI를 20당량까지 첨가해도 특이점이 없었으며, PT(실시예 2)의 경우도 마찬가지로 특이점이 발견되지 않았다.

[0073] PSe(실시예 3)의 경우 TBAI를 첨가할 수록 셀레늄과 아이오딘의 interaction peak이 나타났다. 전해질이 TBAI3인 경우 TBAI인 경우에 비해 interaction peak이 약한걸로 보아 PSe(실시예 3)는 I_3^- 이온보다 I^- 이온과의 interaction이 더 세다는 것을 확인하였다.

[0075] **실험예. DFT 측정법을 통한 interaction 비교**

[0076] 본 발명에 따른 분자 화합물의 시그마-홀과 I^- 또는 I_3^-와의 interaction 세기는 DFT calculation을 통해서도 확인할 수 있었다. 이는 SWV 실험결과와 일치한다. PSe(실시예 3)의 경우 PO(실시예 1), PT(실시예 2) 보다 I^- 또는 I_3^-와 월등히 많이 interaction 하는 것을 볼 수 있고, 특히 I^- 와는 interaction하는 비율이 non-interacting 비율보다 더 높은 것을 확인할 수 있었다.

[0077] 하기 표는 본 발명의 분자 화합물이 산화되었을 때, I^- 또는 I_3^-와의 interaction의 비를 나타낸 것이다.

표 1

[0078]

시료	Non-Interacting : Interacting molecules (for I^-)	Non-Interacting : Interacting molecules (for I_3^-)
PO^+	1998 : 1	25160 : 1
PT^+	81 : 1	1425 : 1
PSe^+	1 : 13	20 : 1

[0080] **실험예. 스마트윈도우 투명 회복도 측정**

[0081] PSe(실시예 3)로 만든 스마트 윈도우 태양광 전지 smart window photovoltaic cell이 1Sun 조사 조건에서 얼만큼 빨리 투명해지고 돌아오는지 측정하였다.

[0083] (1) 전해질 : 0.055 M I2, 0.025 M LiI, 0.05 M guanidine thiocyanate(GuSCN), 0.6 M 1,2-dimethyl-3-propylimidazolium iodide and 0.5 M 4-tert butylpridine(TBP) in the acetonitrile and valeronitrile mixed solvent (volume ratio, 85:15).

[0084] 도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 스마트 윈도우에 빛 조사 전 후를 나타낸 그래프와 사진이다. 1Sun 조건의 빛을 조사하며 태양전지를 구동하였을 때, 30초 간격으로 스마트 윈도우의 중앙 부분의 투과도를 측정한 결과, 350-600 nm 파장의 투과도가 점점 증가하며 2분이 경과 하였을 땐 시각적으로 완전히 투명한 상태가 되는 것을 확인하였다. 반대로 원래 상태의 투과도로 돌아오기 까지는 30초의 시간이 소요되었다.

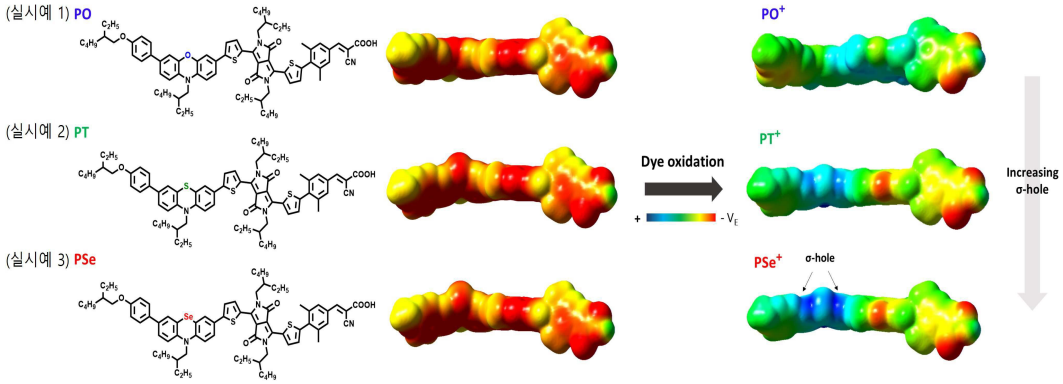
[0086] (2) 전해질 : DMII/EMII/EMITCB/I2/TBP/GuSCN (molar ratio, 12:12:16:1.67:3.33:0.67)

[0087] 도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 스마트 윈도우에 빛 조사 전 후를 나타낸 그래프와 사진이다. 1Sun 조건의 빛을 조사하며 태양전지를 구동하였을 때, 5분 간격으로 스마트 윈도우의 중앙 부분의 투과도를 측정한 결과, 350-650 nm 파장의 투과도가 점점 증가하며 20분이 경과 하였을 땐 시각적으로 완전히 투명한 상태가 되는 것을 확인하였다. 반대로 원래 상태의 투과도로 돌아오기 까지는 90분의 시간이 소요되었다.

