

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2011년 12월 8일 (08.12.2011)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2011/152603 A1

- (51) 국제특허분류:
C09B 57/10 (2006.01) H01L 31/042 (2006.01)
C09B 45/22 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/008874
- (22) 국제출원일: 2010년 12월 10일 (10.12.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2010-0052006 2010년 6월 1일 (01.06.2010) KR
- (71) 출원인 (US을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 고려대학교 산학협력단 (KOREA UNIVERSITY RESEARCH AND BUSINESS FOUNDATION) [KR/KR]; 서울특별시 성북구 안암동 5가 1 고려대학교 내, 136-713 Seoul (KR).
- (72) 발명자: 곽
- (75) 발명자/출원인 (US에 한하여): 김환규 (KIM, Hwan-Kyu) [KR/KR]; 대전광역시 중구 태평2동 삼부아파트 403-64, 301-776 Daejeon (KR). 오정환 (OH, Jung-Hwan) [KR/KR]; 충청북도 청주시 흥덕구 개신동 주공3차그린빌 302동 1302호, 361-240 Chungcheongbuk-do (KR). 송해민 (SONG, Hae-Min) [KR/KR]; 충청남도 연기군 조치원을 명리 72-4, 339-803 Chungcheongnam-do (KR). 주명종 (JU, Myung-Jong) [KR/KR]; 충청북도 청주시 상당구 서운동 3-56 아트빌 103호, 360-050 Chungcheongbuk-do (KR). 김상균

(KIM, Sang-Gyun) [KR/KR]; 충청북도 청주시 흥덕구 가경동 이편한세상아파트 508동 1301호, 361-869 Chungcheongbuk-do (KR).

(74) 대리인: 한양특허법인 (HANYANG PATENT FIRM); 서울특별시 강남구 도곡동 412-1 한양빌딩, 135-854 Seoul (KR).

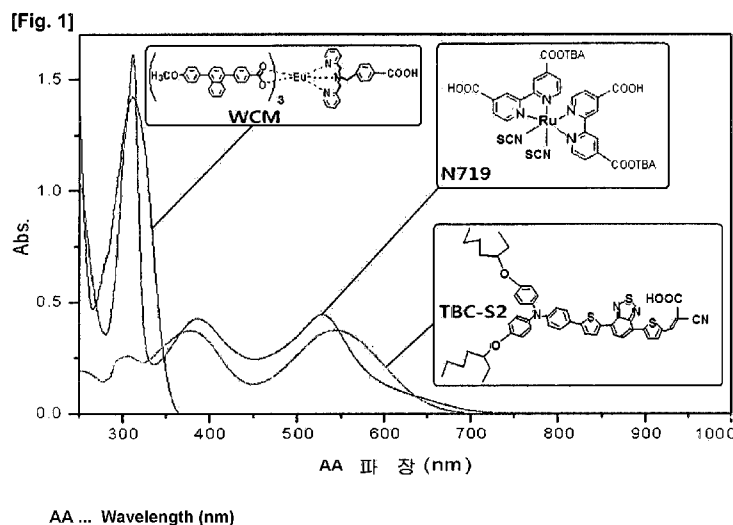
(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[다음 쪽 계속]

(54) Title: WAVELENGTH CONVERSION MATERIAL FOR HIGHLY EFFICIENT DYE-SENSITIZED SOLAR CELL, AND PREPARATION METHOD THEREOF

(54) 발명의 명칭: 고효율 염료감응 태양전지용 파장전환물질 및 그의 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a novel compound represented by formula 1 or 2, a wavelength conversion material containing the novel compound, and a dye-sensitized solar cell containing the wavelength conversion material.

(57) 요약서: 본 발명은 화학식 1 또는 화학식 2로 표시되는 신규한 화합물, 상기 신규한 화합물을 포함하는 파장전환물질, 및 상기 파장전환물질을 포함하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

공개:

— 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))

명세서

발명의 명칭: 고효율 염료감응 태양전지용 파장전환물질 및 그의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 고효율 염료감응 태양전지용 파장전환 물질, 그의 제조방법 및 그를 포함하는 태양전지에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 현재 지구상에는 석유 및 석탄과 같은 천연자원이 주 에너지원으로 이용되고 있다. 이러한 천연자원은 매장량의 한계로 생산량이 지속적으로 감소하고 있고, 50년 이내에 고갈될 위기에 처해 있으며, 그 가격도 점점 높아지고 있는 추세이다. 또한, 이러한 천연자원은 연소시 이산화탄소, 아황산가스 같은 대기오염 물질을 방출한다는 단점을 갖고 있다. 특히, 이산화탄소는 대기중에 축적될 경우 지구온난화 현상을 일으켜 평균온도를 상승시키고 및 해수면을 상승시킴으로써, 자연재해를 야기하는 것으로 알려져 있다. 이와 같은 심각한 문제로 인해 1997년 12월에는 교토의정서가 채택되었고, 2005년 2월부터 정식으로 발효되고 있으며, 우리나라도 2013년부터 이산화탄소 규제 대상국에 포함될 예정이다. 따라서 에너지 공급원의 다변화가 시급한 실정이며, 그 후보로 태양에너지, 풍력 및 수력에너지와 같은 재생에너지에 대한 기술력 확보가 국가적인 과제로 부각되고 있다.
- [3] 태양전지의 경우, 환경오염에 대한 부담이 없으며, 무한한 에너지 공급이 이루어질 수 있기 때문에 관심이 집중되고 있다. 태양전지는 유기 태양전지와 무기 태양전지, 염료감응 태양전지로 구분할 수 있다. 염료감응 태양전지에 있어서 여러 가지의 구성요소 중 염료의 중요성은 대단히 크다고 할 수 있다. 그런데, 현재 사용되고 있는 유기염료는 자외선 영역에 대한 흡수가 미흡하여 태양전지의 효율 향상에 한계를 나타내기 때문에, 이 부분에 대한 개선이 중요하게 부각되고 있다. 이러한 문제를 해결하기 위한 방법으로, 자외선 영역의 흡수가 가능한 파장전환물질(Wavelength Conversion Materials, WCM)을 합성하여 자외선 흡수에 의해 얻은 에너지를 가시광선 영역의 빛을 주로 흡수하는 유기염료에 전달하여 태양전지의 효율을 높이려는 시도가 이루어지고 있다. 그러나, 지금까지 개발된 파장전환물질은 효율이 낮으며, 가격이 비싸다는 단점을 지니고 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [4] 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로서, 단파장 영역인 UV영역의 빛을 흡수하여, 가시광선 영역의 빛을 주로 흡수하는 유기 염료 및 희토류 이온에 에너지를 전달하는, 저가의 고효율 파장전환물질, 그의 제조방법

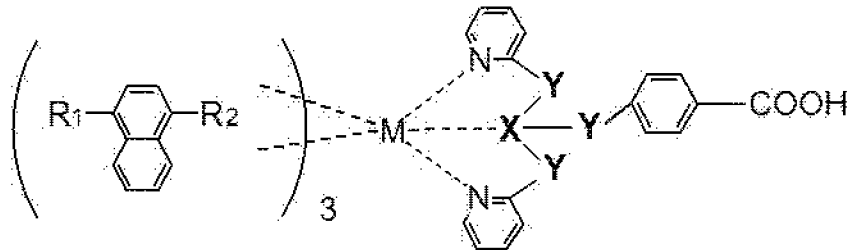
및 그를 포함하는 태양전지를 제공하는 것을 목적으로 한다.

- [5] 또한, 본 발명은 파장전환기능뿐만 아니라, 염료응집 방지 기능도 갖기 때문에, 염료응집 방지제로 첨가되는 테옥시콜린산(DCA)을 대체하여 첨가될 수 있어 매우 경제적인 파장전환물질을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [6] 본 발명은, 하기 화학식1로 표시되는 화합물을 제공한다:
[화학식1]

[8]



- [9] 상기 식에서

- [10] R1은 수소; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴; G1; G2; G3; G1-O-; G2-O-; 및 G3-O-기이며;

- [11] R2는 -COO-, -PO₂-, -Ar-COO- 또는 -Ar-PO₂-이고, 여기에서 Ar은 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴, 또는 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴기이며;

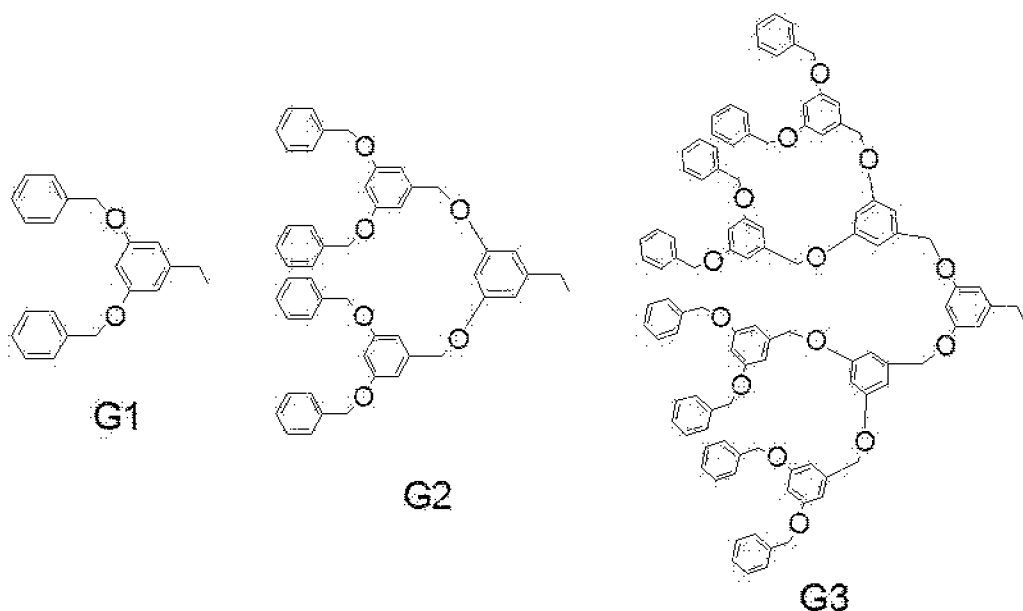
- [12] M은 Eu³⁺ 또는 Tb³⁺이며;

- [13] X는 질소원자 또는 피리딘기이며;

- [14] Y는 C1~4의 알킬렌 또는 단순결합이며;

- [15] 상기에서 G1, G2 및 G3는 하기의 화학식으로 표시된다:

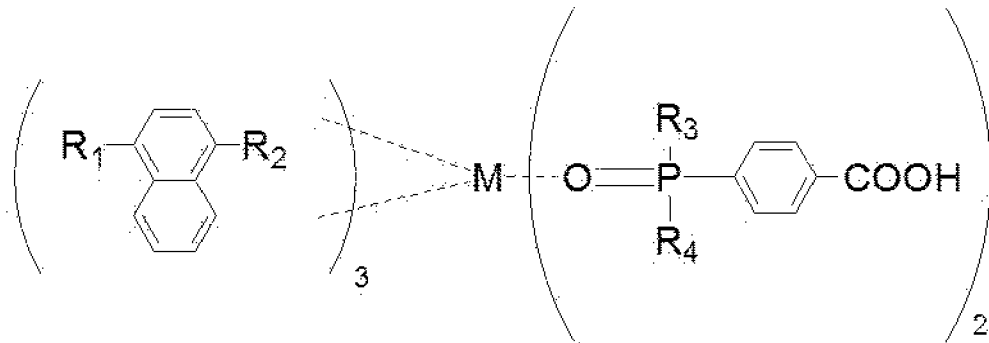
[16]



[17] 또한, 본 발명은, 하기 화학식2로 표시되는 화합물을 제공한다:

[18] [화학식2]

[19]



[20] 상기 식에서,

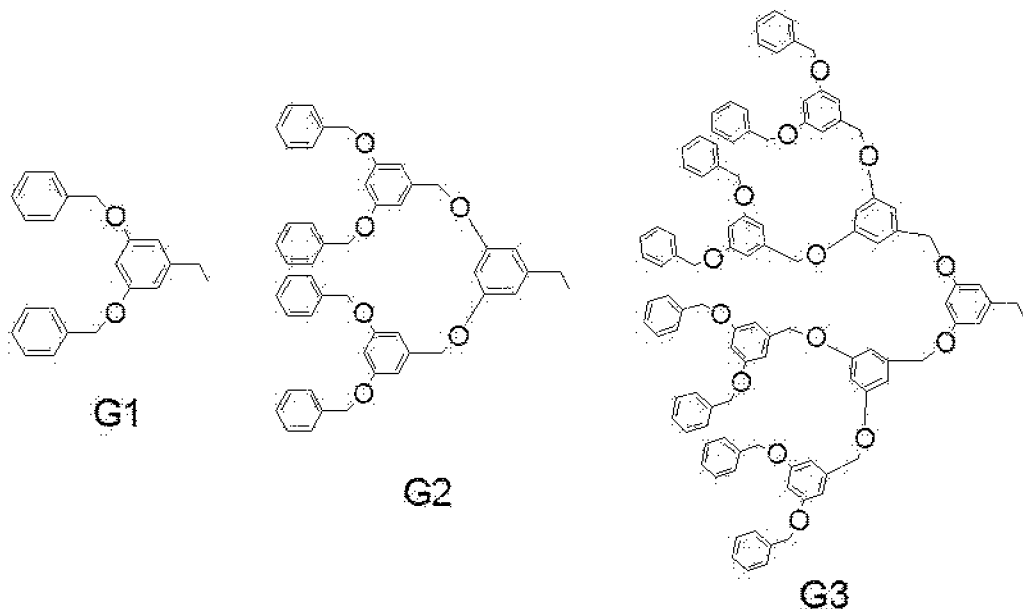
[21] R1, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴; G1; G2; G3; G1-O-; G2-O-; 및 G3-O-기이며;

[22] R2는 -COO-, -PO₂-, -Ar-COO- 또는 -Ar-PO₂-이고, 여기에서 Ar은 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴렌, 또는 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴렌기이며;

[23] M은 Eu³⁺ 또는 Tb³⁺이며;

[24] 상기에서 G1, G2 및 G3는 하기의 화학식으로 표시된다:

[25]



[26] 또한, 본 발명은,

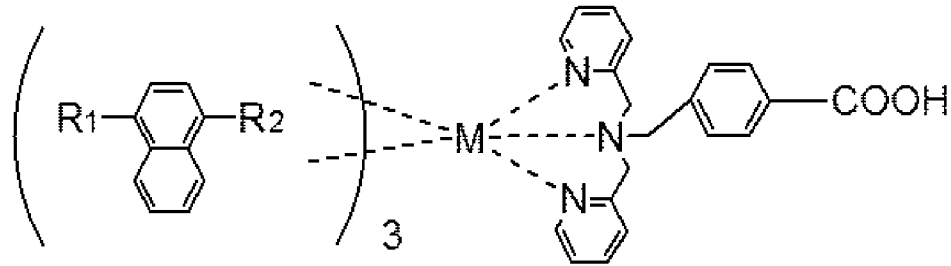
[27] 하기 화학식5의 화합물을 염기의 존재하에 용해하여 나프탈렌염을 형성하는 단계; 및

[28] 유로피움 헬라이드 또는 터븀 헬라이드와 하기 화학식6의 화합물을 용해하여 상기에서 형성된 나프탈렌염과 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식3으로

표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다:

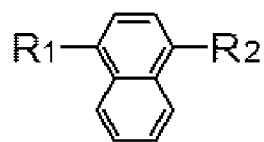
[29] [화학식3]

[30]



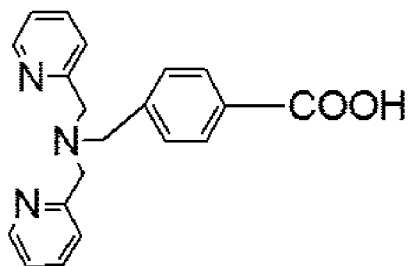
[31] [화학식5]

[32]



[33] [화학식6]

[34]



[35] 상기 식에서 R1, R2 및 M의 정의는 상기 화학식1에서와 동일하다.

[36]

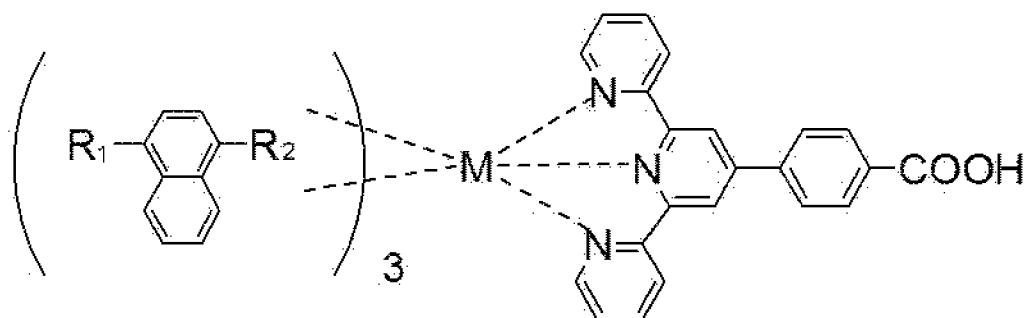
[37] 또한, 본 발명은,

[38] 하기 화학식5의 화합물을 염기의 존재하에 용해하여 나프탈렌염을 형성하는 단계; 및

[39] 유로피움 헬라이드 또는 터븀 헬라이드와 하기 화학식7의 화합물을 용해하여 상기에서 형성된 나프탈렌염과 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식4로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다:

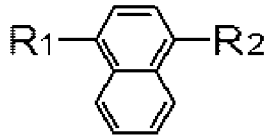
[40] [화학식4]

[41]

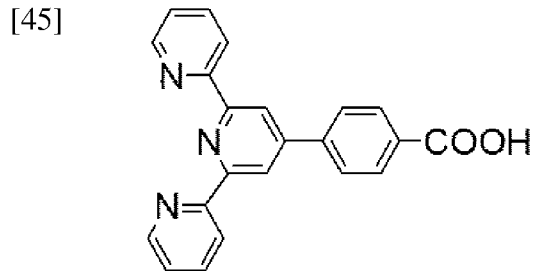


[42] [화학식5]

[43]



[44] [화학식7]



[46] 상기 식에서 R1, R2 및 M의 정의는 상기 화학식1에서와 동일하다.

[47]

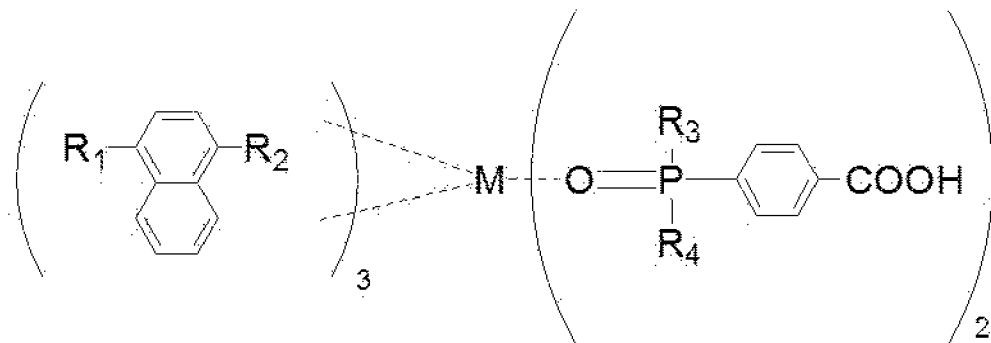
[48] 또한, 본 발명은,

[49] 하기 화학식5의 화합물을 염기의 존재하에 용해하여 나프탈렌염을 형성하는 단계; 및

[50] 유로피움 헬라이드 또는 터븀 헬라이드와 하기 화학식8의 화합물을 용해하여 상기에서 형성된 나프탈렌염과 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식2로 표시되는 화합물의 제조방법을 제공한다:

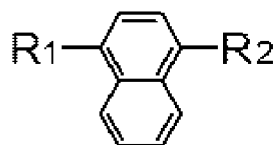
[51] [화학식2]

[52]



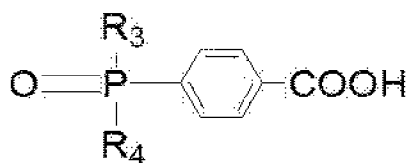
[53] [화학식5]

[54]



[55] [화학식8]

[56]



[57] 상기 식에서 R1, R2, R3, R4 및 M의 정의는 상기 화학식2에서와 동일하다.

[58]

[59] 또한, 본 발명은

[60] 상기 화학식1로 표시되는 화합물 또는 상기 화학식2로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 파장전환물질을 제공한다.

[61] 또한, 본 발명은

[62] 상기 파장전환물질을 광흡수층에 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지를 제공한다.

발명의 효과

[63] 본 발명의 파장전환물질은 단파장 영역인 UV영역의 빛을 흡수하여, 가시광선 영역의 빛을 주로 흡수하는 유기 염료 및 희토류 이온에 에너지를 전달하는 효율이 우수할 뿐만 아니라, 가격도 저렴하여 태양전지의 효율을 향상시키는데 매우 유용하게 사용될 수 있다.