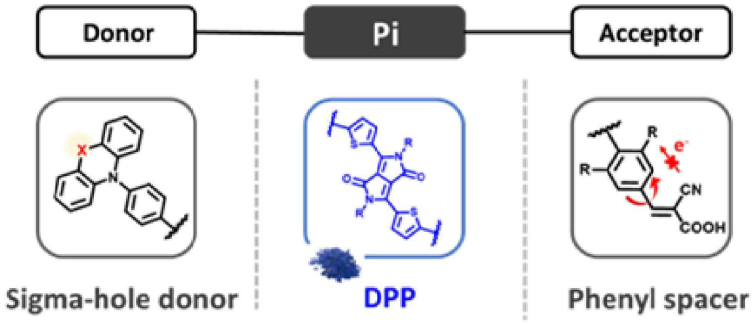
[0089] 이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형상으로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

도면1

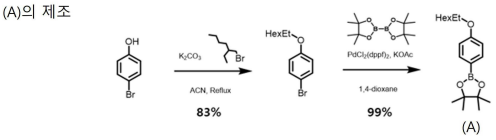

(실시예 1) PO
(실시예 2) PT
(실시예 3) PSe
Dye oxidation
PO+
PT+
PSe+
σ-hole
Increasing σ-hole

도면2

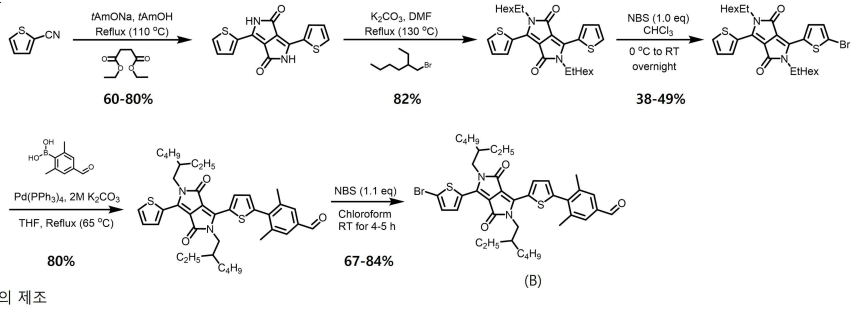

Donor
Pi
Acceptor
Sigma-hole donor
DPP
Phenyl spacer