[64] 또한, 본 발명의 파장전환물질은 파장전환 기능뿐만 아니라, 염료응집 방지 기능도 갖기 때문에, 염료응집 방지제로 첨가되는 테옥시콜린산(DCA)을 대체하여 첨가될 수 있어 매우 경제적이다.

도면의 간단한 설명

[65] 도 1은 본 발명의 파장흡수물질(WCM)과 종래의 유기염료들의 광파장에 따른 흡수도를 나타내는 그래프이다.

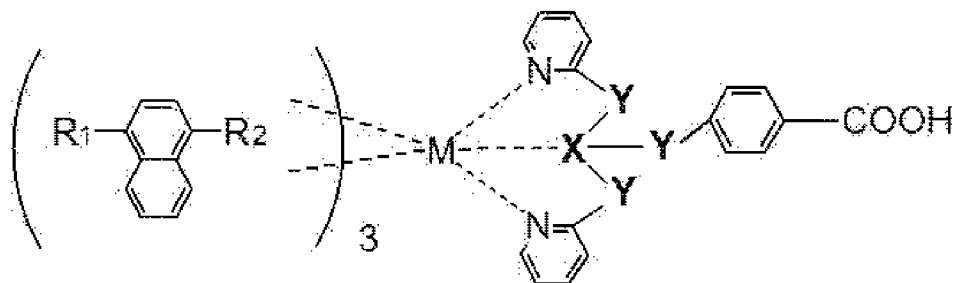
[66] 도 2는 본 발명의 파장흡수물질(WCM(2))과 종래의 유기염료들의 광파장에 따른 흡수도를 나타내는 그래프이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[67] 본 발명은, 하기 화학식1로 표시되는 화합물에 관한 것이다:

[68] [화학식1]

[69]

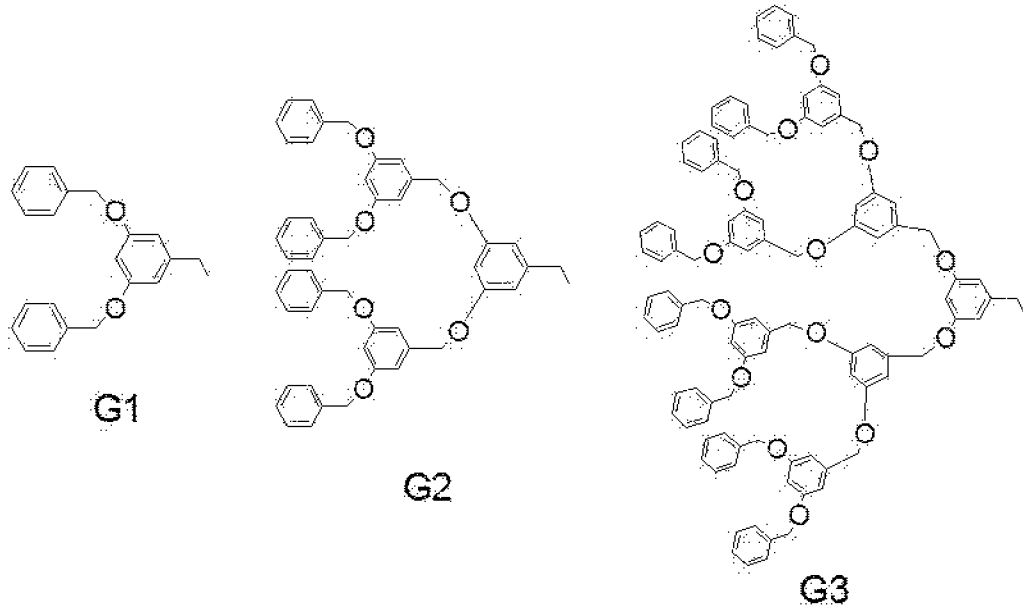


[70] 상기 식에서

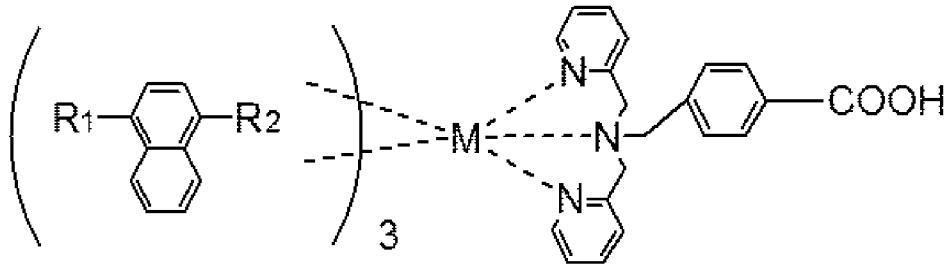
[71] R1은 수소; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴; G1; G2; G3; G1-O-; G2-O-; 및 G3-O-기이며;

[72] R2는 -COO-, -PO₂-, -Ar-COO- 또는 -Ar-PO₂-이고, 여기에서 Ar은 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴렌, 또는 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴렌기이며;

- [73] M은 Eu^{3+} 또는 Tb^{3+} 이며;
 [74] X는 질소원자 또는 피리딘기이며;
 [75] Y는 C1~4의 알킬렌 또는 단순결합이며;
 [76] 상기에서 G1, G2 및 G3는 하기의 화학식으로 표시된다:
 [77]

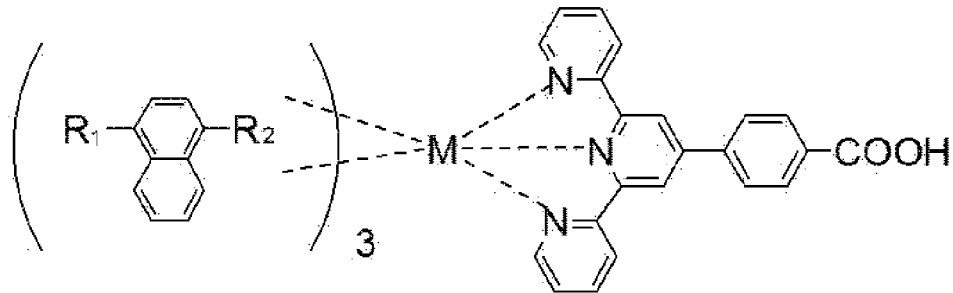


- [78] 상기 화학식1의 화합물에 있어서, 각각의 치환기에 포함된 C1~C15의 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 헵틸 또는 옥틸기 등을 들 수 있고, C1~C15의 알콕시로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시, 헵톡시, 또는 2-에틸헥실기, 2-메틸부틸기, 2-이소프로필헥실, t-뷰틸헥실 같은 C1~5의 알킬기로 치환된 알콕시기 등을 들 수 있으며;
- [79] C3~20의 헤테로 아릴은 O, S 및 N 중에서 선택되는 1~3개의 헤테로 원자를 포함하는 것을 의미하며, C6~20의 아릴 또는 C3~20의 헤테로 아릴로는 페닐, 나프틸, 티오펜, 안트라실, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 에닷(EDOT; 3,4-에틸렌다이옥시사이오펜) 등을 들 수 있다.
- [80] 본 발명의 치환기들에 포함된 알킬기는 측쇄 또는 분지쇄 형태일 수 있다.
- [81] 또한, 상기에서 Y는 메틸렌 또는 단순결합인 것이 바람직하며, 상기에서 단순결합이라함은 Y가 부존재하여 Y와 연결된 양쪽의 원소가 Y를 매개하지 않고 직접 결합하는 것을 의미한다.
- [82] 상기 화학식1로 표시되는 화합물로는 하기 화학식3 또는 화학식4의 화합물을 들 수 있다:
- [83] [화학식3]
- [84]



[85] [화학식4]

[86]



[87] 상기 식에서 R1, R2 및 M의 정의는 상기 화학식1에서 정의된 것과 동일하다.

[88] 상기 화학식3 및 화학식4에서 R1은 수소, $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $\text{G1}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $\text{G2}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 또는 $\text{G3}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$ 이고, R2는 $-\text{COO}-$, $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$ 또는 $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COO}-$ 인 것이 바람직하다.

[89] 이하에서, 상기 화학식3의 착화합물은 M이 Eu^{3+} 인 경우에,[90] R1이 수소이고 R2가 $-\text{COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{P}_0\text{-NA}]_3(\text{NL})$ 로 나타내며,[91] R1이 수소 이고 R2가 $-\text{Ph}-\text{COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{P}_1\text{-NA}]_3(\text{NL})$ 로 나타내며,[92] R1이 $\text{CH}_3\text{OPh}-$ 이고 R2가 $-\text{Ph}-\text{COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{P}_2\text{-NA}]_3(\text{NL})$ 로 나타내며,[93] R1이 2-에틸헥실옥시-Ph-이고 R2가 $-\text{Ph}-\text{COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{P}_3\text{-NA}]_3(\text{NL})$ 로 나타내며,[94] R1이 G1이고 R2가 $-\text{COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{G1-NA}]_3(\text{NL})$ 로 나타내며,[95] R1이 G2이고 R2가 $-\text{COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{G2-NA}]_3(\text{NL})$ 로 나타내며,[96] R1이 G3이고 R2가 $-\text{COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{G3-NA}]_3(\text{NL})$ 로 나타내며,[97] R1이 G1이고 R2가 $-\text{Ph}-\text{COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{G1-NA-P}_1]_3(\text{NL})$ 로 나타내며,[98] R1이 G2이고 R2가 $-\text{Ph}-\text{COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{G2-NA-P}_1]_3(\text{NL})$ 로 나타내며,[99] R1이 G3이고 R2가 $-\text{Ph}-\text{COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{G3-NA-P}_1]_3(\text{NL})$ 로 나타내며,[100] M이 Tb^{3+} 인 경우에도 마찬가지로[101] R1이 수소이고 R2가 $-\text{COO}-$ 이면, $\text{Tb}^{3+}-[\text{P}_0\text{-NA}]_3(\text{NL})$ 로 나타내며,[102] R1이 수소 이고 R2가 $-\text{Ph}-\text{COO}-$ 이면, $\text{Tb}^{3+}-[\text{P}_1\text{-NA}]_3(\text{NL})$ 로 나타내며,[103] R1이 $\text{CH}_3\text{OPh}-$ 이고 R2가 $-\text{Ph}-\text{COO}-$ 이면, $\text{Tb}^{3+}-[\text{P}_2\text{-NA}]_3(\text{NL})$ 로 나타내며,나머지의 경우도 M이 Eu^{3+} 인 경우와 동일하다.

[104]

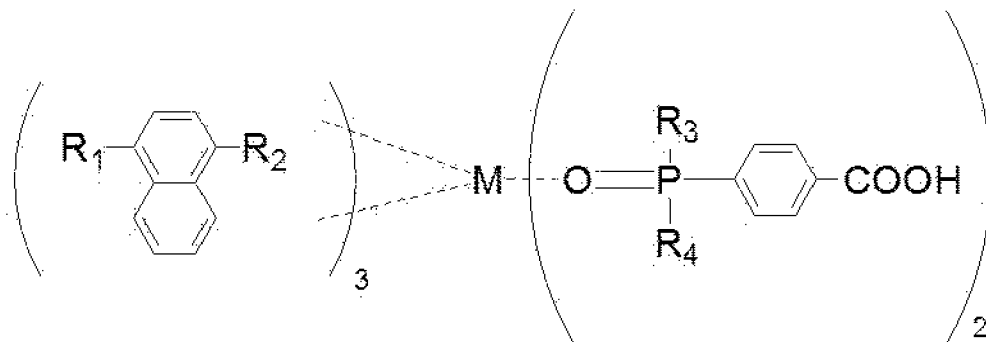
[105] 또한, 상기 화학식4의 착화합물은 M이 Eu^{3+} 인 경우에,[106] R1이 수소 이고 R2가 $-\text{COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{P}_0\text{-NA}]_3(\text{NL2})$ 로 나타내며,[107] R1이 수소 이고 R2가 $-\text{Ph-COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{P}_1\text{-NA}]_3(\text{NL2})$ 로 나타내며,[108] R1이 $\text{CH}_3\text{OPh-}$ 이고 R2가 $-\text{Ph-COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{P}_2\text{-NA}]_3(\text{NL2})$ 로 나타내며,[109] R1이 2-에틸헥실옥시-Ph-이고 R2가 $-\text{Ph-COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{P}_3\text{-NA}]_3(\text{NL2})$ 로 나타내며,[110] R1이 G1이고 R2가 $-\text{COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{G1-NA}]_3(\text{NL2})$ 로 나타내며,[111] R1이 G2이고 R2가 $-\text{COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{G2-NA}]_3(\text{NL2})$ 로 나타내며,[112] R1이 G3이고 R2가 $-\text{COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{G3-NA}]_3(\text{NL2})$ 로 나타내며,[113] R1이 G1이고 R2가 $-\text{Ph-COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{G1-NA-P}_1]_3(\text{NL2})$ 로 나타내며,[114] R1이 G2이고 R2가 $-\text{Ph-COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{G2-NA-P}_1]_3(\text{NL2})$ 로 나타내며,[115] R1이 G3이고 R2가 $-\text{Ph-COO}-$ 이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{G3-NA-P}_1]_3(\text{NL2})$ 로 나타내며,[116] M이 Tb^{3+} 인 경우에도 마찬가지로,[117] R1이 수소 이고 R2가 $-\text{COO}-$ 이면, $\text{Tb}^{3+}-[\text{P}_0\text{-NA}]_3(\text{NL2})$ 로 나타내며,[118] R1이 수소 이고 R2가 $-\text{Ph-COO}-$ 이면, $\text{Tb}^{3+}-[\text{P}_1\text{-NA}]_3(\text{NL2})$ 로 나타내며,[119] R1이 $\text{CH}_3\text{OPh-}$ 이고 R2가 $-\text{Ph-COO}-$ 이면, $\text{Tb}^{3+}-[\text{P}_2\text{-NA}]_3(\text{NL2})$ 로 나타내며, 나머지의 경우도 M이 Eu^{3+} 인 경우와 동일하다.

[120]

[121] 또한, 본 발명은, 하기 화학식2로 표시되는 화합물에 관한 것이다:

[122] [화학식2]

[123]



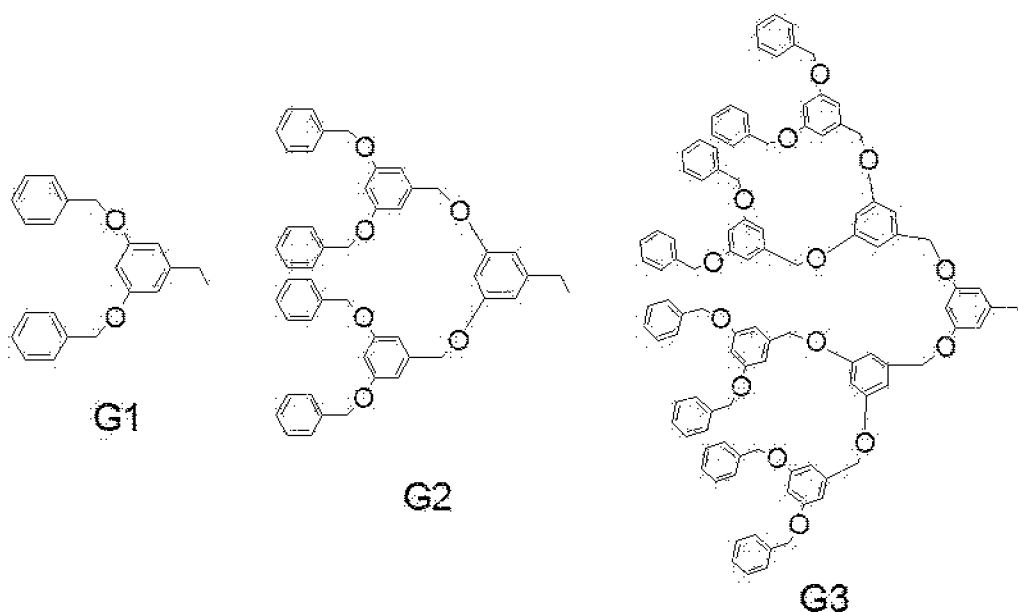
[124] 상기 식에서,

[125] R1, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴; G1; G2; G3; G1-O-; G2-O-; 및 G3-O-기이며;

[126] R2는 $-\text{COO}-$, $-\text{PO}_2-$, $-\text{Ar-COO}-$ 또는 $-\text{Ar-PO}_2-$ 이고, 여기에서 Ar은 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴렌, 또는 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴렌기이며;[127] M은 Eu^{3+} 또는 Tb^{3+} 이며;

[128] 상기에서 G1, G2 및 G3는 하기의 화학식으로 표시된다:

[129]

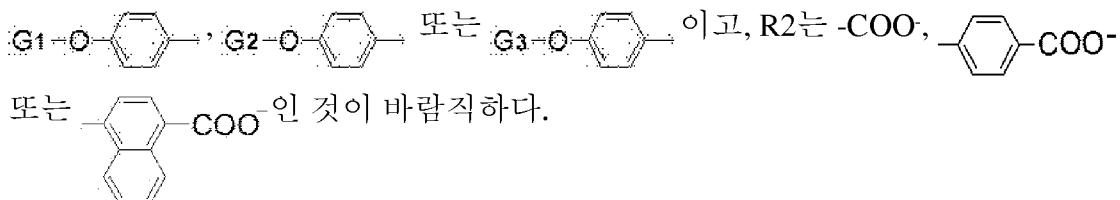


[130] 상기 화학식2의 화합물에 있어서, 각각의 치환기에 포함된 C1~C15의 알킬기로는 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥틸, 헵틸 또는 옥틸기 등을 들 수 있고, C1~C15의 알콕시로는 메톡시, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥톡시, 헵톡시, 또는 2-에틸헥실기, 2-메틸부틸기, 2-이소프로필헥실, t-뷰틸헥실 같은 C1~5의 알킬기로 치환된 알콕시기 등을 들 수 있으며;

[131] C3~20의 헤테로 아릴은 O, S 및 N 중에서 선택되는 1~3개의 헤테로 원자를 포함하는 것을 의미하며, C6~20의 아릴 또는 C3~20의 헤테로 아릴로는 페닐, 나프틸, 티오펜, 안트라실, 이미다졸, 피리딘, 옥사졸, 티아졸, 퀴놀린, 에닷(EDOT; 3,4-에틸렌다이옥시사이오펜) 등을 들 수 있다.

[132] 본 발명의 치환기들에 포함된 알킬기는 측쇄 또는 분지쇄 형태일 수 있다.

[133] 상기 화학식2에서 R1은 수소, $\text{H}_3\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-$,



[134] 상기 화학식2에서 R3 및 R4는 페닐기인 것이 바람직하다.

[135]

[136] 이하에서, 상기 화학식2의 착화합물은 M이 Eu^{3+} 인 경우에,

[137] R1이 수소 이고 R2가 -COO-이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{P}_0\text{-NA}]_3(\text{NL3})$ 로 나타내며,

[138] R1이 수소 이고 R2가 -Ph-COO-이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{P}_1\text{-NA}]_3(\text{NL3})$ 로 나타내며,

[139] R1이 $\text{CH}_3\text{OPh-}$ 이고 R2가 -Ph-COO-이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{P}_2\text{-NA}]_3(\text{NL3})$ 로 나타내며,

[140] R1이 2-에틸헥실옥시-Ph- 이고 R2가 -Ph-COO-이면, $\text{Eu}^{3+}-[\text{P}_3\text{-NA}]_3(\text{NL3})$ 로

나타내며,

- [141] R1이 G1이고 R2가 -COO-이면, Eu^{3+} - [G1-NA]₃(NL3)로 나타내며,
 - [142] R1이 G2이고 R2가 -COO-이면, Eu^{3+} - [G2-NA]₃(NL3)로 나타내며,
 - [143] R1이 G3이고 R2가 -COO-이면, Eu^{3+} - [G3-NA]₃(NL3)로 나타내며,
 - [144] R1이 G1이고 R2가 -Ph-COO-이면, Eu^{3+} - [G1-NA-P₁]₃(NL3)로 나타내며,
 - [145] R1이 G2이고 R2가 -Ph-COO-이면, Eu^{3+} - [G2-NA-P₁]₃(NL3)로 나타내며,
 - [146] R1이 G3이고 R2가 -Ph-COO-이면, Eu^{3+} - [G3-NA-P₁]₃(NL3)로 나타내며,
 - [147] M이 Tb^{3+} 인 경우에도 마찬가지로,
 - [148] R1이 수소 이고 R2가 -COO-이면, Tb^{3+} - [P₀-NA]₃(NL3)로 나타내며,
 - [149] R1이 수소 이고 R2가 -Ph-COO-이면, Tb^{3+} - [P₁-NA]₃(NL3)로 나타내며,
 - [150] R1이 CH_3OPh -이고 R2가 -Ph-COO-이면, Tb^{3+} - [P₂-NA]₃(NL3)로 나타내며,
- 나머지의 경우도 M이 Eu^{3+} 인 경우와 동일하다.

[151]

- [152] 또한, 본 발명은 상기 화학식1 또는 화학식2로 표시되는 파장전환물질에 관한 것이다.

- [153] 본 발명에서 파장전환물질(WCM)은 단파장 영역인 UV영역의 빛을 흡수하여, 가시광선 영역의 빛을 주로 흡수하는 유기 염료 및 희토류 이온에 에너지를 전달하는 물질의 의미한다. 즉, 본 발명의 파장전환물질(WCM)은 나프탈렌 리간드가 자외선 영역의 빛을 흡수하여 유로피움 또는 터븀으로 에너지를 전달하고, 다시 유로피움 또는 터븀이 빛을 가시광선으로 방출하여 염료가 그 에너지를 흡수하여 이용할 수 있게 한다.

- [154] 본 발명의 파장전환물질(WCM)은 란타나이드계열의 원소 중 유로피움 또는 터븀 착화합물을 태양전지에 응용함으로써, 태양전지의 효율 향상 효과가 우수할 뿐만 아니라, 저렴한 가격으로 제조가 가능하다는 특징을 갖는다. 또한, DSSC(dye-sensitized solar cells)소자 제작시 염료의 응집방지를 위하여 첨가하는 데옥시콜린산(Deoxycholic acid, DCA)을 완전히 대체할 수 있으므로, 단파장영역인 UV영역의 빛을 흡수하여 가시광선 영역의 빛을 주로 흡수하는 유기 염료 및 희토류 이온에 에너지를 전달하는 동시에 염료의 응집도 방지하므로 매우 효율적이며 경제적인 물질이라고 할 수 있다.

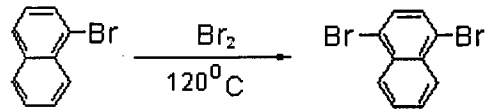
[155]

- [156] 본 발명의 파장변환물질은 이 분야에서 잘 알려진 방법을 적용하여 다양한 방법으로 합성될 수 있으며, 구체적인 합성방법은 하기의 반응식에 의하여 예시될 수 있으며, 더 자세한 설명은 하기의 실시예에 기술된다.

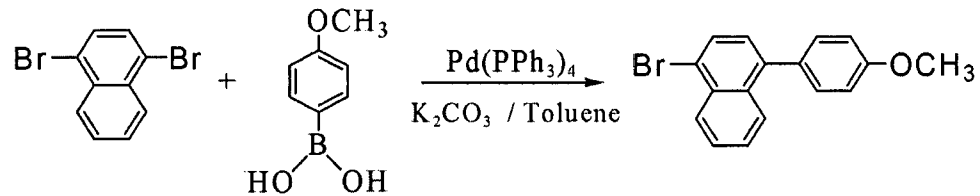
- [157] 먼저, 4-(4-(4-메톡시페닐)나프탈렌-1-일)벤조산 및 4-(나프탈렌-1-일)벤조산은 하기 반응식1 내지 4의 반응을 순차적으로 수행하는 것에 의하여 제조될 수 있다.

- [158] [반응식1]

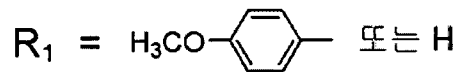
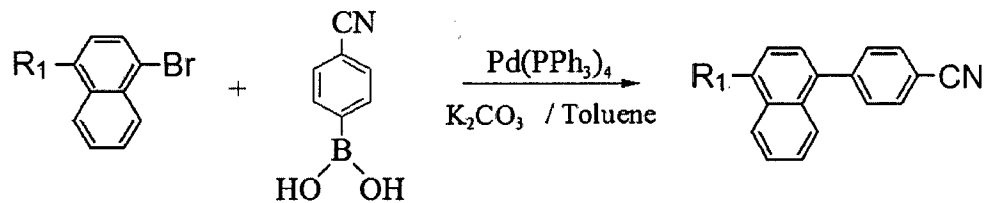
[159]



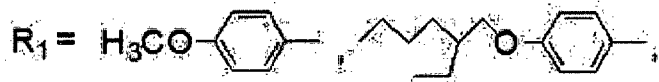
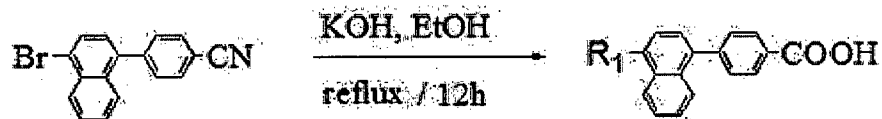
[반응식2]



[반응식3]

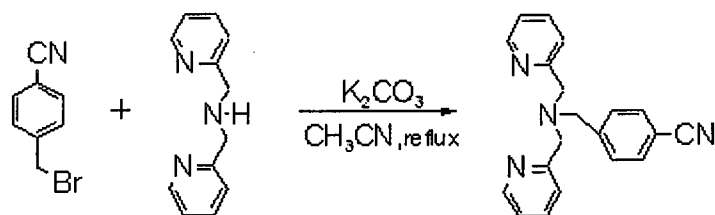


[반응식4]

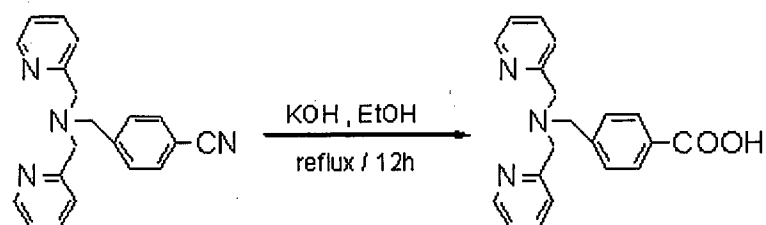


4-((N,N-비스(피리딘-2-일메틸)아미노)메틸)벤조산(NL)은 하기 반응식5 내지 6의 반응을 순차적으로 수행하는 것에 의하여 제조될 수 있다.

[반응식5]

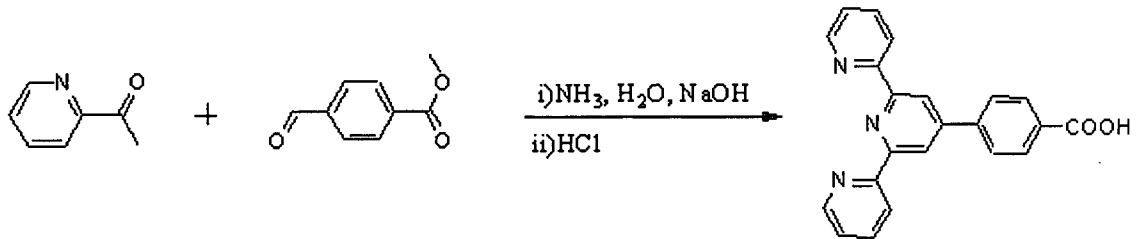


[반응식6]



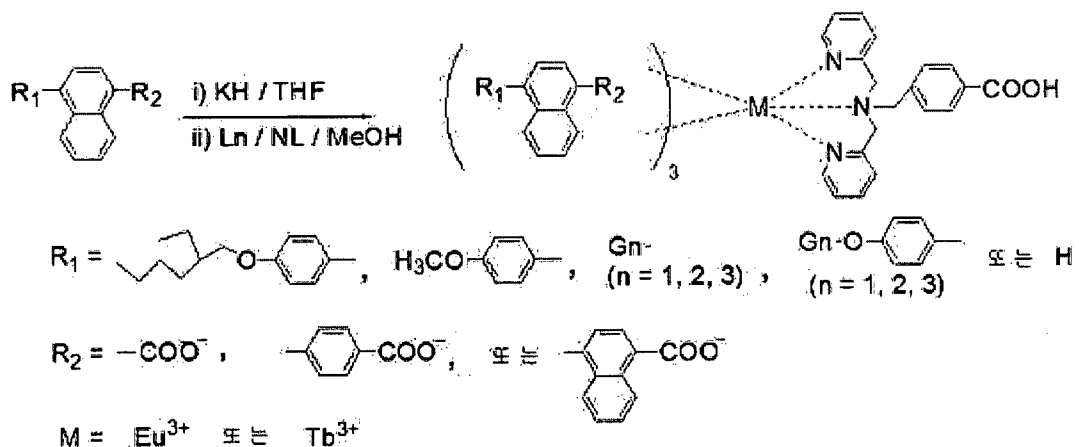
4-(4-카르복시페닐)-2,2':6,2"-터피리딘(NL2)은 하기 반응식7의 반응에 의해 제조될 수 있다.

[반응식7]



Eu^{3+} - $[\text{P}_0\text{-NA}]_3(\text{NL})$, Eu^{3+} - $[\text{P}_1\text{-NA}]_3(\text{NL})$, Eu^{3+} - $[\text{P}_2\text{-NA}]_3(\text{NL})$, Eu^{3+} - $[\text{P}_3\text{-NA}]_3(\text{NL})$, Eu^{3+} - $[\text{G1-NA}]_3(\text{NL})$, Eu^{3+} - $[\text{G2-NA}]_3(\text{NL})$, Eu^{3+} - $[\text{G3-NA}]_3(\text{NL})$, Eu^{3+} - $[\text{G1-NA-P}_1]_3(\text{NL})$, Eu^{3+} - $[\text{G2-NA-P}_1]_3(\text{NL})$, Eu^{3+} - $[\text{G3-NA-P}_1]_3(\text{NL})$ 는 하기 반응식8의 반응에 의해 제조될 수 있다. M이 Tb^{3+} 인 경우도 마찬가지이다.

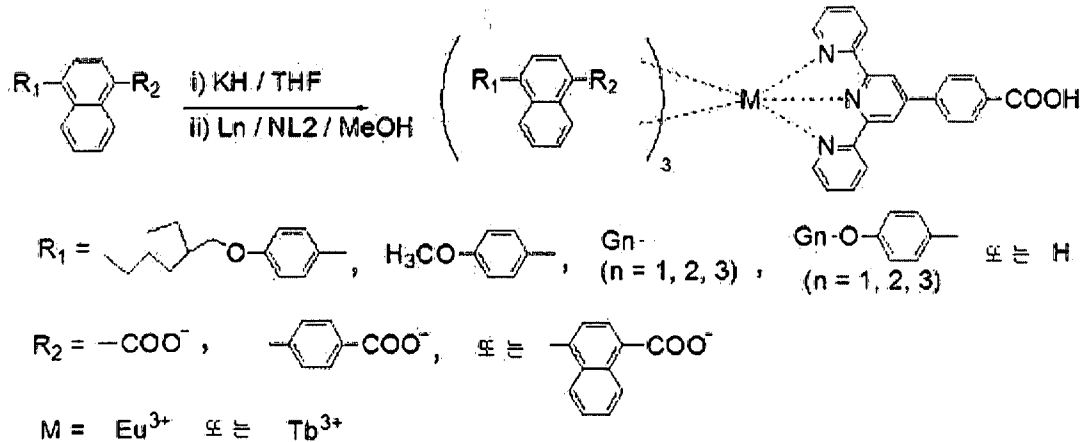
[반응식8]



상기 반응식8에 나타난 바와 같이, 상기 착화합물들은 나프탈렌 화합물을 염기의 존재하에 용해하여 나프탈렌염을 형성하는 단계; 유로피움 헬라이드 또는 터븀 헬라이드와 4-((N,N-비스(피리딘-2-일메틸)아미노)메틸)벤조산(NL)을 용해하여 상기에서 형성된 나프탈렌염과 반응시키는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

Eu^{3+} - $[\text{P}_0\text{-NA}]_3(\text{NL2})$, Eu^{3+} - $[\text{P}_1\text{-NA}]_3(\text{NL2})$, Eu^{3+} - $[\text{P}_2\text{-NA}]_3(\text{NL2})$, Eu^{3+} - $[\text{P}_3\text{-NA}]_3(\text{NL2})$, Eu^{3+} - $[\text{G1-NA}]_3(\text{NL2})$, Eu^{3+} - $[\text{G2-NA}]_3(\text{NL2})$, Eu^{3+} - $[\text{G3-NA}]_3(\text{NL2})$, Eu^{3+} - $[\text{G1-NA-P}_1]_3(\text{NL2})$, Eu^{3+} - $[\text{G2-NA-P}_1]_3(\text{NL2})$, Eu^{3+} - $[\text{G3-NA-P}_1]_3(\text{NL2})$ 의 착화합물은 하기 반응식 9의 반응에 의해 제조될 수 있다. M이 Tb^{3+} 인 경우도 마찬가지이다.

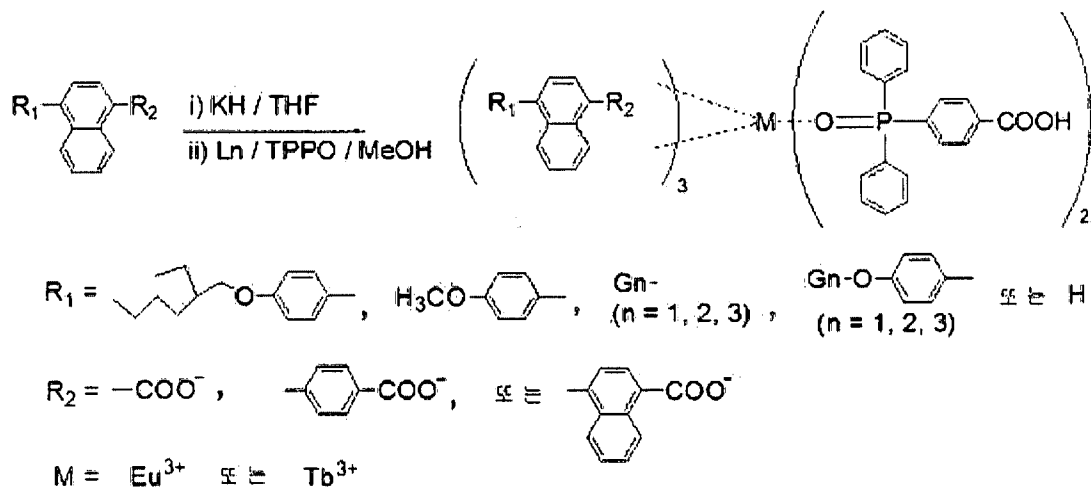
[반응식9]



상기 반응식9에 나타낸 바와 같이, 상기 착화합물들은 상기 나프탈렌 화합물을 염기의 존재하에 용해하여 나프탈렌염을 형성하는 단계; 유로피움 헬라이드 또는 터븀 헬라이드와 4-(4-카르복시페닐)-2,2':6',2''-터피리딘(NL2)을 용해하여 상기에서 형성된 나프탈렌염과 반응시키는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

Eu^{3+} - $[\text{P}_0\text{-NA}]_3(\text{NL3})$, Eu^{3+} - $[\text{P}_1\text{-NA}]_3(\text{NL3})$, Eu^{3+} - $[\text{P}_2\text{-NA}]_3(\text{NL3})$, Eu^{3+} - $[\text{P}_3\text{-NA}]_3(\text{NL3})$, Eu^{3+} - $[\text{G1-NA}]_3(\text{NL3})$, Eu^{3+} - $[\text{G2-NA}]_3(\text{NL3})$, Eu^{3+} - $[\text{G3-NA}]_3(\text{NL3})$, Eu^{3+} - $[\text{G1-NA-P}_1]_3(\text{NL3})$, Eu^{3+} - $[\text{G2-NA-P}_1]_3(\text{NL3})$, Eu^{3+} - $[\text{G3-NA-P}_1]_3(\text{NL3})$ 의 착화합물은 하기 반응식 10의 반응에 의해 제조될 수 있다. M이 Tb^{3+} 인 경우도 마찬가지이다.

[반응식10]



상기 반응식10에 나타낸 바와 같이, 상기 착화합물들은 상기 나프탈렌 화합물을 염기의 존재하에 용해하여 나프탈렌염을 형성하는 단계; 유로피움 헬라이드 또는 터븀 헬라이드와 4-(다이페닐포스포릴)벤조산을 용해하여 상기에서 형성된 나프탈렌염과 반응시키는 단계를 포함하여 제조될 수 있다.

또한, 본 발명은,

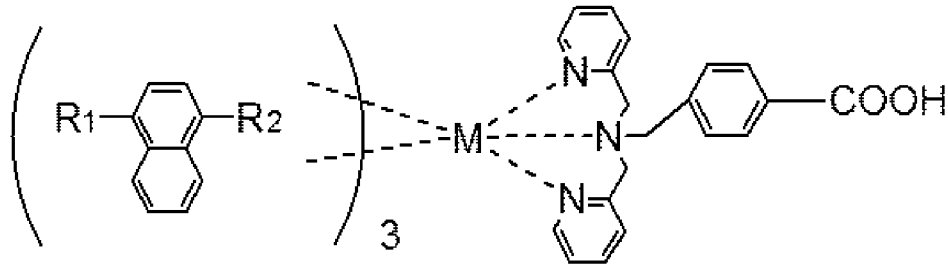
하기 화학식5의 화합물을 염기의 존재하에 용해하여 나프탈렌염을 형성하는

단계; 및

[190] 유로피움 헬라이드 또는 터븀 헬라이드와 하기 화학식6의 화합물을 용해하여 상기에서 형성된 나프탈렌염과 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식3으로 표시되는 화합물의 제조방법에 관한 것이다:

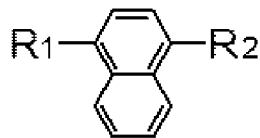
[191] [화학식3]

[192]



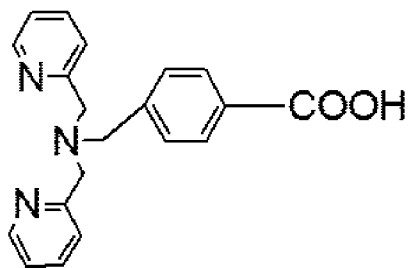
[193] [화학식5]

[194]



[195] [화학식6]

[196]



[197] 상기 식에서

[198] 상기 식에서 R1, R2 및 M의 정의는 상기 화학식1에서와 동일하다.

[199]

[200] 상기의 제조방법에서 사용되는 염기는, 특별히 제한되지 않으나, KH와 같은 강염기를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 용매는 반응 화합물을 용해할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[201]

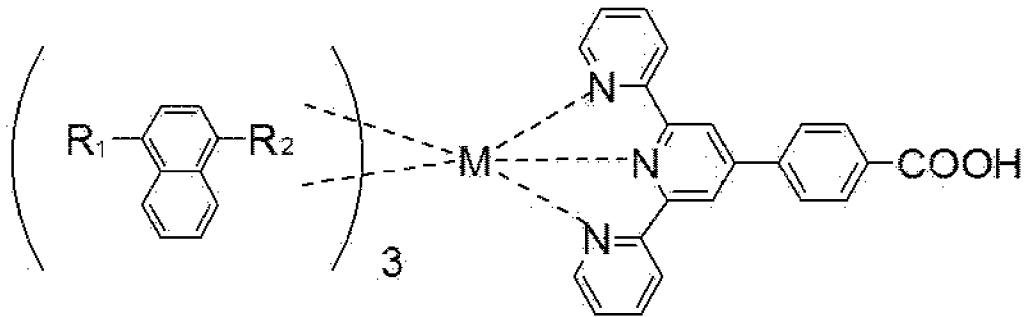
[202] 또한, 본 발명은,

[203] 하기 화학식5의 화합물을 염기의 존재하에 용해하여 나프탈렌염을 형성하는 단계; 및

[204] 유로피움 헬라이드 또는 터븀 헬라이드와 하기 화학식7의 화합물을 용해하여 상기에서 형성된 나프탈렌염과 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식4로 표시되는 화합물의 제조방법에 관한 것이다:

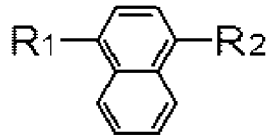
[205] [화학식4]

[206]



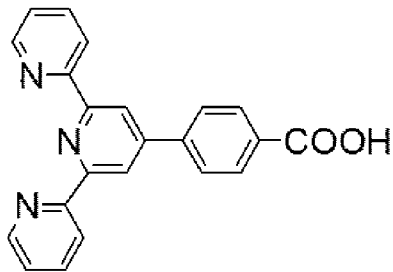
[207] [화학식5]

[208]



[209] [화학식7]

[210]



[211] 상기 식에서 R1, R2 및 M의 정의는 상기 화학식1에서와 동일하다.