도면3

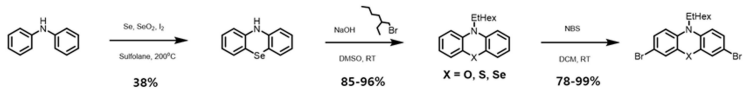
(A)의 제조

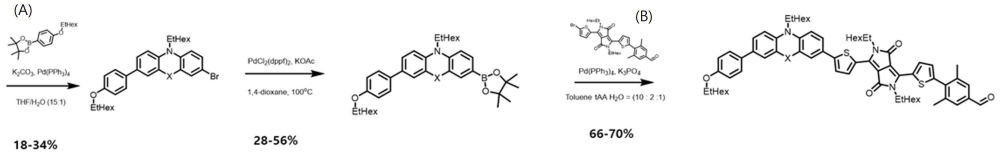


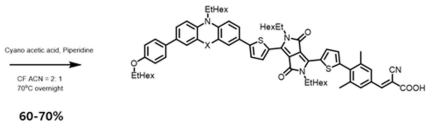
(B)의 제조



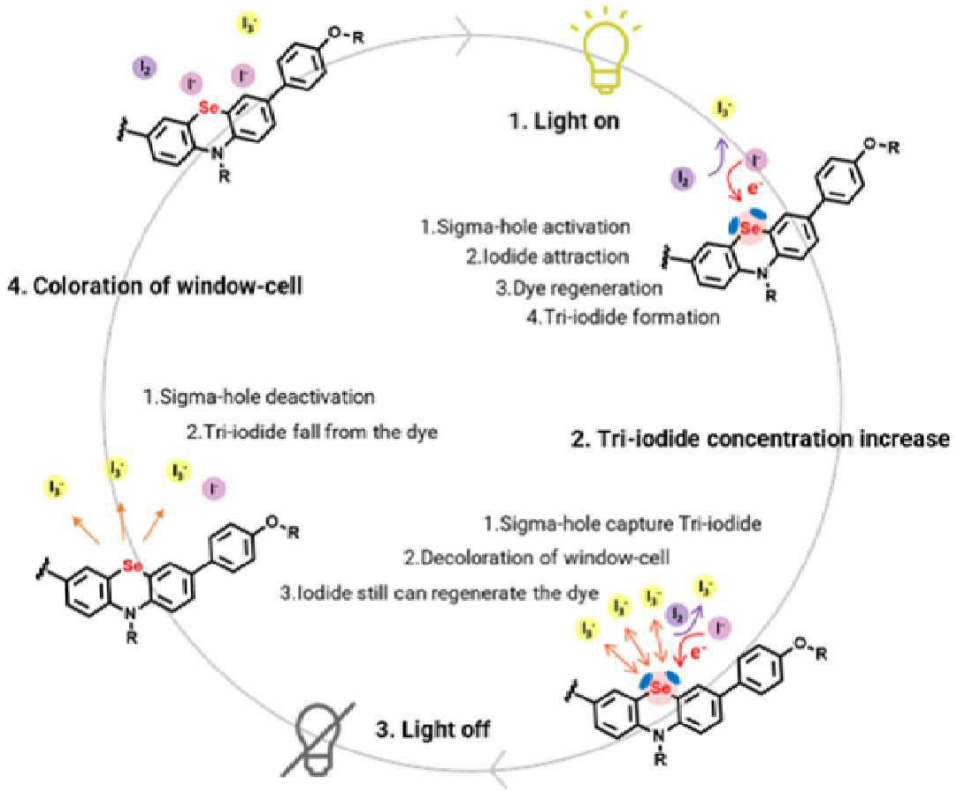
[화학식 1]의 제조



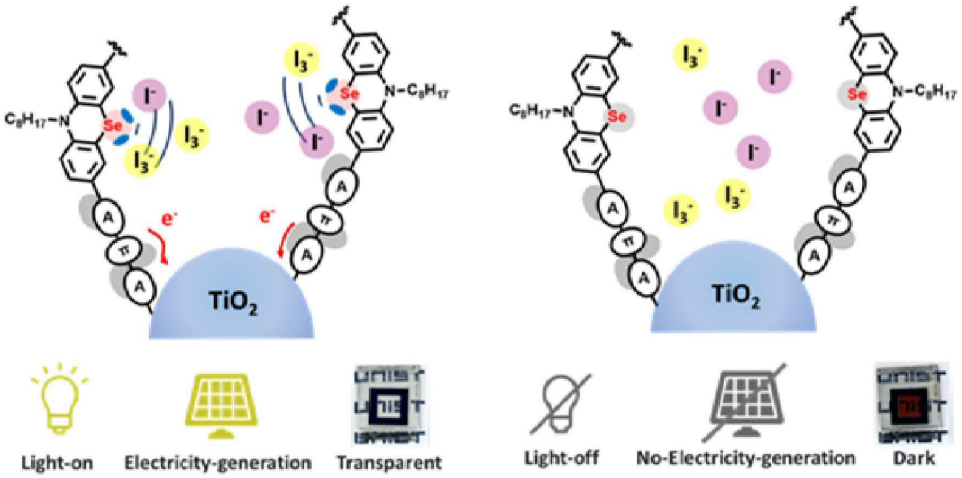




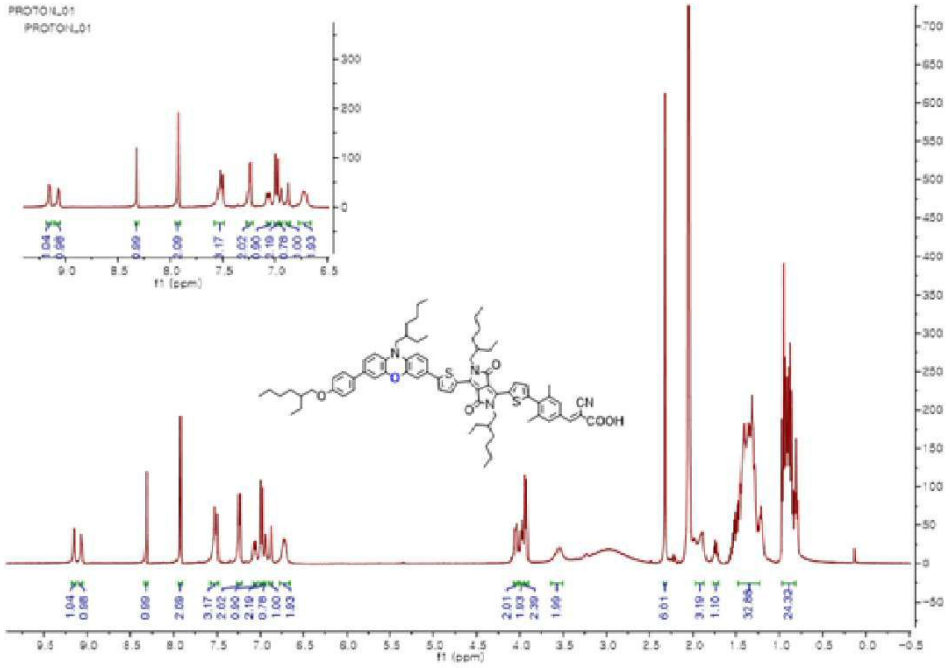
도면4


1. Light on
1.Sigma-hole activation
2.Iodide attraction
3.Dye regeneration
4.Tri-iodide formation