[212]

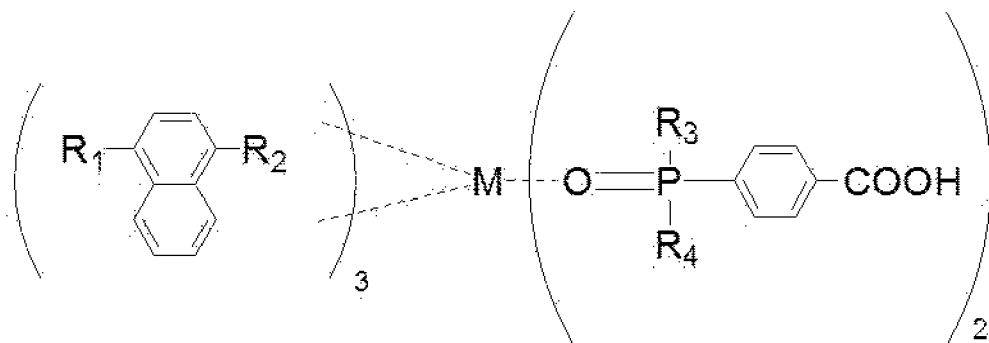
[213] 또한, 본 발명은,

[214] 하기 화학식5의 화합물을 염기의 존재하에 용해하여 나프탈렌염을 형성하는 단계; 및

[215] 유로피움 헬라이드 또는 터븀 헬라이드와 하기 화학식8의 화합물을 용해하여 상기에서 형성된 나프탈렌염과 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식2로 표시되는 화합물의 제조방법에 관한 것이다:

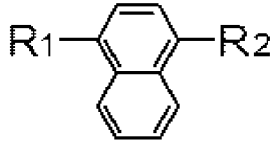
[216] [화학식2]

[217]

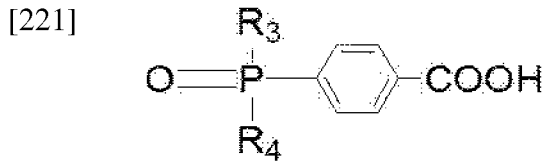


[218] [화학식5]

[219]



[220] [화학식8]



[222] 상기 본 발명의 제조방법에서 사용되는 염기는, 특별히 제한되지 않으나, KH와 같은 강염기를 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 용매는 반응 화합물을 용해할 수 있는 것이라면 특별히 제한되지 않는다.

[223] 또한, 본 발명에서 사용되는 유로피움 헬라이드 또는 터븀 헬라이드에서 헬라이드는 특별히 제한되지 않으나, 클로라이드가 바람직하게 사용된다.

[224]

[225] 또한, 본 발명은 상기 과장전환물질을 광흡수층에 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지에 관한 것이다.

[226] 본 발명에서 염료감응 태양전지는, 이에 한정되는 것은 아니나, 다음과 같은 구성을 가질 수 있다:

[227] 전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극;

[228] 상기 제1전극의 어느 일면에 형성된 광흡수층;

[229] 상기 광흡수층이 형성된 제1전극에 대향하여 배치되는 제2전극; 및

[230] 상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하는 전해질.

[231]

[232] 상기 광흡수층은 반도체 미립자, 상기 화학식1로 표시되는 과장전환물질, 및 염료를 포함할 수 있다.

[233] 상기 전도성 투명 기판은 인듐 틴 옥사이드, 플루오린 틴 옥사이드, ZnO- Ga₂O₃, ZnO-Al₂O₃ 및 주석계 산화물로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상의 물질을 포함하는 유리 기판 또는 플라스틱 기판일 수 있다.

[234] 상기 염료로는 가시광선 전영역의 빛을 흡수할 수 있으며, 나노산화물 표면과 견고한 화학결합을 이루며, 열 및 광학적 안정성을 지니고 있는 것이라면 제한 없이 사용될 수 있다. 대표적인 예로서, 루테튬계 유기금속화합물은 단일항 들뜬상태(nonthermalized singlet excited state, S*)와 삼중항 들뜬상태(triplet excited state, T*)로부터 반도체 전도띠로 전자를 주입할 수 있어 높은 효율을 이룰 수 있으므로 본 발명의 염료감응 태양전지에 사용될 수 있다. 이 밖에 Os, Ir, Co, Rh, Zr, Zn, 및 Pd 계 유기금속화합물들도 염료로서 본 발명의 염료감응 태양전지에 사용될 수 있다. 또한, 금속이온을 함유하지 않은 순수 유기물 염료도 본 발명에서 염료로 사용될 수 있다. 이러한 염료로는 쿠마린계 물질의 유도체가 공지되어 있다. 최근에는 인돌계 유기물질을 염료로 사용하는 기술도 발표된 바

있는데, 이러한 염료도 제한 없이 본 발명에 사용될 수 있다.

[235] 상기 전해질로는 이 분야에서 공지된 것이 제한 없이 사용될 수 있다.

발명의 실시를 위한 형태

[236] 이하에서, 실시예를 통해 본 발명을 구체적으로 설명한다. 그러나, 이러한 실시예는 본 발명을 좀 더 명확하게 설명하기 위하여 제시되는 것일 뿐, 본 발명의 범위를 제한하는 목적으로 제시되는 것은 아니다. 본 발명의 범위는 후술하는 특허청구범위의 기술적 사상에 의해 정해될 것이다.

[237]

[238] 실시예

[239] [사용된 시약]

[240] 1-브로모나프탈렌, 4-브로모벤조니트릴, -브로모-p-톨루니트릴, 디-(2-피콜릴)아민, 부틸리튬 용액, 트리메틸보레이트, 수소화칼륨, 유로피움클로라이드(Europium chloride), 터븀클로라이드(Terbium chloride), (메틸설폭사이드)-d₆, 클로로포름-d, 리튬 요오드, 요오드, 테옥시콜린산, 4-tert-부틸피리딘, 클로로다이페닐포스핀(Chlorodiphenylphosphine), 피피리딘(Piperidine), 사이아노아세트산(Cyanoacetic acid)은 Aldrich사의 제품을 사용하였고;

[241] 4-브로모아니솔(Bromoanisole), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0), 2-아세틸피리딘, 메틸 테레프탈알데히데이트(Methylterephthalaldehyde), 1-나프토산(1-Naphthoic acid), 4-브로모톨루엔(4-Bromotoluene), 1-나프토익산(1-naphthoic acid), 트리페닐포스핀옥사이드(Triphenylphosphine oxide)는 TCI사의 제품을 사용하였다.

[242] 브로민은 Junsei사의 제품을 사용했으며, 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움 요오드, Ti-나노옥사이드 D/SP(Nanoxide D/SP), 및 루테늄 535-비스TBA(N719)는 solaronix사 제품을 사용하였다.

[243] 클로로포름, 톨루엔, 디클로로메탄, 메탄올, 아세토니트릴, 2-에톡시에탄올, N,N-디메틸포름아미드, 염산, 에테르, 탄산칼륨 무수물, 과망간산칼륨, 피리딘은 아세토나이트릴은 삼전화학 제품을 사용하였다.

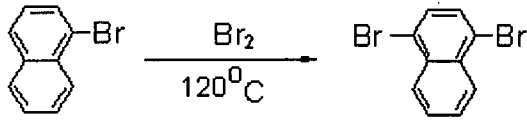
[244] 용매는 모두 정제한 후에 사용하였고, 수산화칼륨은 DC Chemical사의 제품을 사용하였고, 마그네슘은 Lancaster사의 제품을 사용하였다.

[245]

[246] [분석방법]

[247] 모든 새로운 화합물은 ¹H NMR과 FT-IR로 구조를 확인하였다. ¹H NMR은 Oxford 300MHz 분광기를 이용하였고, FT-IR은 Jasco FT-IR-4200을 사용하여 KBr 펠렛으로 측정하였다. 아울러 SHIMADZU사의 UV-vis recording Spectrophotometer로 흡수 파장대를 확인하였고, VARIAN사의 Fluorescence spectrophotometer로 방출 스펙트럼을 확인하였다.

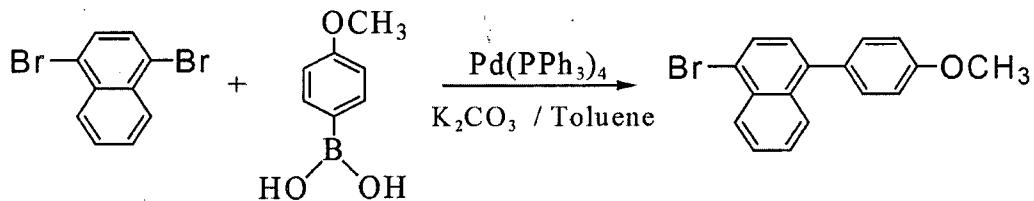
실시예 1: 1,4-디브로모나프탈렌의 제조



브로민(Bromine, 3.71 mL, 72.44 mmol)을 120 °C에서 1-브로모나프탈렌(10 g, 48.29 mmol) 용액에 천천히 적가시켰다. 혼합용액을 3시간동안 교반시킨후 상온으로 온도를 내렸다. NaOH 수용액으로 미반응의 브로민을 제거하고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 승화장치를 이용하여 1,4-디브로모나프탈렌과 1,5-디브로모나프탈렌을 분리하여 흰색의 고체를 수득하였다(수득률: 67%).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}) : \delta \text{ 8.25-7.62(m, 4H)}, \delta \text{ 7.61(s, 2H)}; \text{m.p } 80^{\circ}\text{C}$

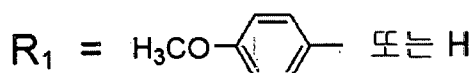
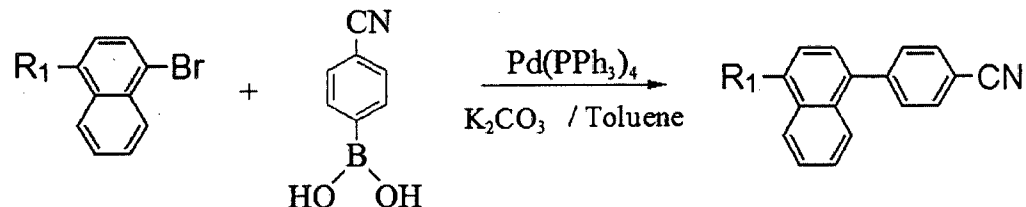
실시예 2: 1-브로모-4-(4-메톡시페닐)나프탈렌의 제조



이 화합물은 스즈키 커플링 반응(Suzuki coupling reaction) 방법을 이용하여 합성하였다. 컨덴서가 설치된 100 mL의 2구 쉬링크(Schlenk) 플라스크에 1,4-디브로모나프탈렌(4g, 14.0mmol), 4-메톡시페닐보론산(2.34g, 15.4mmol)과 촉매로 테트라키스(트리페닐포스포린)팔라듐(0)(0.485 g, 3 mol%, 0.42 mmol)을 20 mL의 톨루엔에 녹여서 10분간 교반 하고, 2M K_2CO_3 수용액 14 mL를 첨가 한 후, 질소 기류 하에서 100°C에서 48시간동안 환류 교반하였다. 반응이 종결되면 에테르로 추출하고, 유기층을 염수와 물로 세척하였다. MgSO_4 으로 건조후, 여과하여 얻어진 용액을 감압 하에서 용매를 제거하고, 판 크로마토그래피(Silica, Hexane)로 분리한 후, 진공 하에서 건조하였다(수득률은 75 %).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}) : \delta \text{ 8.31(d, 1H)}, \delta \text{ 7.90(d, 1H)}, \delta \text{ 7.81(d, 1H)}, \delta \text{ 7.60(t, 1H)}, \delta \text{ 7.47(t, 1H)}, \delta \text{ 7.38(d, 2H)}, \delta \text{ 7.24(d, 1H)}, \delta \text{ 7.03(d, 2H)}, \delta \text{ 3.93(s, 3H)}$

실시예 3: 4-(4-(4-메톡시페닐)나프탈렌-1-일)벤조니트릴 및 4-(나프탈렌-1-일)벤조니트릴의 제조



상기 실시예 2와 동일한 방법에 의하여

4-(4-(4-메톡시페닐)나프탈렌-1-일)벤조니트릴 및
4-(나프탈렌-1-일)벤조니트릴 흰색 고체를 얻었다(수득률: 각각 82%와 89%).

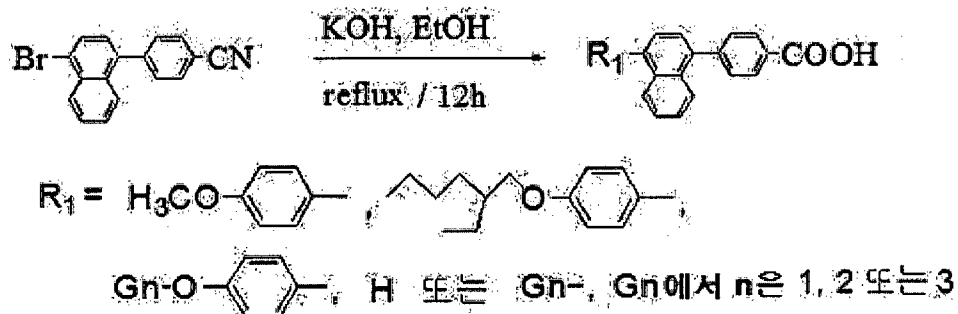
4-(4-(4-메톡시페닐)나프탈렌-1-일)벤조니트릴

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}): \delta \ 8.01(\text{d}, 2\text{H}), \delta \ 7.80(\text{d}, 2\text{H}), \delta \ 7.65(\text{d}, 2\text{H}), \delta \ 7.46(\text{m}, 6\text{H}), \delta \ 7.05(\text{d}, 2\text{H}), \delta \ 3.91(\text{s}, 3\text{H})$

4-(나프탈렌-1-일)벤조니트릴

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3, \text{ppm}): \delta \ 8.15(\text{d}, 2\text{H}), \delta \ 8.05(\text{t}, 1\text{H}), \delta \ 7.79(\text{d}, 1\text{H}), \delta \ 7.69(\text{d}, 2\text{H}), \delta \ 7.62\text{--}7.51(\text{m}, 5\text{H})$

실시예 4: 4-(4-(4-메톡시페닐)나프탈렌-1-일)벤조산 및
4-(나프탈렌-1-일)벤조산의 제조



등근 플라스크에 4-(4-(4-메톡시페닐)나프탈렌-1-일)벤조니트릴(1당량)과 수산화칼륨(8당량)을 2-에톡시에탄올과 물의 비율을 7/3으로 만든 용액에 넣고 교반시켰다. 혼합물의 온도를 서서히 약 100℃ 정도까지 올리면서 환류 및 교반하였다. 반응 종결 후, 승화장치로 감압하고 물을 넣어서 녹인후, 염산으로 pH를 1정도로 맞추었다. 고체가 얻어지면 여과하고 물과 헹산으로 세척하여 흰색의 고체인 4-(4-(4-메톡시페닐)나프탈렌-1-일)벤조산을 얻었다(수득률: 77%). 4-(나프탈렌-1-일)벤조산, 4-(4-(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-일)벤조산, Gn-(나프탈렌-1-일)벤조산 등도 같은 방법으로 제조하였다.

4-(4-(4-메톡시페닐)나프탈렌-1-일)벤조산

FT-IR(KBr) [cm^{-1}]: 3300-2100(-OH), 1682(C=O), 1436, 1247(C-O), 1119, 824, 722;

$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO}-d_6, \text{ppm}): \delta \ 8.16(\text{d}, 2\text{H}), \delta \ 7.87(\text{t}, 2\text{H}), \delta \ 7.51\text{--}7.42(\text{m}, 8\text{H}), \delta \ 7.12(\text{d}, 2\text{H}), \delta \ 3.85(\text{s}, 3\text{H})$

4-(나프탈렌-1-일)벤조산

FT-IR(KBr) [cm^{-1}]:

3400-2200(broad), 1683(C=O), 1607(C=C), 1419, 1293(C-O), 1111, 778;

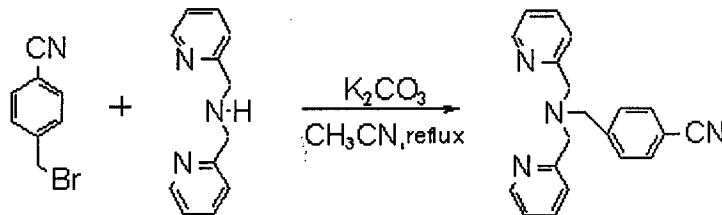
$^1\text{H-NMR}(\text{DMSO}-d_6, \text{ppm}) \delta \ 8.10(\text{d}, 2\text{H}), \delta \ 8.00(\text{t}, 1\text{H}), \delta \ 7.75(\text{d}, 1\text{H}), \delta \ 7.62(\text{d}, 2\text{H}), \delta \ 7.58\text{--}7.45(\text{m}, 5\text{H})$

4-(4-(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)나프탈렌-1-일)벤조산

FT-IR(KBr) [cm^{-1}]: 1699(C=O)

^1H NMR(CDCl_3 , ppm): δ = 12.81(s, 1H) δ = 8.28-8.25(m, 2H), δ = 8.02-8.00(d, 4H), δ = 7.89-7.87(d, 2H), δ = 7.67 7.62(m, 4H), δ = 7.07-7.04(d, 2H), δ = 3.95-3.93(d, 2H), δ = 1.79-1.77(m, 1H), δ = 1.57-1.42(m, 8H), δ = 1.00-0.91(m, 6H).

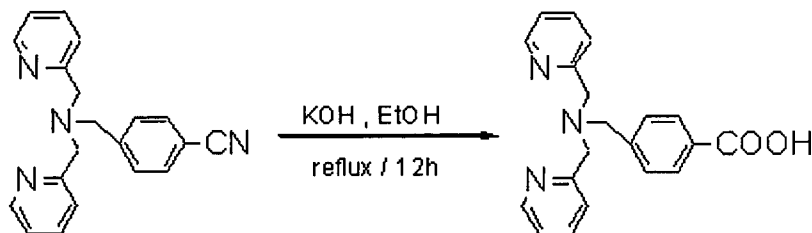
실시예 5: 4-((N,N-비스(피리딘-2-일메틸)아미노)메틸)벤조니트릴의 제조



둥근플라스크에 정제된 아세토니트릴 25ml를 넣고, -브로모-파라-톨루니트릴(1.11g mol), 디-(2-피콜릴)아민(1.31g mol) 및 탄산칼륨(2.31g mol)을 넣어 질소 기류 하에서 녹이고, 24시간 동안 80°C에서 환류 시키면서 교반하였다. 이 용액은 처음에 노란색을 띠었으며, 시간이 지남에 따라 진한 갈색으로 변하였다. 교반이 끝난 후, 상온까지 온도를 낮추고 감압하면서 여과시키고, 용매를 감압 증류하여 건조시켰다. 이때 생성물은 진한 갈색의 기름과 같은 형상을 나타냈으며, 마지막으로 관크로마토그래피로 분리하여 갈색 기름 형태의 4-((N,N-비스(피리딘-2-일메틸)아미노)벤조니트릴을 얻었다(수득률: 65%).

^1H NMR(CDCl_3 , ppm) δ 8.51(d, 2H), δ 7.68(t, 2H), δ 7.63(d, 2H), δ 7.52(d, 2H), δ 7.15(t, 4H), δ 3.79(s, 4H), δ 3.73(s, 2H)

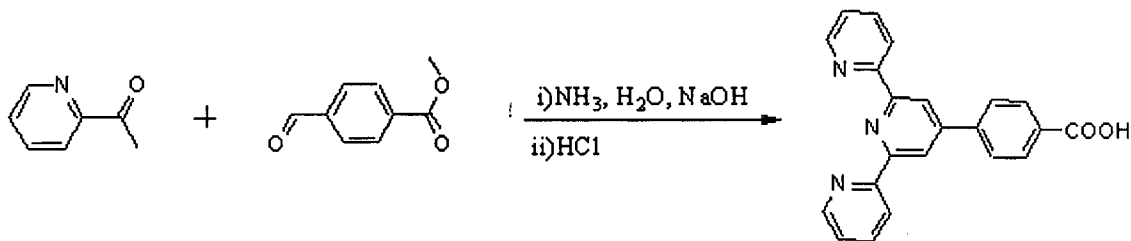
실시예 6: 4-((N,N-비스(피리딘-2-일메틸)아미노)메틸)벤조산(NL)의 제조



둥근플라스크에 4-((N,N-비스(피리딘-2-일메틸)아미노)메틸)벤조니트릴과 수산화칼륨을 넣고 물과 2-에톡시에탄올을 3:7의 비율로 넣고 100°C에서 12시간 환류 시키면서 교반시켰다. 교반시킨후 상온으로 온도를 낮추고 감압 하에 용매를 제거하고 물에 녹였다. 물에 녹인후 염산으로 pH를 5~6으로 맞추어 주고 얻어진 고체상을 감압하에 여과시켰다. 여과시킨 물질을 물과 헥산으로 순차적으로 세척하여 아이보리색의 고체상의 물질을 얻었다(수득률: 90%).

^1H -NMR($\text{DMSO}-d_6$, ppm): δ 12.82(s, 1H), δ 8.49(d, 2H), δ 7.91(d, 2H), δ 7.77(t, 2H), δ 7.55(t, 2H), δ 7.24(m, 4H), δ 3.71(s, 6H)

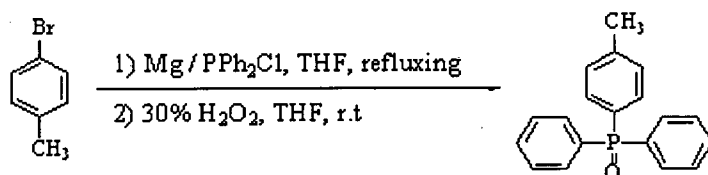
실시예 7: 4-(4-카르복시페닐)-2,2':6',2''-터피리딘(NL2)의 제조



둥근 플라스크에 4-메톡시카르보닐벤즈알데히드(1.0g, 6.1mmol)와 2-아세틸피리딘(1.37ml, 12.2mmol)을 에탄올 25ml에 녹였다. 그 후에 30% NH_3 용액(1ml)과 NaOH (0.488g, 12.2mmol)를 최소량의 물에 녹인 것을 둥근 플라스크에 넣었다. NaOH 를 넣어주자 투명한 액상의 용액은 노란색의 빛을 띄었고, 약 1시간 지나자 붉은색을 띄었다. 약 17시간 정도 상온에서 둥근 플라스크의 입구를 열어 공기가 들어갈 수 있게 해놓고 교반시켰다. 시간이 지날수록 더 많은 노란색의 침전물이 생성되었다. 반응이 종결된 후, 물(50ml)을 넣어 녹인후 HCl 로 중화시켰다. 침전물을 여과에 의해 걸러내고 물로 씻어 주었다. 그리고 에탄올 50ml에 넣고 1시간 정도 환류시킨 후 여과하고 진공 건조시켰다(수득률: 약 50%).

$^1\text{H-NMR}$ (DMSO- d_6 , ppm): δ 13.2(br s, 1H, CO_2H), δ 8.77(d, 2H), δ 8.76(s, 2H), δ 8.69(d, 2H), δ 8.14(d, 2H), δ 8.07(d, 2H), δ 8.05(dt, 2H), δ 7.54(ddd, 2H)

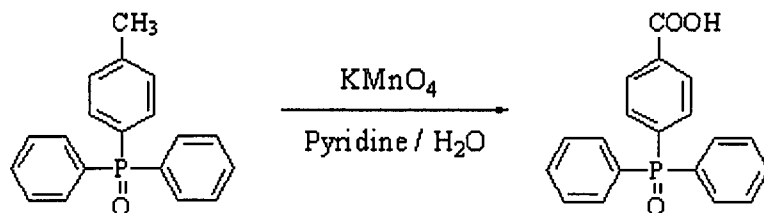
실시예 8: 다이페닐[(4-메틸)페닐]포스핀 옥사이드의 제조



질소 기류 하에서 마그네슘(2.64g, 0.11mol)과 4-브로모톨루엔(20.50g, 0.12mol)을 정제된 THF(100ml)에 넣고 상온에서 교반시켰다. I_2 를 넣어 반응을 개시하고, 한시간 교반하였다. 상기 교반후 마그네슘은 사라지고 반응액이 브라운색을 띄었다. 반응기를 0°C 로 낮춘 후 클로로다이페닐포스핀(18ml, 0.10mol)을 천천히 넣어주고 12시간 환류시키면서 반응시켰다. 50ml 10% NH_4Cl 와 30% H_2O_2 를 천천히 넣어 주었다. 감압하에 용매를 제거한후 다이메틸렌클로라이드로 2회 추출한후 유기층의 용매를 감압하에 건조하고, 컬럼크로마토그래피로 분리하여 흰색의 고체를 얻었다(수득률: 86%).

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , ppm) δ 2.41(s, 3H), 7.28(s, 2H), 7.29(s, 2H), 7.43-7.70(m, 10H).

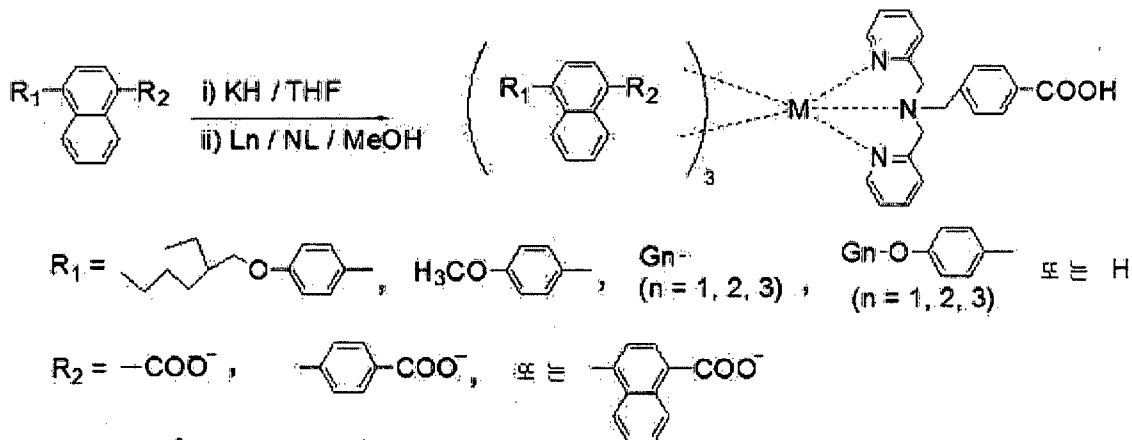
실시예9: 4-(다이페닐포스포릴)벤조산(NL3)의 제조



과망간산칼륨(118.40g, 749.150 mmol)을 피리딘/물(150ml, 1:2)에 넣고 환류시키면서 반응액의 색이 보라색에서 갈색이 될 때 까지 교반시켰다. 20시간 교반후 필터링하고, 남아있는 이산화망간을 제거하기 위하여 물을 넣어주었다. 산처리후 얻어진 고체를 분리하여 NaOH에 녹이고 THF와 에틸아세테이트로 추출하고 용매를 제거한후 건조시켜 흰색의 고체를 얻었다.(수득률: 87%)

^1H NMR(DMSO, ppm) δ 7.58-7.88(m, 4H), 7.3-7.4(s, 8H), 8.1(s, 2H), 12.79(s, 1H).

실시예 10: 란타게 착화합물의 제조(Eu^{3+} - $[\text{P}_2\text{-NA}]_3(\text{NL})$ & Eu^{3+} - $[\text{P}_3\text{-NA}]_3(\text{NL})$)



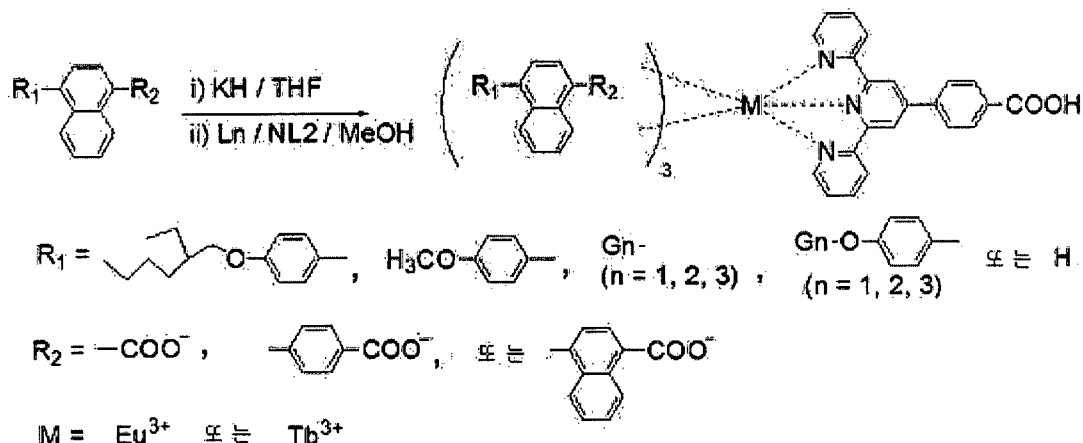
쉬링크 플라스크에 4-(4-(4-메톡시페닐)나프탈렌-1-일)벤조산(0.1g, 0.28mmol)과 수소화칼륨(0.0111g, 0.28mmol)을 정제한 THF 100ml에 녹였다(착화합물 물질은 수분에 민감하기 때문에 글로브 박스에서 작업하였다). 24시간 동안, 상온에서 H_2 가스가 나오지 않을 때까지 교반하였다. 나프탈렌 염이 만들어진 후, 유로피움 클로라이드(Europiumchloride, 0.024g, 0.1mmol)와 4-((N,N-비스(피리딘-2-일메틸)아미노)메틸)벤조산(0.033g, 0.1mmol)을 둥근 플라스크에 넣고 메탄올에 녹였다. 최소량의 메탄올을 사용하여 녹인 후, 나프탈렌 염이 만들어진 플라스크에 넣고 48시간 정도 상온에서 교반시켰다. 반응 종결 후 필터링하고 여액을 감압하에 건조시켰다. 마지막으로 헥산과 에테르로 세척하여 흰색의 고체(Eu^{3+} - $[\text{P}_2\text{-NA}]_3(\text{NL})$)를 얻었다.

Eu^{3+} - $[\text{P}_3\text{-NA}]_3(\text{NL})$, Eu^{3+} - $[\text{P}_0\text{-NA}]_3(\text{NL})$ 및 Eu^{3+} - $[\text{P}_1\text{-NA}]_3(\text{NL})$ 도 $\text{P}_2\text{-NA}$ 대신 각각 $\text{P}_0\text{-NA}$, $\text{P}_1\text{-NA}$ 또는 $\text{P}_3\text{-NA}$ 를 사용한 것을 제외하고는 상기와 동일한 방법으로 제조되었다. 또한, Tb^{3+} - $[\text{P}_2\text{-NA}]_3(\text{NL})$ 도 Eu^{3+} 대신 Tb^{3+} 를 사용한 것을 제외하고는 상기와 동일한 방법으로 제조되었으며, Tb^{3+} - $[\text{P}_0\text{-NA}]_3(\text{NL})$ 및 Tb^{3+} - $[\text{P}_1\text{-NA}]_3(\text{NL})$, Tb^{3+} - $[\text{P}_3\text{-NA}]_3(\text{NL})$ 도 Eu^{3+} 대신 Tb^{3+} 를 사용하고, $\text{P}_2\text{-NA}$ 대신 각각 $\text{P}_0\text{-NA}$, $\text{P}_1\text{-NA}$

또는 P₃-NA를 사용한 것을 제외하고 상기와 동일한 방법으로 제조되었다. Eu³⁺-[G1-NA]₃(NL), Eu³⁺-[G2-NA]₃(NL), Eu³⁺-[G3-NA]₃(NL)도 P₂-NA 대신 G1-NA, G2-NA 또는 G3-NA를 사용한 것을 제외하고 상기와 동일한 방법으로 제조하였으며, Tb³⁺-[G1-NA]₃(NL), Tb³⁺-[G2-NA]₃(NL), Tb³⁺-[G3-NA]₃(NL)도 Eu³⁺ 대신 Tb³⁺를 사용한 것을 제외하고 상기와 동일한 방법으로 제조하였다.

- [311] Eu³⁺-[P₀-NA]₃(NL)
- [312] FT-IR(KBr) [cm⁻¹]: 1689(C=O)
- [313] Anal.Calc'd.for C₅₃H₄₀EuN₃O₈ : C, 63.73; H, 4.04; Eu, 15.21; N, 4.21; O, 12.81
- [314] found C, 63.42; H, 4.00; Eu, 14.60; N, 4.10; O, 12.17
- [315] Eu³⁺-[P₁-NA]₃(NL)
- [316] FT-IR(KBr) [cm⁻¹]: 1689(C=O)
- [317] Anal.Calc'd.for C₇₁H₅₂EuN₃O₈ :C, 69.49; H, 4.27; Eu, 12.38; N, 3.42; O, 10.43
- [318] found C, 68.32; H, 4.61; Eu, 12.20; N, 3.37; O, 10.32
- [319] Eu³⁺-[P₂-NA]₃(NL)
- [320] FT-IR(KBr) [cm⁻¹]: 1689(C=O)
- [321] Anal.Calc'd.for C₉₂H₇₀EuN₃O₁₁ :C, 71.50; H, 4.57; Eu, 9.83; N, 2.72; O, 11.39,
- [322] found C, 71.42; H, 4.51; Eu, 9.80; N, 2.70; O, 11.37
- [323] Eu³⁺-[P₃-NA]₃(NL)
- [324] FT-IR(KBr) [cm⁻¹]: 1699(C=O)
- [325] Anal.Calc'd.for C₁₁₃H₁₁₂EuN₃O₁₁ :C, 73.76; H, 6.14; Eu, 8.26; N, 2.28; O, 9.56
- [326] Tb³⁺-[P₀-NA]₃(NL)
- [327] FT-IR(KBr) [cm⁻¹]: 1689(C=O)
- [328] Anal.Calc'd.for C₅₃H₄₀N₃O₈Tb : C, 63.29; H, 4.01; N, 4.18; O, 12.73; Tb, 15.80
- [329] found C, 62.42; H, 3.91; Tb, 15.70; N, 3.70; O, 12.37
- [330] Tb³⁺-[P₁-NA]₃(NL)
- [331] FT-IR(KBr) [cm⁻¹]: 1689(C=O)
- [332] Anal.Calc'd.for C₇₁H₅₂N₃O₈Tb : C, 69.10; H, 4.25; N, 3.40; O, 10.37; Tb, 12.88
- [333] found C, 68.42; H, 4.11; Tb, 11.80; N, 3.30; O, 10.35
- [334] Tb³⁺-[P₂-NA]₃(NL)
- [335] FT-IR(KBr) [cm⁻¹]: 1689(C=O)
- [336] Anal.Calc'd.for C₉₂H₇₀N₃O₁₁Tb : C, 71.18; H, 4.54; N, 2.71; O, 11.34; Tb, 10.24
- [337] found C, 71.02; H, 4.41; Tb, 10.810; N, 2.60; O, 11.37
- [338] Tb³⁺-[P₃-NA]₃(NL)
- [339] FT-IR(KBr) [cm⁻¹]: 1699(C=O)
- [340] Anal.Calc'd.for C₁₁₃H₁₁₂TbN₃O₁₁ :C, 73.76; H, 6.14; Tb, 8.26; N, 2.28; O, 9.56
- [341] found C, 71.00; H, 4.44; Eu, 10.82; N, 2.63; O, 11.36
- [342] Eu³⁺-[G1-NA]₃(NL)
- [343] Anal.Calc'd.for C₁₃₄H₁₀₆EuN₃O₁₇ : C, 73.75; H, 4.90; Eu, 6.96; N, 1.93; O, 12.46

- [344] found C, 73.75; H, 4.92; Eu, 6.93; N, 1.91; O, 12.42
- [345] Eu^{3+} - [G1-NA-P₁]₃(NL)
- [346] Anal.Calcd.for $\text{C}_{152}\text{H}_{118}\text{EuN}_3\text{O}_{17}$: C, 75.74; H, 4.93; Eu, 6.30; N, 1.74; O, 11.28
- [347] found C, 75.72; H, 4.91; Eu, 6.32; N, 1.73; O, 11.22
- [348] Eu^{3+} - [G2-NA]₃(NL)
- [349] Anal.Calcd.for $\text{C}_{218}\text{H}_{178}\text{EuN}_3\text{O}_{29}$: C, 75.77; H, 5.19; Eu, 4.40; N, 1.22; O, 13.43
- [350] found C, 75.71; H, 5.17; Eu, 4.42; N, 1.23; O, 13.46
- [351] Eu^{3+} - [G2-NA-P₁]₃(NL)
- [352] Anal.Calcd.for $\text{C}_{236}\text{H}_{190}\text{EuN}_3\text{O}_{29}$: C, 76.94; H, 5.20; Eu, 4.12; N, 1.14; O, 12.59
- [353] found C, 76.91; H, 5.21; Eu, 4.13; N, 1.14; O, 12.55
- [354] Eu^{3+} - [G3-NA]₃(NL)
- [355] Anal.Calcd.for $\text{C}_{388}\text{H}_{318}\text{EuN}_3\text{O}_{53}$: C, 77.38; H, 5.32; Eu, 2.52; N, 0.70; O, 14.08
- [356] found C, 77.32; H, 5.31; Eu, 2.51; N, 0.71; O, 14.03
- [357] Eu^{3+} - [G3-NA-P₁]₃(NL)
- [358] Anal.Calcd.for $\text{C}_{388}\text{H}_{318}\text{EuN}_3\text{O}_{53}$: C, 77.38; H, 5.32; Eu, 2.52; N, 0.70; O, 14.08
- [359] found C, 77.38; H, 5.37; Eu, 2.54; N, 0.73; O, 14.09
- [360] Tb^{3+} - [G1-NA]₃(NL)
- [361] Anal.Calcd.for $\text{C}_{134}\text{H}_{106}\text{TbN}_3\text{O}_{17}$: C, 74.17; H, 4.67; Tb, 6.90; N, 1.91; O, 12.35
- [362] found C, 74.15; H, 4.63; Tb, 6.92; N, 1.91; O, 12.33
- [363] Tb^{3+} - [G1-NA-P₁]₃(NL)
- [364] Anal.Calcd.for $\text{C}_{152}\text{H}_{118}\text{TbN}_3\text{O}_{17}$: C, 76.10; H, 4.73; Tb, 6.25; N, 1.73; O, 11.19
- [365] found C, 76.15; H, 4.72; Tb, 6.27; N, 1.71; O, 11.17
- [366] Tb^{3+} - [G2-NA]₃(NL)
- [367] Anal.Calcd.for $\text{C}_{218}\text{H}_{178}\text{TbN}_3\text{O}_{29}$: C, 76.02; H, 5.05; Tb, 4.37; N, 1.21; O, 13.35
- [368] found C, 76.01; H, 5.07; Tb, 4.39; N, 1.25; O, 13.33
- [369] Tb^{3+} - [G2-NA-P₁]₃(NL)
- [370] Anal.Calcd.for $\text{C}_{236}\text{H}_{190}\text{TbN}_3\text{O}_{29}$: C, 77.17; H, 5.06; Tb, 4.10; N, 1.13; O, 12.53
- [371] found C, 77.12; H, 5.03; Tb, 4.13; N, 1.12; O, 12.51
- [372] Tb^{3+} - [G3-NA]₃(NL)
- [373] Anal.Calcd.for $\text{C}_{388}\text{H}_{318}\text{TbN}_3\text{O}_{53}$: C, 77.38; H, 5.32; Tb, 2.52; N, 0.70; O, 14.08
- [374] found C, 77.32; H, 5.31; Tb, 2.51; N, 0.71; O, 14.03
- [375] Tb^{3+} - [G3-NA-P₁]₃(NL)
- [376] Anal.Calcd.for $\text{C}_{388}\text{H}_{318}\text{TbN}_3\text{O}_{53}$: C, 78.01; H, 5.32; Tb, 2.43; N, 0.67; O, 13.57
- [377] found C, 78.11; H, 5.33; Tb, 2.45; N, 0.67; O, 13.53
- [378]
- [379] 실시 예 11: 란탄계 착화합물의 제조(Eu^{3+} - [P₂-NA]₃(NL2))
- [380]



쉬링크 플라스크에 4-(4-(4-메톡시페닐)나프탈렌-1-일)벤조산(0.1g, 0.28mmol)과 수소화칼륨(0.0111g, 0.28mmol)을 정제한 THF 100ml에 녹였다(착화합물 물질은 수분에 민감하기 때문에 글로브 박스에서 작업하였다). 24시간 동안 상온에서 H_2 가스가 나오지 않을 때까지 교반하였다. 나프탈렌 염이 만들어진 후, 유로피움 클로라이드(Europiumchloride, 0.024g, 0.1mmol)와 4-(4-카르복시페닐)-2,2':6',2"-터피리딘(0.0353g, 0.1mmol)을 플라스크에 넣고 메탄올에 녹였다. 최소량의 메탄올을 사용하여 녹인 후, 나프탈렌 염이 만들어진 플라스크에 넣고 48시간 정도 상온에서 교반시켰다. 반응 종결 후 필터링하고 여액을 감압으로 건조시켰다. 마지막으로 헥산과 에테르로 세척하여 흰색의 고체($Eu^{3+} - [P_2-NA]_3(NL2)$)를 얻었다.

$Eu^{3+} - [P_0-NA]_3(NL2)$, $Eu^{3+} - [P_1-NA]_3(NL2)$, $Eu^{3+} - [P_3-NA]_3(NL2)$ 도 P_2-NA 대신 각각 P_0-NA , P_1-NA 또는 P_3-NA 를 사용한 것을 제외하고는 상기와 동일한 방법으로 제조되었다. 또한, $Tb^{3+} - [P_2-NA]_3(NL2)$ 도 Eu^{3+} 대신 Tb^{3+} 를 사용한 것을 제외하고는 상기와 동일한 방법으로 제조되었으며, $Tb^{3+} - [P_0-NA]_3(NL2)$ 및 $Tb^{3+} - [P_1-NA]_3(NL2)$, $Tb^{3+} - [P_3-NA]_3(NL2)$ 도 Eu^{3+} 대신 Tb^{3+} 를 사용하고, P_2-NA 대신 각각 P_0-NA , P_1-NA 또는 P_3-NA 를 사용한 것을 제외하고 상기와 동일한 방법으로 제조되었다. $Eu^{3+} - [G1-NA]_3(NL2)$, $Eu^{3+} - [G2-NA]_3(NL2)$, $Eu^{3+} - [G3-NA]_3(NL2)$ 도 P_2-NA 대신 각각 $G1-NA$, $G2-NA$ 또는 $G3-NA$ 를 사용한 것을 제외하고 상기와 동일한 방법으로 제조하였고. $Tb^{3+} - [G1-NA]_3(NL2)$, $Tb^{3+} - [G2-NA]_3(NL2)$, $Tb^{3+} - [G3-NA]_3(NL2)$ 도 Eu^{3+} 대신 Tb^{3+} 를 사용한 것을 제외하고 상기와 동일한 방법으로 제조하였다.