2. Tri-iodide concentration increase
1.Sigma-hole capture Tri-iodide
2.Decoloration of window-cell
3.Iodide still can regenerate the dye
3. Light off
1.Sigma-hole deactivation
2.Tri-iodide fall from the dye
4. Coloration of window-cell

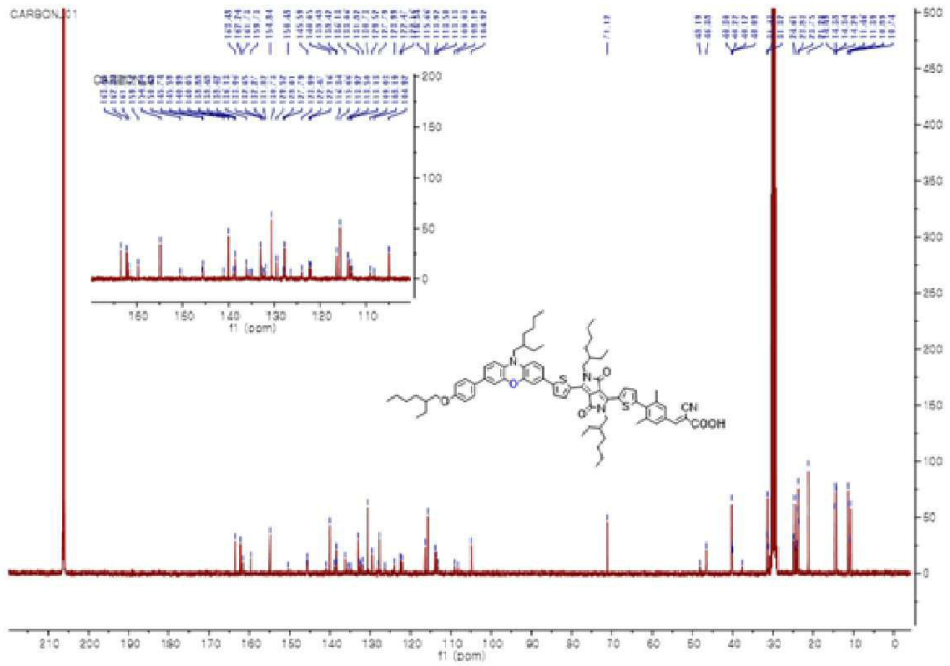
도면5


TiO2
TiO2
Light-on
Electricity-generation
Transparent
Light-off
No-Electricity-generation
Dark

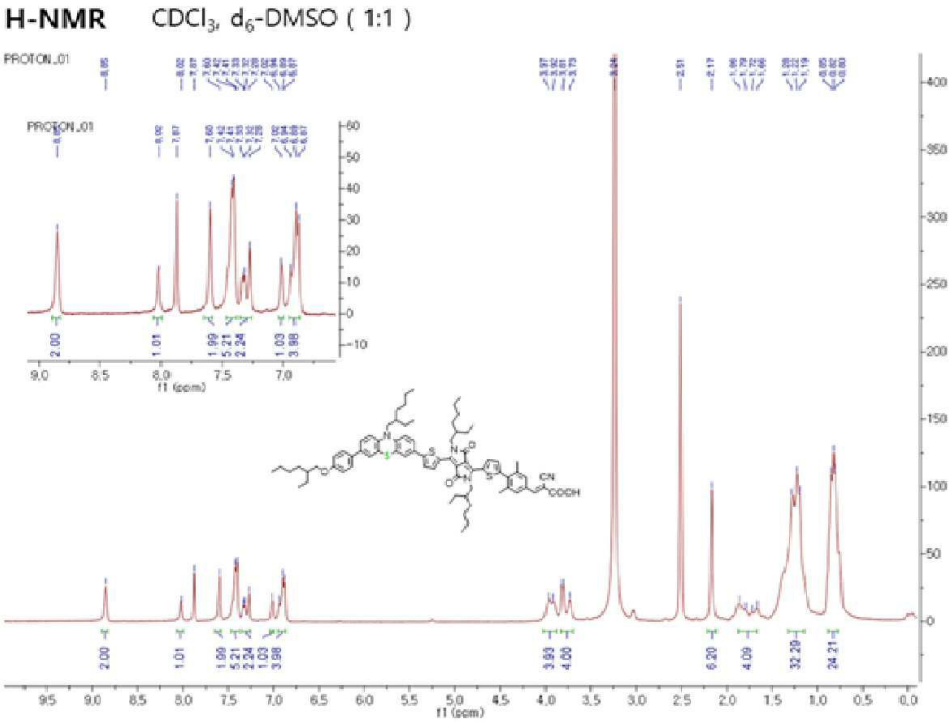
도면6a


H-NMR d6-Acetone
PROTON_01
CN
COOH
f1 (ppm)

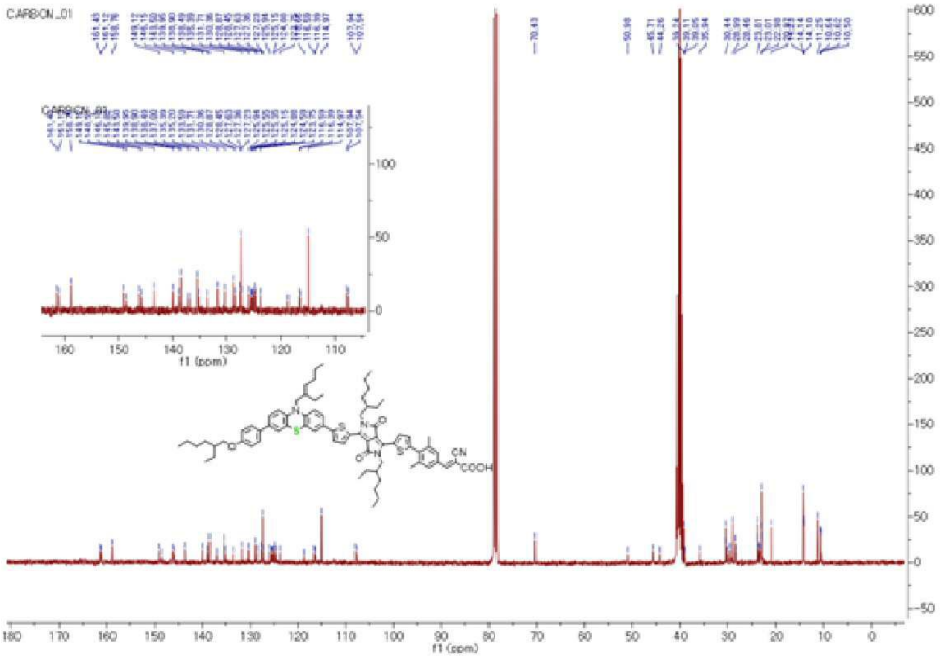
도면6b


(b) Carbon-NMR d6-Acetone
CARBON_01
CN
COOH
f1 (ppm)

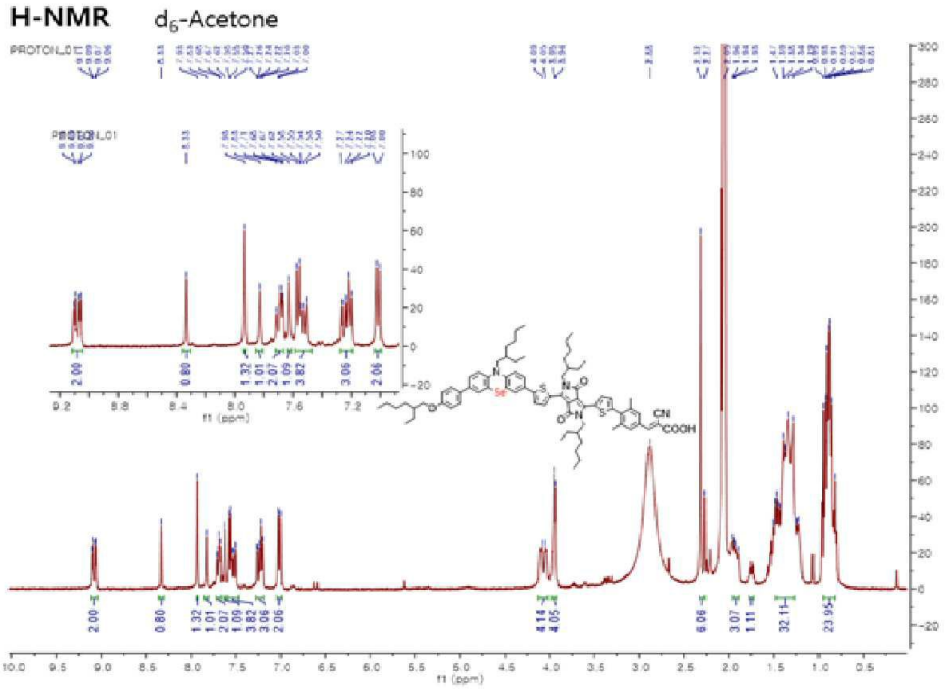
도면7a


H-NMR CDCl3, d6-DMSO (1:1)
PROTON_01
f1 (ppm)