$Eu^{3+} - [P_0-NA]_3(NL2)$

FT-IR(KBr) [cm^{-1}]: 1688(C=O)

Anal.Calcd.for $C_{55}H_{36}EuN_3O_8$: C, 64.84; H, 3.56; Eu, 14.92; N, 4.12; O, 12.56
found C, 64.42; H, 3.51; Eu, 14.80; N, 4.10; O, 12.37

$Eu^{3+} - [P_1-NA]_3(NL2)$

FT-IR(KBr) [cm^{-1}]: 1688(C=O)

Anal.Calcd.for $C_{73}H_{48}EuN_3O_8$: C, 70.30; H, 3.88; Eu, 12.18; N, 3.37; O, 10.26

- [390] found C, 70.29; H, 3.51; Eu, 11.80; N, 3.30; O, 10.17
- [391] Eu^{3+} - $[\text{P}_2\text{-NA}]_3(\text{NL}2)$
- [392] FT-IR(KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 1689(C=O)
- [393] Anal.Calcd.for $\text{C}_{94}\text{H}_{66}\text{EuN}_3\text{O}_{11}$: C, 72.12; H, 4.25; Eu, 9.71; N, 2.68; O, 11.24
- [394] found C, 71.42; H, 4.11; Eu, 9.60; N, 2.50; O, 11.17
- [395] Eu^{3+} - $[\text{P}_3\text{-NA}]_3(\text{NL}2)$
- [396] FT-IR(KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 1699(C=O)
- [397] Anal.Calcd.for $\text{C}_{115}\text{H}_{108}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{Eu}$: C, 73.98; H, 5.83; N, 2.25; O, 9.43; Eu, 8.51
- [398] found C, 63.45; H, 3433; Eu, 15.20; N, 4.10; O, 12.16
- [399] Tb^{3+} - $[\text{P}_0\text{-NA}]_3(\text{NL}2)$
- [400] FT-IR(KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 1690(C=O)
- [401] Anal.Calcd.for $\text{C}_{55}\text{H}_{36}\text{N}_3\text{O}_8\text{Tb}$: C, 64.40; H, 3.54; N, 4.10; O, 12.48; Tb, 15.49
- [402] found C, 63.42; H, 3431; Tb, 15.30; N, 4.00; O, 12.17
- [403] Tb^{3+} - $[\text{P}_1\text{-NA}]_3(\text{NL}2)$
- [404] FT-IR(KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 1689(C=O)
- [405] Anal.Calcd.for $\text{C}_{73}\text{H}_{48}\text{N}_3\text{O}_8\text{Tb}$: C, 69.91; H, 3.86; N, 3.35; O, 10.21; Tb, 12.67
- [406] found C, 69.42; H, 3.71; Tb, 12.60; N, 3.10; O, 10.17
- [407] Tb^{3+} - $[\text{P}_2\text{-NA}]_3(\text{NL}2)$
- [408] FT-IR(KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 1687(C=O)
- [409] Anal.Calcd.for $\text{C}_{94}\text{H}_{66}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{Tb}$: C, 71.80; H, 4.23; N, 2.67; O, 11.19; Tb, 10.11
- [410] found C, 71.42; H, 4.11; Tb, 10.06; N, 2.50; O, 11.17
- [411] Tb^{3+} - $[\text{P}_3\text{-NA}]_3(\text{NL}2)$
- [412] FT-IR(KBr) $[\text{cm}^{-1}]$: 1689(C=O)
- [413] Anal.Calcd.for $\text{C}_{115}\text{H}_{108}\text{N}_3\text{O}_{11}\text{Tb}$: C, 73.98; H, 5.83; N, 2.25; O, 9.43; Tb, 8.51
- [414] found C, 71.44; H, 4.13; Tb, 10.07; N, 2.52; O, 11.14
- [415] Eu^{3+} - $[\text{G1-NA}]_3(\text{NL}2)$
- [416] Anal.Calcd.for $\text{C}_{136}\text{H}_{102}\text{EuN}_3\text{O}_{17}$: C, 74.17; H, 4.67; Eu, 6.90; N, 1.91; O, 12.35
- [417] found C, 74.15; H, 4.63; Eu, 6.92; N, 1.91; O, 12.33
- [418] Eu^{3+} - $[\text{G1-NA-P}_1]_3(\text{NL}2)$
- [419] Anal.Calcd.for $\text{C}_{154}\text{H}_{114}\text{EuN}_3\text{O}_{17}$: C, 76.10; H, 4.73; Eu, 6.25; N, 1.73; O, 11.19
- [420] found C, 76.15; H, 4.72; Eu, 6.27; N, 1.71; O, 11.17
- [421] Eu^{3+} - $[\text{G2-NA}]_3(\text{NL}2)$
- [422] Anal.Calcd.for $\text{C}_{220}\text{H}_{174}\text{EuN}_3\text{O}_{29}$: C, 76.02; H, 5.05; Eu, 4.37; N, 1.21; O, 13.35
- [423] found C, 76.01; H, 5.07; Eu, 4.39; N, 1.25; O, 13.33
- [424] Eu^{3+} - $[\text{G2-NA-P}_1]_3(\text{NL}2)$
- [425] Anal.Calcd.for $\text{C}_{238}\text{H}_{186}\text{EuN}_3\text{O}_{29}$: C, 77.17; H, 5.06; Eu, 4.10; N, 1.13; O, 12.53
- [426] found C, 77.12; H, 5.03; Eu, 4.13; N, 1.12; O, 12.51
- [427] Eu^{3+} - $[\text{G3-NA}]_3(\text{NL}2)$

Anal.Calc.d.for $C_{388}H_{318}EuN_3O_{53}$: C, 77.38; H, 5.32; Eu, 2.52; N, 0.70; O, 14.08
found C, 77.32; H, 5.31; Eu, 2.51; N, 0.71; O, 14.03

Eu^{3+} - [G3-NA- P_1]₃(NL2)

Anal.Calc.d.for $C_{406}H_{330}EuN_3O_{53}$: C, 78.01; H, 5.32; Eu, 2.43; N, 0.67; O, 13.57
found C, 78.11; H, 5.33; Eu, 2.45; N, 0.67; O, 13.53

Tb^{3+} - [G1-NA]₃(NL2)

Anal.Calc.d.for $C_{136}H_{102}TbN_3O_{17}$: C, 74.17; H, 4.67; Tb, 6.90; N, 1.91; O, 12.35
found C, 74.15; H, 4.63; Tb, 6.92; N, 1.91; O, 12.33

Tb^{3+} - [G1-NA- P_1]₃(NL2)

Anal.Calc.d.for $C_{154}H_{114}TbN_3O_{17}$: C, 76.10; H, 4.73; Tb, 6.25; N, 1.73; O, 11.19
found C, 76.15; H, 4.72; Tb, 6.27; N, 1.71; O, 11.17

Tb^{3+} - [G2-NA]₃(NL2)

Anal.Calc.d.for $C_{220}H_{174}TbN_3O_{29}$: C, 76.02; H, 5.05; Tb, 4.37; N, 1.21; O, 13.35
found C, 76.01; H, 5.07; Tb, 4.39; N, 1.25; O, 13.33

Tb^{3+} - [G2-NA- P_1]₃(NL2)

Anal.Calc.d.for $C_{238}H_{186}TbN_3O_{29}$: C, 77.17; H, 5.06; Tb, 4.10; N, 1.13; O, 12.53
found C, 77.12; H, 5.03; Tb, 4.13; N, 1.12; O, 12.51

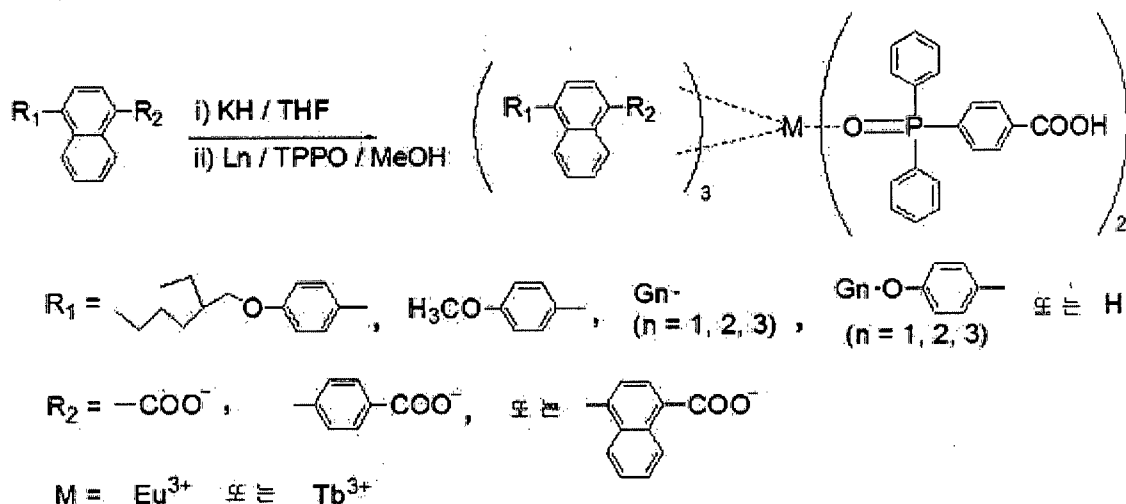
Tb^{3+} - [G3-NA]₃(NL2)

Anal.Calc.d.for $C_{388}H_{318}TbN_3O_{53}$: C, 77.38; H, 5.32; Tb, 2.52; N, 0.70; O, 14.08
found C, 77.32; H, 5.31; Tb, 2.51; N, 0.71; O, 14.03

Tb^{3+} - [G3-NA- P_1]₃(NL2)

Anal.Calc.d.for $C_{406}H_{330}EuN_3O_{53}$: C, 78.01; H, 5.32; Tb, 2.43; N, 0.67; O, 13.57
found C, 78.11; H, 5.33; Tb, 2.45; N, 0.67; O, 13.53

실시예 12: 란탄계 착화합물의 제조(Eu^{3+} - [P₂-NA]₃(NL3))

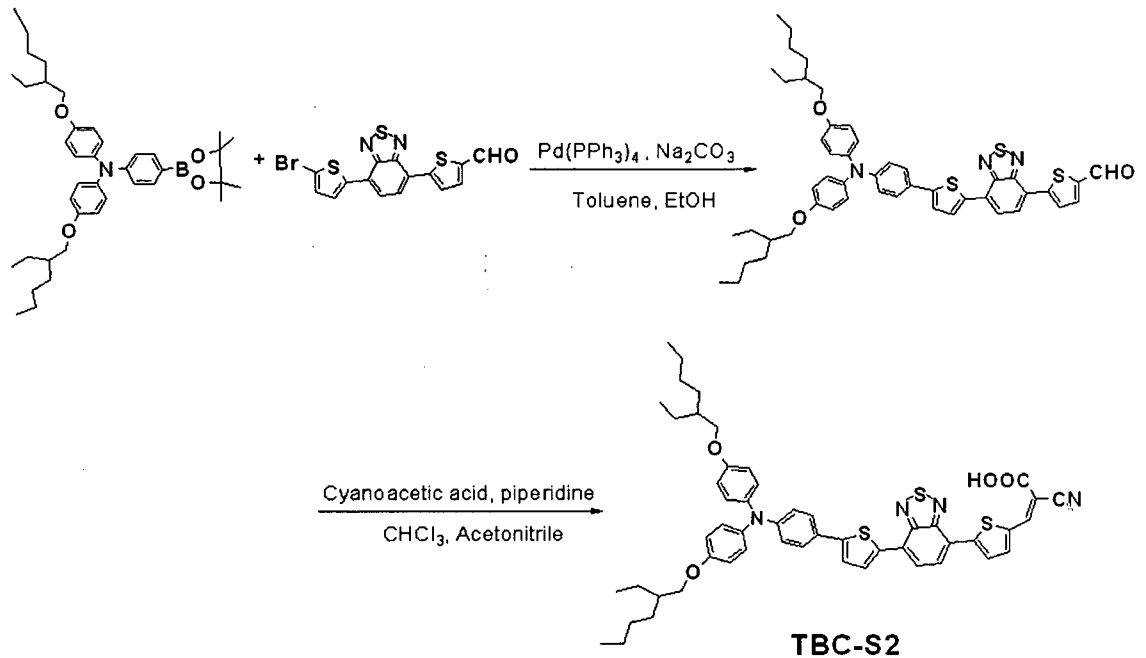


쉬링크 플라스크에 4-(4-(4-메톡시페닐)나프탈렌-1-일)벤조산(0.1g, 0.28mmol)과 수소화칼륨(0.0111g, 0.28mmol)을 정제한 THF 100ml에

녹였다(착화합물 물질은 수분에 민감하기 때문에 글로브 박스에서 작업하였다). 24시간 동안 상온에서 H_2 가스가 나오지 않을 때까지 교반하였다. 나프탈렌 염이 만들어진 후, 유로피움 클로라이드(Europiumchloride, 0.024g, 0.1mmol)를 메탄올에 녹여 넣고 60°C에서 30분간 교반시켰고, 그후 4-(다이페닐포스포릴)벤조산(0.0353g, 0.1mmol)을 메탄올에 녹여 넣고 60도에서 4시간 환류시키면서 교반하였다. 반응 종결 후 필터링하고 여액을 감압으로 건조시켰다. 마지막으로 헥산과 에테르로 세척하여 흰색 고체(Eu^{3+} -[P₂-NA]₃(NL3))를 얻었다.

- [455] Eu^{3+} -[P₀-NA]₃(NL3), Eu^{3+} -[P₁-NA]₃(NL3), Eu^{3+} -[P₃-NA]₃(NL3)도 P₂-NA 대신 각각 P₀-NA, P₁-NA 또는 P₃-NA를 사용한 것을 제외하고는 상기와 동일한 방법으로 제조되었다. 또한, Tb^{3+} -[P₂-NA]₃(NL3)도 Eu^{3+} 대신 Tb^{3+} 를 사용한 것을 제외하고는 상기와 동일한 방법으로 제조되었으며, Tb^{3+} -[P₀-NA]₃(NL3) 및 Tb^{3+} -[P₁-NA]₃(NL3), Tb^{3+} -[P₃-NA]₃(NL3)도 Eu^{3+} 대신 Tb^{3+} 를 사용하고, P₂-NA 대신 각각 P₀-NA, P₁-NA 또는 P₃-NA를 사용한 것을 제외하고 상기와 동일한 방법으로 제조되었다. Eu^{3+} -[G1-NA]₃(NL3), Eu^{3+} -[G2-NA]₃(NL3), Eu^{3+} -[G3-NA]₃(NL3)도 P₂-NA 대신 각각 G1-NA, G2-NA 또는 G3-NA를 사용한 것을 제외하고 상기와 동일한 방법으로 제조하였고. Tb^{3+} -[G1-NA]₃(NL3), Tb^{3+} -[G2-NA]₃(NL3), Tb^{3+} -[G3-NA]₃(NL3)도 Eu^{3+} 대신 Tb^{3+} 를 사용한 것을 제외하고 상기와 동일한 방법으로 제조하였다.
- [456] Eu^{3+} -[P₀-NA]₃(NL3)
- [457] FT-IR(KBr) [cm⁻¹]: 1687(C=O), 1436(O=P)
- [458] Anal.Calcd.for C₇₁H₅₁EuO₁₂P₂: C, 65.09; H, 3.92; Eu, 11.60; O, 14.66; P, 4.73
- [459] found C, 65.10; H, 3.95; Eu, 11.63; O, 14.67; P, 4.71
- [460] Eu^{3+} -[P₁-NA]₃(NL3)
- [461] FT-IR(KBr) [cm⁻¹]: 1689(C=O), 1437(O=P)
- [462] Anal.Calcd.for C₈₉H₆₃EuO₁₂P₂: C, 69.49; H, 4.13; Eu, 9.88; O, 12.48; P, 4.03
- [463] found C, 69.52; H, 4.12; Eu, 9.91; O, 12.49; P, 4.02
- [464] Eu^{3+} -[P₂-NA]₃(NL3)
- [465] FT-IR(KBr) [cm⁻¹]: 1689(C=O), 1438(O=P)
- [466] Anal.Calcd.for C₁₁₀H₈₁EuO₁₅P₂: C, 71.16; H, 4.40; Eu, 8.18; O, 12.93; P, 3.34
- [467] found C, 71.17; H, 4.42; Eu, 8.15; O, 12.91; P, 3.32
- [468] Eu^{3+} -[P₃-NA]₃(NL3)
- [469] FT-IR(KBr) [cm⁻¹]: 1690(C=O), 1439(O=P)
- [470] Anal.Calcd.for C₁₃₁H₁₂₃EuO₁₅P₂: C, 73.14; H, 5.76; Eu, 7.06; O, 11.16; P, 2.88
- [471] found C, 73.16; H, 5.78; Eu, 7.08; O, 11.15; P, 2.89
- [472] Eu^{3+} -[G1-NA]₃(NL3)
- [473] Anal.Calcd.for C₁₅₂H₁₁₇EuO₂₁P₂: C, 73.22; H, 4.73; Eu, 6.09; O, 13.47; P, 2.48
- [474] found C, 73.22 H, 4.72; Eu, 6.01; O, 13.41; P, 2.42

- [475] Eu^{3+} - [G1-NA- P_1]₃(NL3)
[476] Anal.Calcd.for $\text{C}_{170}\text{H}_{129}\text{EuO}_{21}\text{P}_2$: C, 75.02; H, 4.78; Eu, 5.58; O, 12.34; P, 2.28
[477] found C, 75.01; H, 4.74; Eu, 5.53; O, 12.32; P, 2.26
[478] Eu^{3+} - [G2-NA]₃(NL3)
[479] Anal.Calcd.for $\text{C}_{236}\text{H}_{189}\text{EuO}_{33}\text{P}_2$: C, 75.25; H, 5.06; Eu, 4.03; O, 14.02; P, 1.64
[480] found C, 75.21; H, 5.02; Eu, 4.03 O, 14.03; P, 1.65
[481] Eu^{3+} - [G2-NA- P_1]₃(NL3)
[482] Anal.Calcd.for $\text{C}_{254}\text{H}_{201}\text{EuO}_{33}\text{P}_2$: C, 76.36; H, 5.07; Eu, 3.80; O, 13.22; P, 1.55
[483] found C, 76.32; H, 5.01; Eu, 3.81; O, 13.22; P, 1.51
[484] Eu^{3+} - [G3-NA]₃(NL3)
[485] Anal.Calcd.for $\text{C}_{404}\text{H}_{333}\text{EuO}_{57}\text{P}_2$: C, 76.85; H, 5.32; Eu, 2.41; O, 14.44; P, 0.98
[486] found C, 76.81; H, 5.32; Eu, 2.44; O, 14.42; P, 0.96
[487] Eu^{3+} - [G3-NA- P_1]₃(NL3)
[488] Anal.Calcd.for $\text{C}_{422}\text{H}_{345}\text{EuO}_{57}\text{P}_2$: CC, 77.47; H, 5.32; Eu, 2.32; O, 13.94; P, 0.95
[489] found C, 77.48; H, 5.38; Eu, 2.38; O, 13.97; P, 0.94
[490] Tb^{3+} - [G1-NA]₃(NL3)
[491] Anal.Calcd.for $\text{C}_{152}\text{H}_{117}\text{TbO}_{21}\text{P}_2$: C, 74.17; H, 4.67; Tb, 6.90; N, 1.91; O, 12.35
[492] found C, 74.15; H, 4.63; Tb, 6.92; N, 1.91; O, 12.33
[493] Tb^{3+} - [G1-NA- P_1]₃(NL3)
[494] Anal.Calcd.for $\text{C}_{170}\text{H}_{129}\text{TbO}_{21}\text{P}_2$: C, 76.10; H, 4.73; Tb, 6.25; N, 1.73; O, 11.19
[495] found C, 76.15; H, 4.72; Tb, 6.27; N, 1.71; O, 11.17
[496] Tb^{3+} - [G2-NA]₃(NL3)
[497] Anal.Calcd.for $\text{C}_{236}\text{H}_{189}\text{TbO}_{33}\text{P}_2$: C, 76.02; H, 5.05; Tb, 4.37; N, 1.21; O, 13.35
[498] found C, 76.01; H, 5.07; Tb, 4.39; N, 1.25; O, 13.33
[499] Tb^{3+} - [G2-NA- P_1]₃(NL3)
[500] Anal.Calcd.for $\text{C}_{254}\text{H}_{201}\text{TbO}_{33}\text{P}_2$: C, 77.17; H, 5.06; Tb, 4.10; N, 1.13; O, 12.53
[501] found C, 77.12; H, 5.03; Tb, 4.13; N, 1.12; O, 12.51
[502] Tb^{3+} - [G3-NA]₃(NL3)
[503] Anal.Calcd.for $\text{C}_{404}\text{H}_{333}\text{TbO}_{57}\text{P}_2$: C, 77.38; H, 5.32; Tb, 2.52; N, 0.70; O, 14.08
[504] found C, 77.32; H, 5.31; Tb, 2.51; N, 0.71; O, 14.03
[505] Tb^{+} - [G3-NA- P_1]₃(NL3)
[506] Anal.Calcd.for $\text{C}_{422}\text{H}_{345}\text{TbO}_{57}\text{P}_2$: C, 78.01; H, 5.32; Tb, 2.43; N, 0.67; O, 13.57
[507] found C, 78.11; H, 5.33; Tb, 2.45; N, 0.67; O, 13.53
[508]
[509] 실시 예 13: TBC-S2 염료의 제조
[510]



4-(2-에틸헥실옥시)-N-(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)-N-(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보로란-2-일)페닐)벤젠아민(1.11g, 1.77mmol), 5-(7-(5-브로모사이오펜-2-일)벤조[c][1,2,5]사이다리아졸-4-일)사이오펜-2-카바알데하이드(0.48g, 1.18mmol), 테트라키스(트리페닐포스포린)팔라듐(0)(0.05g, 0.08mmol)과 Na_2CO_3 (0.25g, 2.36mmol)을 정제된 THF 50ml에 넣고 녹였다. 이 용액에 에탄올과 물 20ml씩 각각 넣었다. 다음에, 환류시키면서 12시간 동안 교반하였다. 교반이 끝난 후 감압 하에 용매를 제거하고 메틸렌클로라이드로 3회 추출하였다. 얻어진 추출물질을 컬럼크로마토그래피로 분리하여 보라색의 생성물(5-(7-(5-(4(비스(4-(2-에틸헥실옥시)페닐)아미노)페닐)사이오펜-2-일)벤조(c)[1,2,5]사이다리아졸-4-일)사이오펜-2-카바알데하이드)을 얻었다(수득률: 35%).