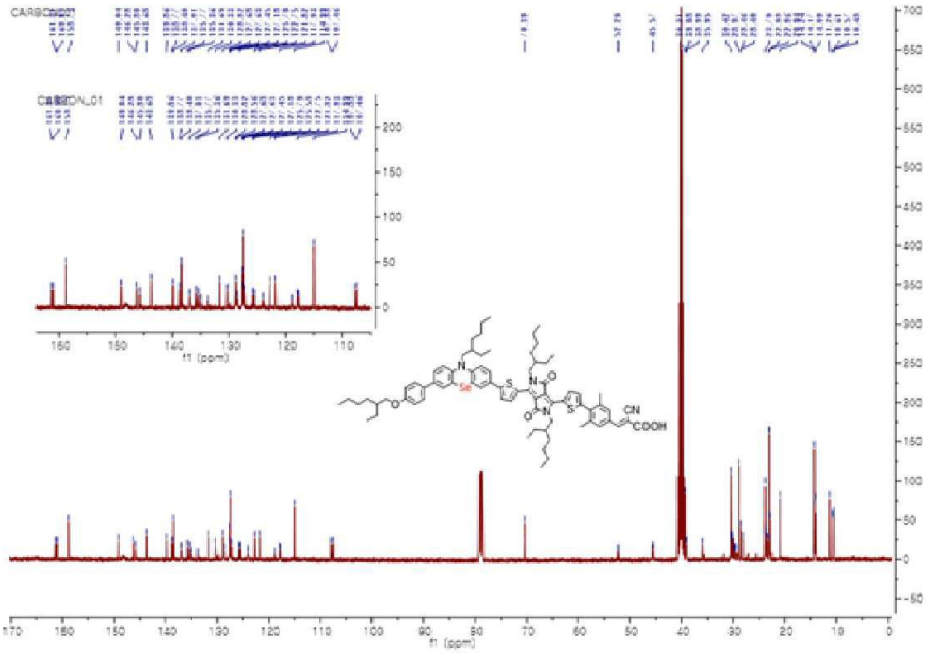
도면7b


Carbon-NMR CDCl3, d6-DMSO (1:1)
CARBON_01
f1 (ppm)

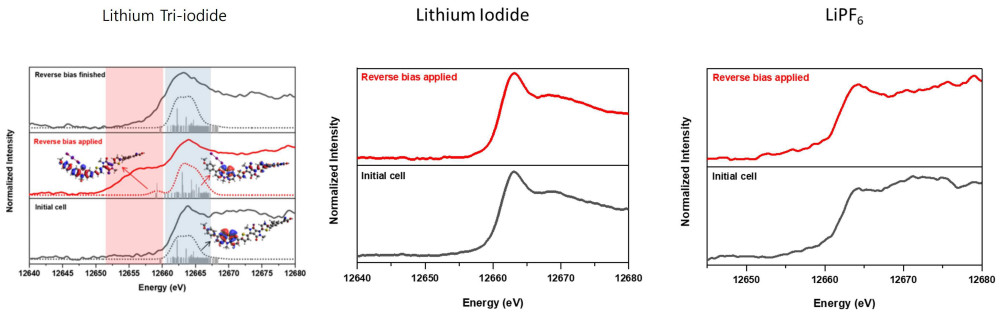
도면8a


H-NMR
d6-Acetone
f1 (ppm)

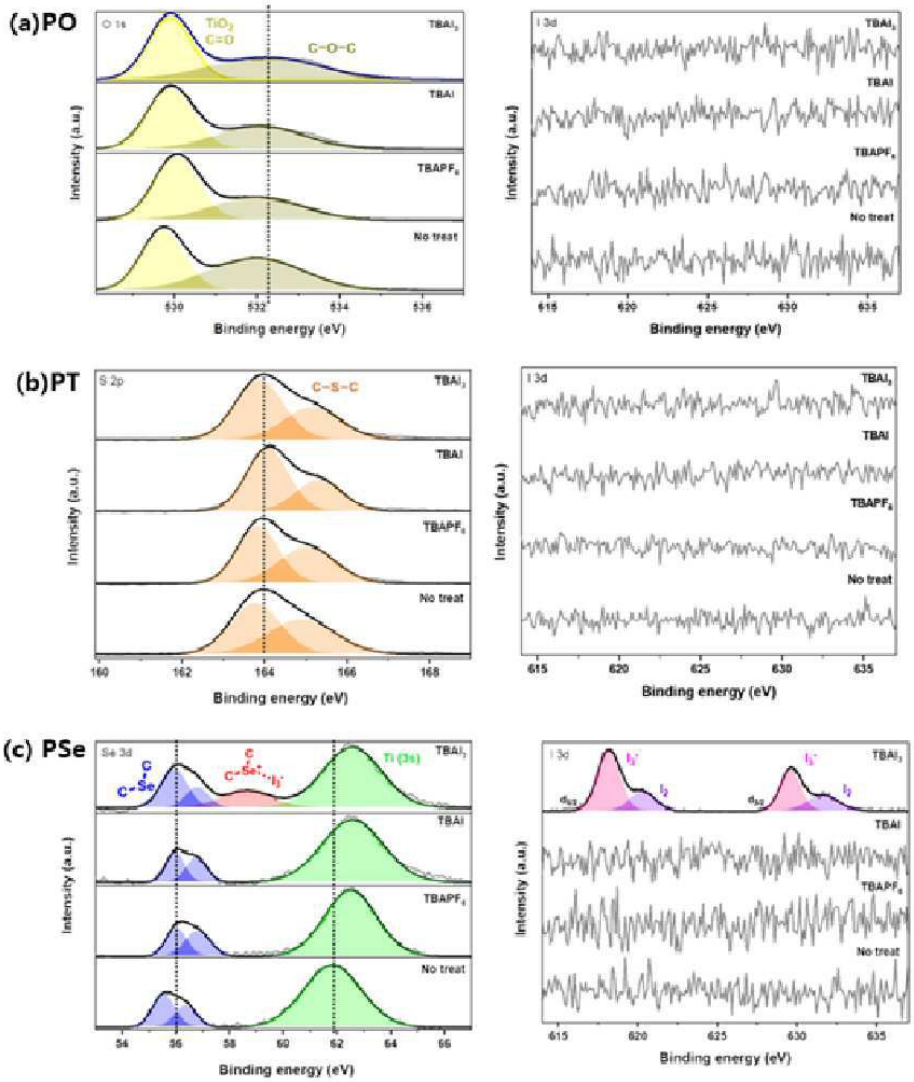
도면8b


Carbon-NMR
d6-Acetone, CDCl3, d6-DMSO (1:1:1)
f1 (ppm)

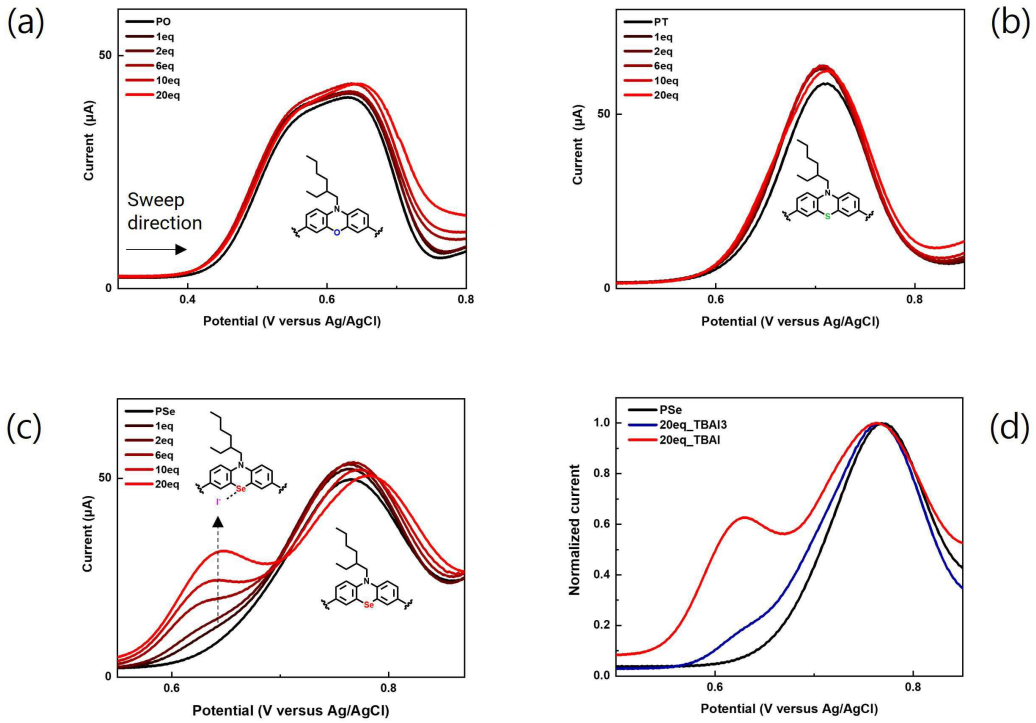
도면9


Lithium Tri-iodide
Lithium Iodide
LiPF6
Reverse bias finished
Reverse bias applied
Initial cell
Normalized Intensity
Energy (eV)