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): δ = 9.95 (s, 1H), 8.18–8.16 (d, 1H), 8.15–8.14 (d, 1H), 7.96–7.94 (d, 1H), 7.85–7.81 (d, 2H), 7.49–7.46 (d, 2H), 7.28–7.26 (d, 1H), 7.10–7.07 (m, 2H), 6.95–6.92 (d, 2H), 6.87–6.83 (d, 4H), 3.83 (d, 4H), 1.40 (m, 2H), 1.57–1.18 (m, 16H), 0.93 (t, 12H).

상기에서 얻어진 보라색의 물질(0.45g, 0.54 mmol)을 클로로포름 20ml와 아세트나이트릴 20ml의 용매에 녹였다. 얻어진 용액에 2-사이아노아세트산 0.068g, 0.8 mmol)과 피피리딘(0.31ml, 3.69 mmol)을 넣고서, 환류하면서 18시간 동안 교반시켰다. 산 처리 후 클로로포름으로 추출하고 건조하여 진보라색의 생성물인 TBC-S2를 얻었다(수득률: 53%)

$^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; DMSO-d_6): δ = 8.21–8.08 (m, 4H), 7.82–7.78 (d, 1H), 7.61–7.52 (d, 2H), 7.50–7.44 (d, 1H), 7.11–7.01 (d, 4H), 6.69–6.88 (d, 4H), 6.82–6.76 (d, 2H), 3.83 (d, 4H), 1.40 (m, 2H), 1.57–1.18 (m, 16H), 0.93 (t, 12H), MS (MALDI-TOF): 894.15 (M^+).

- [516]
- [517] 실시예14~19 및 비교예1~8: 염료감응 태양전지 셀의 제작 및 효율 테스트
- [518] (A) 염료감응 태양전지 셀의 제작
- [519] 1. FTO 유리기판을 수산화나트륨 용액에 넣고 1시간 동안 초음파 처리(sonicate) 하였다. 그 후에 증류수와 에탄올을 이용하여 세척한 후, 질소가스를 이용하여 건조하였다.
- [520] 2. 세척된 FTO 유리기판을 40mM 농도의 TiCl_4 수용액에 담근 후, 70°C 오븐에서 30분 간 가열하였다.
- [521] 3. TiCl_4 로 처리된 FTO 유리기판을 증류수와 에탄올을 이용하여 세척한 후에 질소가스를 이용하여 건조시켰다. 그 후에 80°C 오븐에서 10분 간 가열시켰다.
- [522] 4. TiCl_4 처리된 FTO 유리기판에 13nm 입자 크기의 TiO_2 페이스트(paste)를 닥터 블레이드(doctor blade) 방법으로 코팅시켰다. 그리고 상온에서(20°C) 2시간 동안 건조시켰다.
- [523] 5. FTO 유리기판을 80°C 오븐에서 2시간 동안 건조 시켰다.
- [524] 6. 13nm 입자 크기의 TiO_2 가 코팅된 FTO 유리기판을 가열로를 이용하여 500°C까지 가열하여 12시간 동안 소성시켰다.
- [525] 7. FTO 유리기판에 입자크기 400nm인 TiO_2 페이스트를 닥터 블레이드 방법으로 도포하였다. 그리고 상온에서(20°C) 2시간 동안 건조시키고, 가열로를 이용하여 500°C까지 가열하여 12시간 동안 소성시켰다.
- [526] 8. TiO_2 가 소성된 FTO 유리기판을 40mM TiCl_4 수용액에 30분 동안 담근 후에 증류수와 에탄올을 이용하여 세척하고, 질소가스를 이용하여 건조시켰다. 그 후 80°C 오븐에서 10분 동안 더 건조시켰다.
- [527] 9. TiO_2 가 소성된 FTO 유리기판을 히팅건(heating gun)을 이용하여 30분 동안 소결한 후에, 하기 표1 및 표2에 기재된 실시예1~6 및 비교예1~8의 조성에 따라 염료, 데옥시콜린산(DCA) 및 파장전환물질(WCM)로부터 선택되는 물질들을 테트라하이드로퓨란(THF)에 표1 및 표2에 기재된 해당 농도를 갖도록 녹인 용액에 12시간 동안 담가서 염료 및 파장전환물질을 흡착시켰다.
- [528] 10. 위의 FTO 유리기판을 증류수와 에탄올을 이용하여 세척한 후 질소가스를 이용하여 건조시켰다.
- [529] 11. 상대전극용 FTO 유리기판에 지름 0.6mm 의 구멍을 한 개 뚫어주었다.
- [530] 12. 구멍이 난 FTO 유리기판을 H_2O /아세톤/ HCl (4:4:2, v/v/v) 수용액에 1시간 동안 초음파 세척기(sonicator)로 세척하였다. 그 후에 70°C 오븐에서 30분 동안 건조하였다.
- [531] 13. FTO 유리기판을 Pt(1mL 에탄올 용액에 2mg의 H_2PtCl_6 을 녹인)용액을 이용하여 스핀 코팅(spin coating) 한 후, 히팅건(heating gun)을 이용하여 400°C에서 15분간 가열시켰다.
- [532] 14. 산화전극과 환원(상대)전극을, 고분자 실링필름(sealing film)을 이용하여, 80°C로 가열된 핫프레스(hot press)를 이용하여 합체하였다.

[533] 15. 합체된 셀에 진공펌프라인을 이용하여 전해질(0.1 M 리튬 요오드, 0.05 M 요오드, 1-2 mM 테옥시콜린산, 0.5 M 4-tert-부틸피리딘 및 0.6 M 1,2-디메틸-3-프로필이미다졸리움 요오드의 아세트나트릴 용액)을 주입하였다.

[534] 16. 전해질을 주입한 셀의 구멍을 고분자 실링필름과 커버글라스(cover glass)를 사용하여 밀봉하여 태양전지 셀을 완성하였다.

[535]

[536] (B) 염료감응 태양전지 셀의 효율 테스트

[537] 광전자화학 데이터(Photoelectrochemical data)는 1000 W xenon light source(Oriel, 91193)를 이용하고, T NREL-calibrated Si solar cell(PV Measurement Inc.)을 사용하여 측정하였다. 테스트 결과는 하기 표1 및 표2에 나타내었다.

[538] 표 1

[Table 1]

	염료(3M)	DCA	WCM	Jsc(mA/cm ²)	Voc[V]	FF(%)	η(%)
실시예1	N719	1mM	1mM	16.58	0.597	70.99	7.04
실시예2	N719		2mM	16.03	0.623	72.09	7.20
실시예3	N719		4mM	16.34	0.663	70.68	7.66
실시예4	TBC-S2		4mM	13.05	0.613	68.40	5.48
비교예1	N719			16.08	0.599	72.02	6.95
비교예2	N719	2mM		15.54	0.609	71.30	6.75
비교예3	TBC-S2	4mM		13.10	0.585	62.52	4.80

[539] *WCM: Eu³⁺- [P₂-NA]₃(NL) 사용함

[540] N719: 루테늄 535-비스TBA, solaronix사 제품

[541] TBC-S2: 실시예13의 화합물

[542] 표 2

[Table 2]

	염료(3M)	DCA	WCM(2)	Jsc(mA/cm ²)	Voc[V]	FF(%)	(%)
실시예5	Black dye		0.1mM	17.72	720	72.79	9.28
실시예6	NKX-2677		0.1mM	16.381	0.6369	74.54	7.78
비교예4	Black dye	20mM		16.59	722	71.35	8.54
비교예5	Black dye			15.53	689	70.70	7.58
비교예6			0.1mM	0.41	487	77.00	0.15
비교예7	NKX-2677			14.703	0.6211	74.48	6.8
비교예8	NKX-2677	40mM		15.912	0.6236	75.36	7.48

[543] *WCM: Eu³⁺- [P₃-NA]₃(NL) 사용함

[544] NKX-2677: 林園 Biochemistry laboratory사 제품, 일본

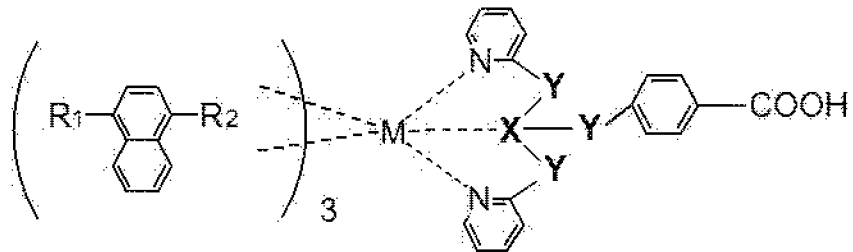
[545] 상기 시험결과에 나타난 바와 같이, 본 발명의 파장전환물질(WCM)을 사용하고 있는 실시예1 내지 6의 염료감응형 태양전지는 WCM을 사용하지 않은 비교예1 내지 8의 염료감응 태양전지보다 우수한 효율을 나타냄이 확인되었다. 또한, 실시예2 내지 6의 태양전지는 염료응집 방지제인 DCA를 사용하지 않았음에도 불구하고 우수한 효율을 나타내어, 본 발명의 파장전환물질이 염료응집 방지제의 역할도 수행하여 DCA를 대체하여 사용될 수 있음을 증명하였다.

청구범위

[청구항 1]

하기 화학식1로 표시되는 화합물:

[화학식1]



상기 식에서

R1은 수소; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴; G1; G2; G3; G1-O-; G2-O-; 및 G3-O-기이며;

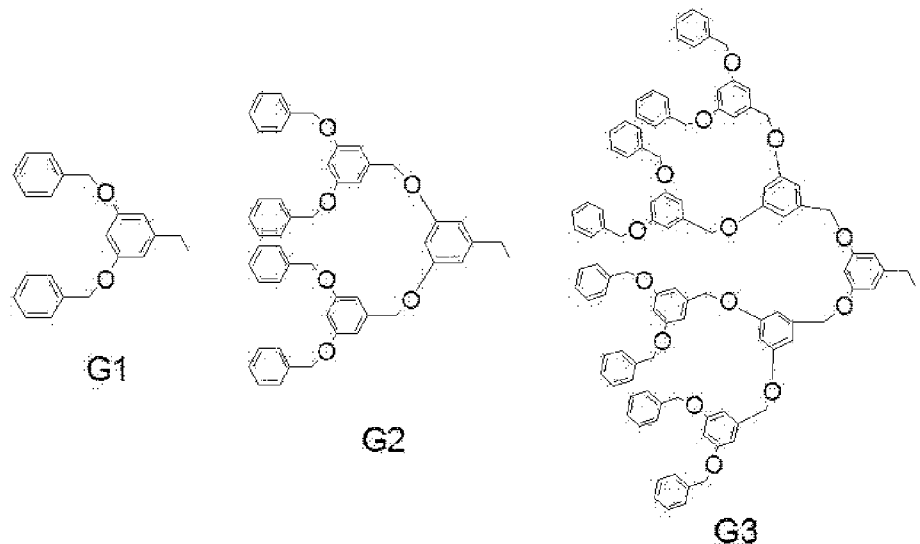
R2는 -COO-, -PO₂-, -Ar-COO- 또는 -Ar-PO₂-이고, 여기에서 Ar은 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴렌, 또는 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴렌기이며;

M은 Eu³⁺ 또는 Tb³⁺이며;

X는 질소원자 또는 피리딘기이며;

Y는 C1~4의 알킬렌 또는 단순결합이며;

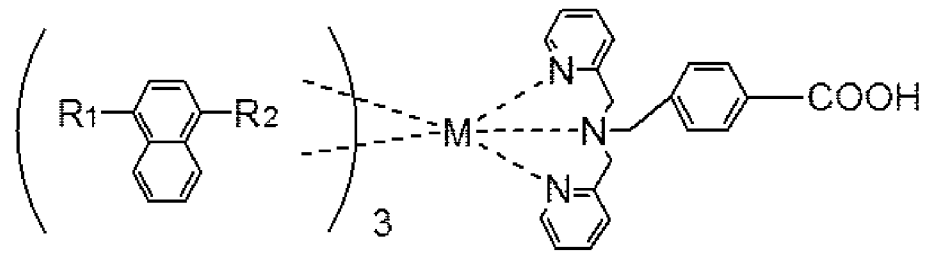
상기에서 G1, G2 및 G3는 하기의 화학식으로 표시된다:



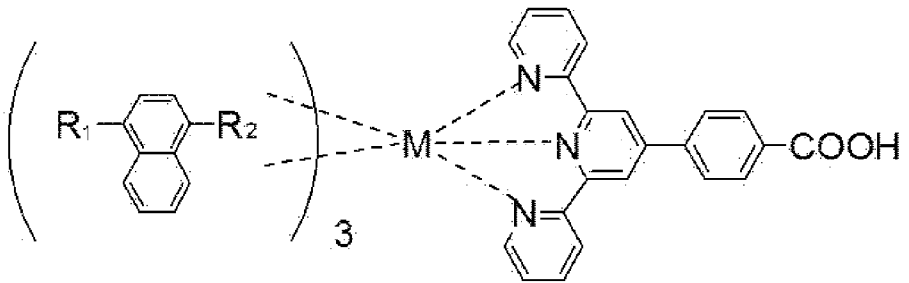
[청구항 2]

청구항1에 있어서, 상기 화학식1로 표시되는 화합물이 하기 화학식3 및 화학식4로 표시되는 화합물인 것을 특징으로 하는 화합물:

[화학식3]



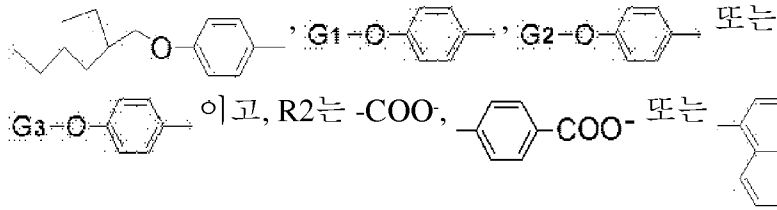
[화학식4]



상기 식에서 R₁, R₂ 및 M의 정의는 상기 화학식1에서 정의된 것과 동일하다.

[청구항 3]

청구항2에 있어서, 상기 R₁은 수소, H₃CO-,

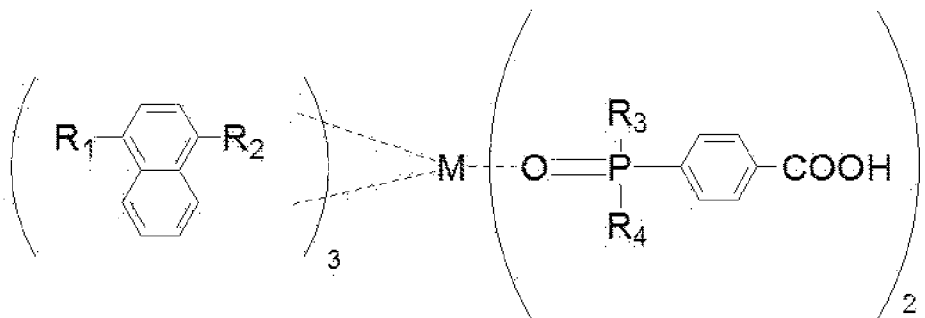


인 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 4]

하기 화학식2로 표시되는 화합물:

[화학식2]



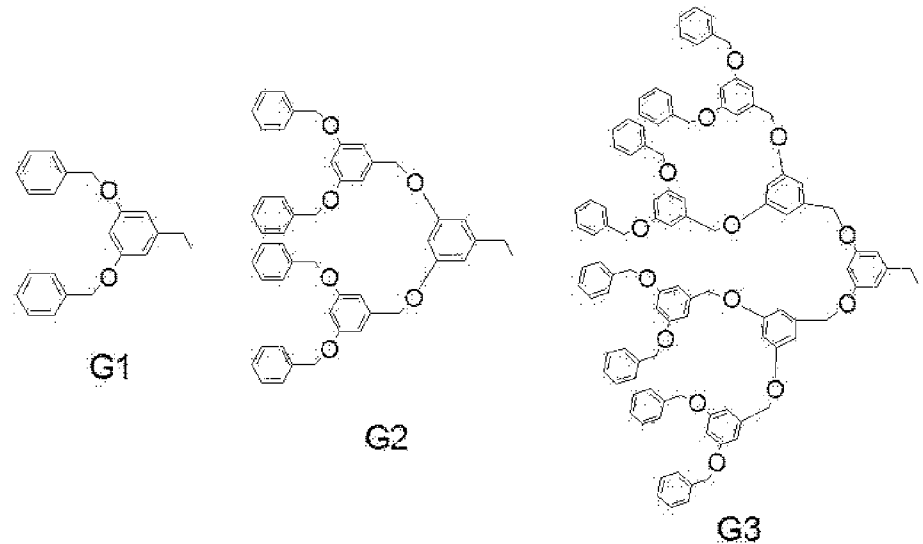
상기 식에서,

R₁, R₃ 및 R₄는 각각 독립적으로 수소; G₁, G₂, G₃, G₁-O-, G₂-O-, G₃-O-, C₁~15의 알킬 또는 C₁~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₆~20의 아릴; G₁, G₂, G₃, G₁-O-, G₂-O-, G₃-O-, C₁~15의 알킬 또는 C₁~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C₃~20의 헤테로 아릴; G₁; G₂; G₃; G₁-O-; G₂-O-; 및 G₃-O-기이며;

R2는 $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_2^-$, $-\text{Ar}-\text{COO}^-$ 또는 $-\text{Ar}-\text{PO}_2^-$ 이고, 여기에서 Ar은 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴렌, 또는 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴렌기이며;

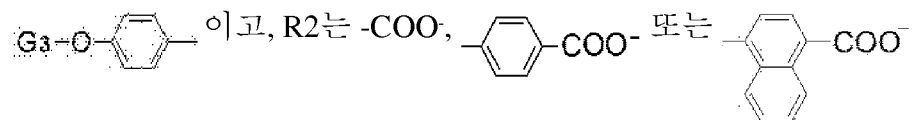
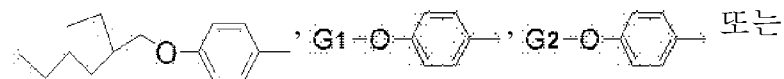
M은 Eu^{3+} 또는 Tb^{3+} 이며;

상기에서 G1, G2 및 G3는 하기의 화학식으로 표시된다:



[청구항 5]

청구항4에 있어서, 상기 R1은 수소, $\text{H}_3\text{CO}-$ (para-substituted benzene),



인 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 6]

청구항5에 있어서, 상기 R3 및 R4는 페닐기인 것을 특징으로 하는 화합물.