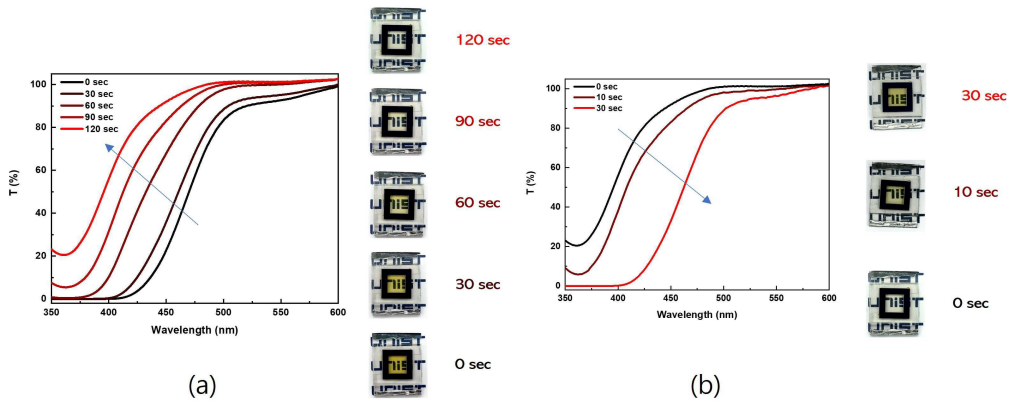
도면10


(a)PO
(b)PT
(c) PSe
TBAI3
TBAI
TBAPF6
No treat
Intensity (a.u.)
Binding energy (eV)

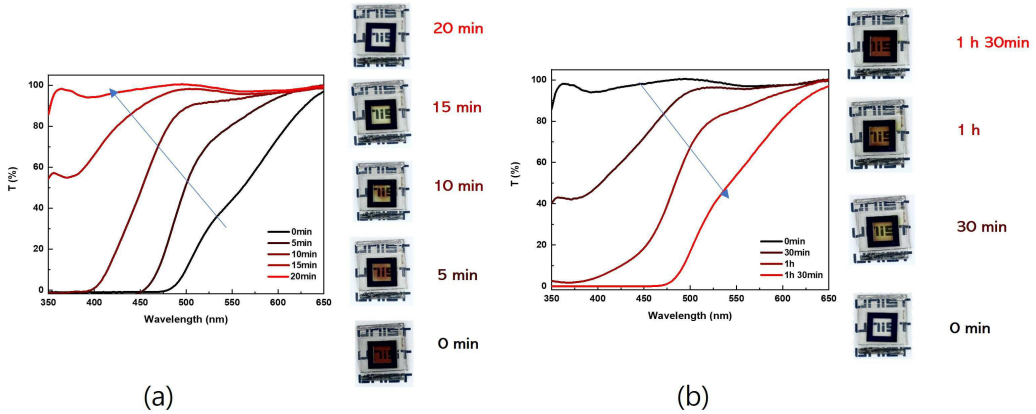
도면11


(a)
PO
1eq
2eq
6eq
10eq
20eq
Current (μA)
Sweep direction
Potential (V versus Ag/AgCl)
(b)
PT
1eq
2eq
6eq
10eq
20eq
Current (μA)
Potential (V versus Ag/AgCl)
(c)
PSe
1eq
2eq
6eq
10eq
20eq
Current (μA)
Potential (V versus Ag/AgCl)
(d)
PSe
20eq_TBAI3
20eq_TBAI
Normalized current
Potential (V versus Ag/AgCl)

도면12


0 sec
30 sec
60 sec
90 sec
120 sec
T (%)
Wavelength (nm)
120 sec
90 sec
60 sec
30 sec
0 sec
(a)
0 sec
10 sec
30 sec
T (%)
Wavelength (nm)
30 sec
10 sec
0 sec
(b)

도면13


20 min
15 min
10 min
5 min
0 min
T (%)
Wavelength (nm)
0min
5min
10min
15min
20min
1 h 30min
1 h
30 min
0 min
30min
1h
1h 30min

(a) (b)