[청구항 7]

하기 화학식5의 화합물을 염기의 존재하에 용해하여

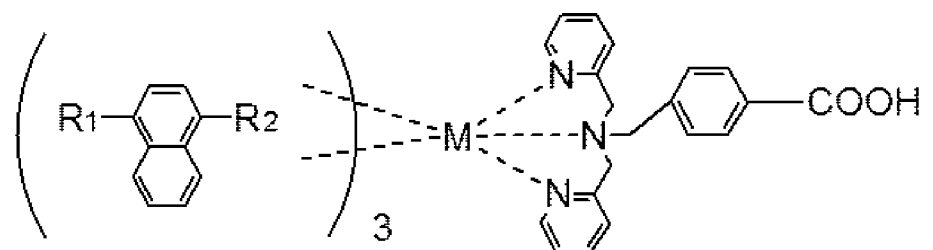
나프탈렌염을 형성하는 단계; 및

유로피움 헬라이드 또는 터븀 헬라이드와 하기 화학식6의

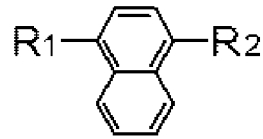
화합물을 용해하여 상기에서 형성된 나프탈렌염과 반응시키는

단계를 포함하는 하기 화학식3으로 표시되는 화합물의 제조방법:

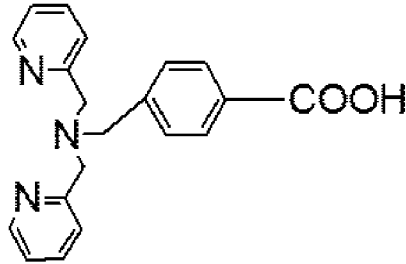
[화학식3]



[화학식5]



[화학식6]



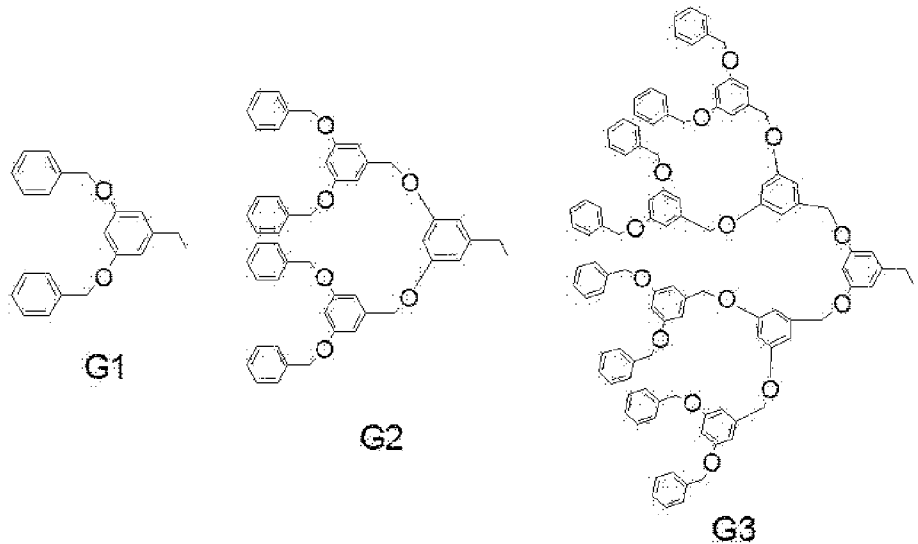
상기 식에서

R1은 수소; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴; G1; G2; G3; G1-O-; G2-O-; 및 G3-O-기이며;

R2는 -COO-, -PO₂-, -Ar-COO- 또는 -Ar-PO₂-이고, 여기에서 Ar은 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴렌, 또는 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴렌기이며;

M은 Eu³⁺ 또는 Tb³⁺이며;

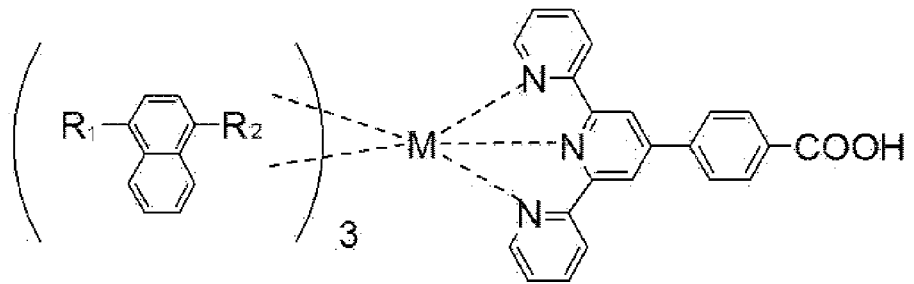
상기에서 G1, G2 및 G3는 하기의 화학식으로 표시된다:



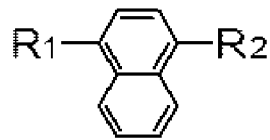
[청구항 8]

하기 화학식5의 화합물을 염기의 존재하에 용해하여 나프탈렌염을 형성하는 단계; 및
유로피움 헬라이드 또는 터븀 헬라이드와 하기 화학식7의

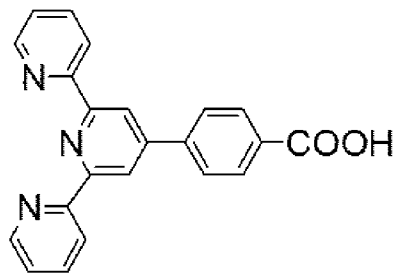
화합물을 용해하여 상기에서 형성된 나프탈렌염과 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식4로 표시되는 화합물의 제조방법:
[화학식4]



[화학식5]



[화학식7]



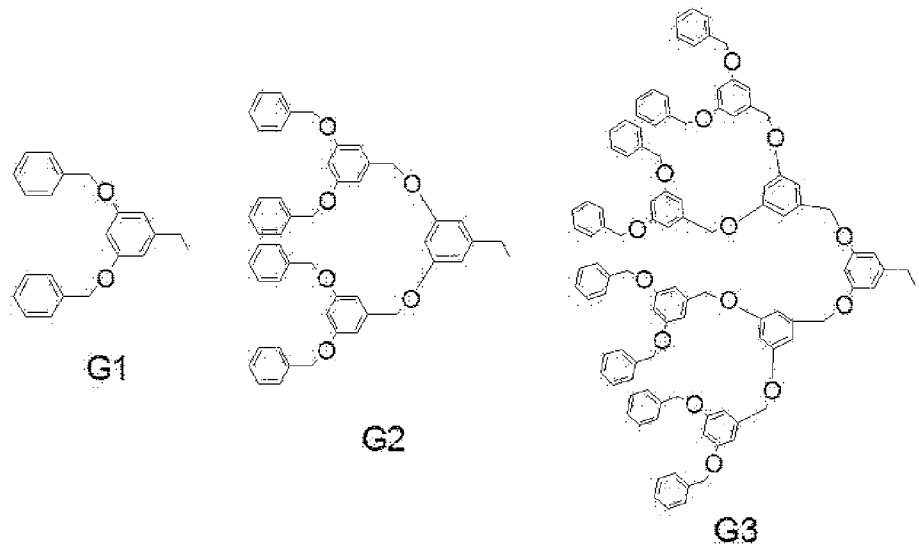
상기 식에서

R1은 수소; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴; G1; G2; G3; G1-O-; G2-O-; 및 G3-O-기이며;

R2는 -COO-, -PO₂-, -Ar-COO- 또는 -Ar-PO₂-이고, 여기에서 Ar은 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴렌, 또는 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴렌기이며;

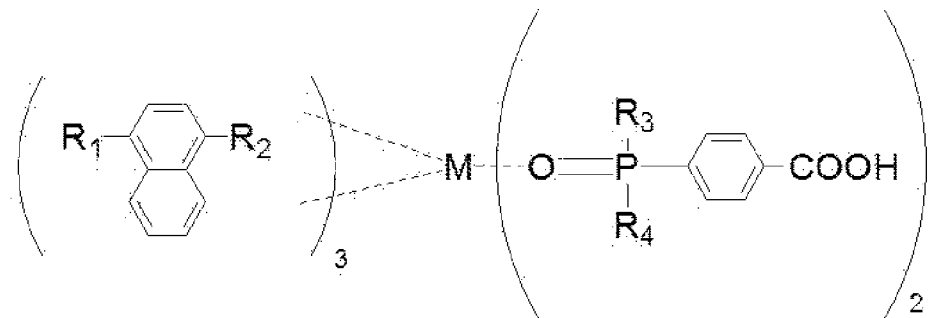
M은 Eu³⁺ 또는 Tb³⁺이며;

상기에서 G1, G2 및 G3는 하기의 화학식으로 표시된다:

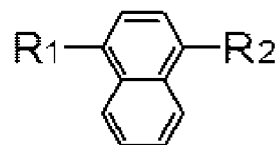


[청구항 9]

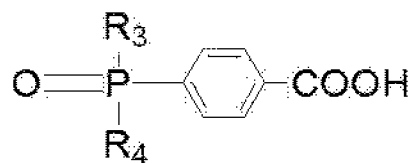
하기 화학식5의 화합물을 염기의 존재하에 용해하여 나프탈렌염을 형성하는 단계; 및
 유로피움 헬라이드 또는 터븀 헬라이드와 하기 화학식8의 화합물을 용해하여 상기에서 형성된 나프탈렌염과 반응시키는 단계를 포함하는 하기 화학식2로 표시되는 화합물의 제조방법:
 [화학식2]



[화학식5]



[화학식8]



상기 식에서,

R1, R3 및 R4는 각각 독립적으로 수소; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C6~20의 아릴; G1, G2, G3, G1-O-, G2-O-, G3-O-, C1~15의 알킬

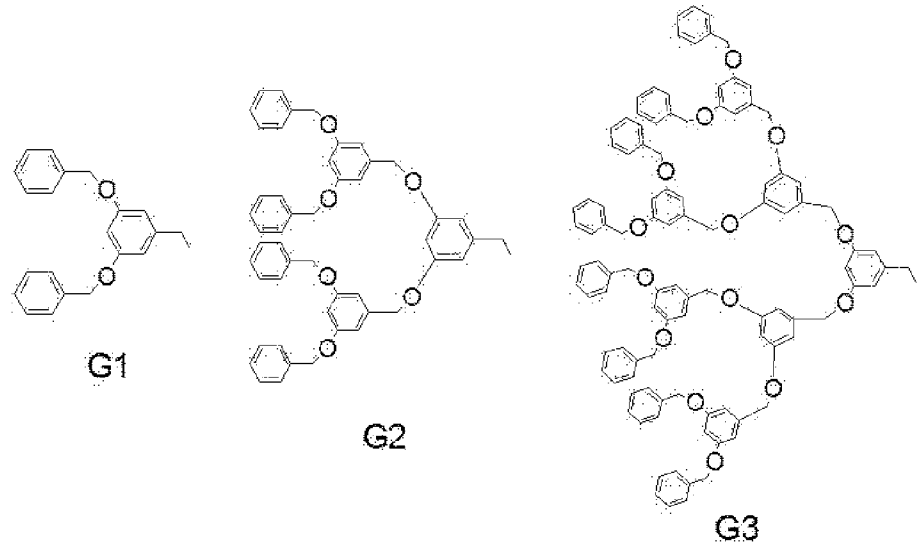
또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴;
G1; G2; G3; G1-O-; G2-O-; 및 G3-O-기이며;

R2는 $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_2^-$, $-\text{Ar}-\text{COO}^-$ 또는 $-\text{Ar}-\text{PO}_2^-$ 이고, 여기에서 Ar은

C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환 또는 비치환된
C6~20의 아릴렌, 또는 C1~15의 알킬 또는 C1~15의 알콕시로 치환
또는 비치환된 C3~20의 헤테로 아릴렌기이며;

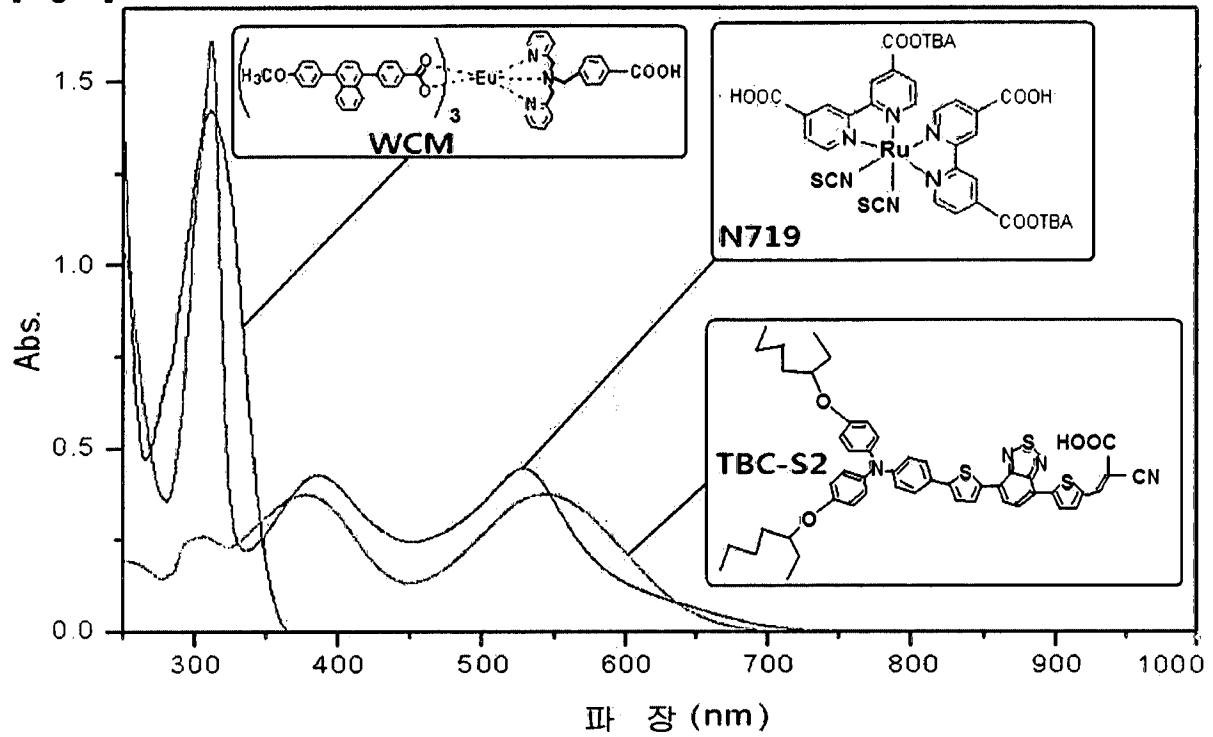
M은 Eu^{3+} 또는 Tb^{3+} 이며;

상기에서 G1, G2 및 G3는 하기의 화학식으로 표시된다:

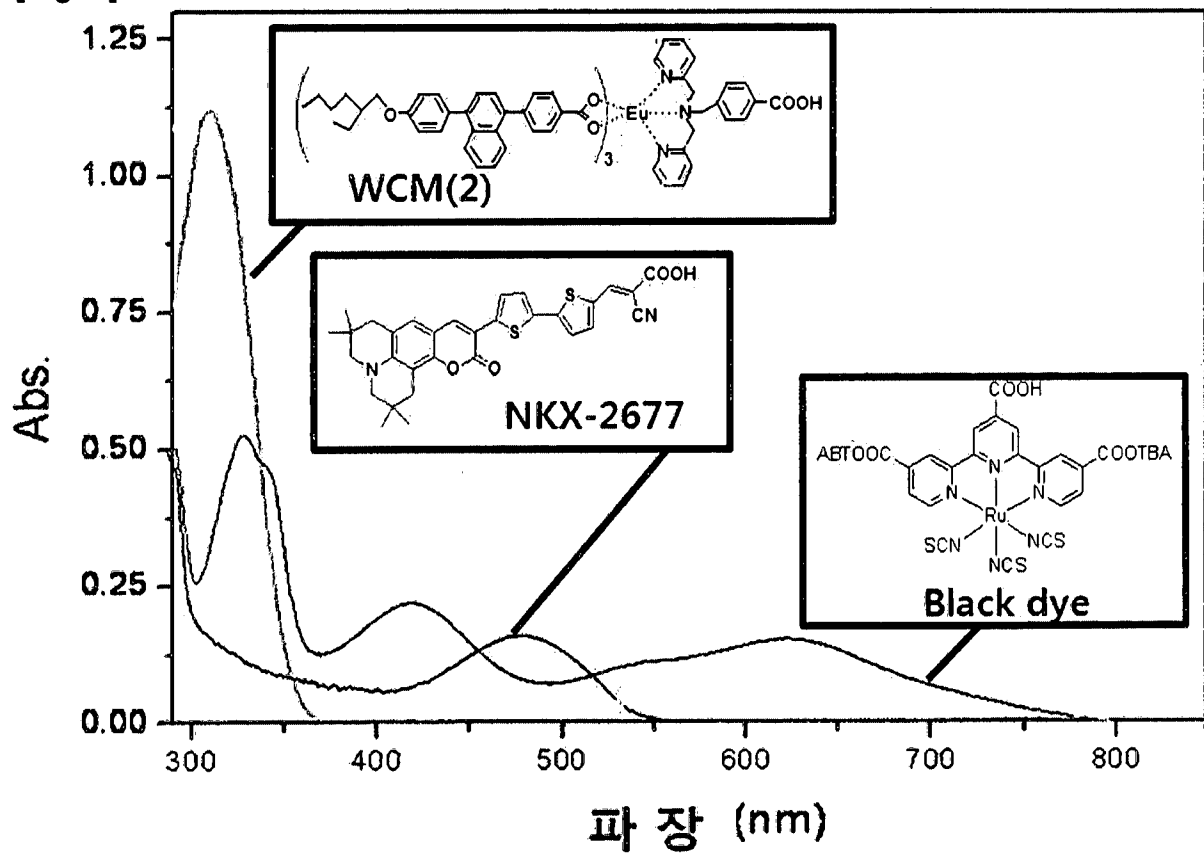


- [청구항 10] 청구항1의 화학식1로 표시되는 화합물 또는 청구항4의 화학식2로 표시되는 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 파장전환물질.
- [청구항 11] 상기 청구항10의 파장전환물질을 광흡수층에 포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.
- [청구항 12] 청구항11에 있어서, 상기 염료감응 태양전지는
전도성 투명 기판을 포함하는 제1전극;
상기 제1전극의 어느 일면에 형성된 광흡수층;
상기 광흡수층이 형성된 제1전극에 대하여 배치되는 제2전극;
및
상기 제1전극과 제2전극 사이의 공간에 위치하는 전해질을
포함하는 것을 특징으로 하는 염료감응 태양전지.

[Fig. 1]



[Fig. 2]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2010/008874**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C09B 57/10(2006.01)i, C09B 45/22(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09B 57/10; B01J 31/22; C07F 15/00; C09B 29/036; C08F 8/00; H01L 31/042

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: dye-sensitized, pyridinyl, complex, solar cell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02-072644 A1 (ZERIA PHARMACEUTICAL CO., LTD.) 19 September 2002 See the claims	1-12
A	KR 10-2010-0044093 A (EVERLIGHT USA, INC.) 29 April 2010 See the entire document	1-12
A	KR 10-2007-0073045 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.) 10 July 2007 See the claims	1-12
A	DE SA, Gilberto F. et al., A novel fluorinated Eu(III) beta-diketone complex as thin film for optical device applications, Optical Materials 1998, Vol. 11, pp. 23-28, November 1998 See the entire document	1-12
A	JANA, Asok K.J., Solar cells based on dyes, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2000, Vol. 132, pp. 1-17, 20 March 2000 See the entire document	1-12



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 AUGUST 2011 (30.08.2011)

Date of mailing of the international search report

30 AUGUST 2011 (30.08.2011)

Name and mailing address of the ISA/KR



Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 139 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2010/008874

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
WO 02-072644 A1	19.09.2002	CA 2440867 A1	19.09.2002
		CN 1496371 A	12.05.2004
		EP 1375534 A1	02.01.2004
		EP 1375534 A4	24.11.2004
		JP 4400050 B2	06.11.2009
		KR 10-2003-0082955 A	23.10.2003
		US 2004-0102631 A1	27.05.2004
KR 10-2010-0044093 A	29.04.2010	AU 2009-225376 A1	06.05.2010
		GB 2464595 A	28.04.2010
		JP 2010-100850 A	06.05.2010
		US 2010-0096005 A1	22.04.2010
KR 10-2007-0073045 A	10.07.2007	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C09B 57/10(2006.01)i, C09B 45/22(2006.01)i, H01L 31/042(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C09B 57/10; B01J 31/22; C07F 15/00; C09B 29/036; C08F 8/00; H01L 31/042

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: dye-sensitized, pyridinyl, complex, solar cell

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
A	WO 02-072644 A1 (ZERIA PHARMACEUTICAL CO., LTD.) 2002.09.19 청구항 참조	1-12
A	KR 10-2010-0044093 A (에버라이트 유에스에이, 인코오포레이티드) 2010.04.29 문서 전체 참조	1-12
A	KR 10-2007-0073045 A (삼성전자 주식회사) 2007.07.10 청구항 참조	1-12
A	DE SA, Gilberto F.외 4인, A novle fluorinated Eu(III) beta-diketone complex as thin film for optical device applications, Optical Materials 1998, Vol. 11, pp. 23-28, 1998.11. 문서 전체 참조	1-12
A	JANA, Asok K.J., Solar cells based on dyes, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 2000, Vol. 132, pp. 1-17, 2000.03.20 문서 전체 참조	1-12

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2011년 08월 30일 (30.08.2011)

국제조사보고서 발송일

2011년 08월 30일 (30.08.2011)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
정부대전청사
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

최신혜

전화번호 82-42-481-8703



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

WO 02-072644 A1

2002.09.19

CA 2440867 A1

2002.09.19

CN 1496371 A

2004.05.12

EP 1375534 A1

2004.01.02

EP 1375534 A4

2004.11.24

JP 4400050 B2

2009.11.06

KR 10-2003-0082955 A

2003.10.23

US 2004-0102631 A1

2004.05.27

KR 10-2010-0044093 A

2010.04.29

AU 2009-225376 A1

2010.05.06

GB 2464595 A

2010.04.28

JP 2010-100850 A

2010.05.06

US 2010-0096005 A1

2010.04.22

KR 10-2007-0073045 A

2007.07.10

없음