



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년10월20일
(11) 등록번호 10-1451144
(24) 등록일자 2014년10월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07F 3/10 (2006.01) C09B 51/00 (2006.01)
C09K 11/89 (2006.01) B01J 31/12 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0017885
(22) 출원일자 2012년02월22일
심사청구일자 2012년02월22일
(65) 공개번호 10-2013-0096441
(43) 공개일자 2013년08월30일
(56) 선행기술조사문헌
Zeng et al., Crystal Growth & Design, Vol. 10, No. 4, 2010, 1611-1622
B.K. Park et al., Polyhedron 29 (2010) 773-786

(73) 특허권자
서울과학기술대학교 산학협력단
서울특별시 노원구 공릉로 232 (공릉동, 서울과학기술대학교)
(72) 발명자
김철
경기 성남시 분당구 분당로201번길 17, 111동 404호 (서현동, 효자촌현대아파트)
배정미
서울 노원구 동일로176길 39-12, 101동 509호 (공릉동, 현대아파트)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

심사관 : 김수미

(54) 발명의 명칭 **신규한 화합물, 이를 포함하는 형광 염료, 표시 장치 및 에스터 교환 반응 촉매**

(57) 요약

본 발명은 신규한 화합물, 이를 포함하는 형광 염료, 표시 장치 및 에스터 교환 반응 촉매에 관한 것으로, 구체적으로 수은 및 디피리딜아민에 의한 착화합물로서 [Hg(Hdpa)₂]₂, [Hg(Hdpa)(O₂CC₆H₅)₂], [Hg₂(dpa)₂(NO₃)₂] 및 [Hg₂(dpa)₂] · (ClO₄)₂에서 선택되는 화합물과 이를 포함하는 형광 염료, 표시 장치 및 에스터 교환 반응 촉매에 관한 것이다.

대표도 - 도1

	Zn ^{II}	Cd ^{II}	Hg ^{II}
Halide (Cl⁻, Br⁻)			
Benzoate (O₂CC₆H₅⁻)			
Nitrate (NO₃⁻)			
Perchlorate (ClO₄⁻)			

(72) 발명자

김진훈

서울 양천구 신월로10길 23, C동 303호 (신월동,
삼동1차아파트)

정광덕

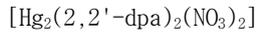
서울 성북구 화랑로14길 5, (하월곡동)

특허청구의 범위

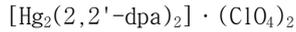
청구항 1

수은 및 디피리딜아민에 의한 착화합물로서 하기 화학식 3 내지 4에서 선택되는 화합물.

[화학식 3]



[화학식 4]



상기 X는 Cl 또는 Br이고, dpa는 탈양성자화된 디피리딜아민이다.

청구항 2

청구항 1의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 형광 염료.

청구항 3

청구항 2의 형광 염료를 포함하는 표시 장치.

청구항 4

청구항 1의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 에스터 교환 반응 촉매.

청구항 5

청구항 4에 있어서, 상기 에스터 교환 반응 촉매는 화학식 3의 화합물을 포함하는 것을 특징으로 하는 에스터 교환 반응 촉매.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 신규한 화합물, 이를 포함하는 형광 염료, 표시 장치 및 에스터 교환 반응 촉매에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 디피리딜아민(Hdpa)은 금속에 배위할 수 있는 사이트를 2개 이상 갖는 물질로 Zn, Cd 등과의 착화합물이 알려져 있다. (Anion effect on construction of zinc(II) coordination polymer with a chelating ligand 2,2'-dipyridylamine (Hdpa): Novel heterogeneous catalytic activities, Construction of Cd(II) compounds with a chelating ligand 2,2'-dipyridylamine (Hdpa): Anion effect, catalytic activities and luminescence.) 상기 디피리딜아민에 의한 착화합물의 경우 중금속 및 코리간드에 따라 그 활성이 다양하였다.

[0003] 에스터 교환 반응은 에스터에 알코올, 카르복실산 또는 다른 에스터가 반응하여 서로의 알킬기가 교환되는 반응이다. 상기 반응은 에스터 합성에 효과적인 방법이고, 산업 유기합성뿐만 아니라, 친환경적인 바이오 디젤 합성에도 사용된다. 바이오 디젤 합성에서 옥수수가 발효되면 알코올이 생성되고, 상기 에스터 교환 반응을 통해 연료가 생성된다. 또한, 많은 실험실에서 효과적인 촉매를 개발하기 위하여 상기 반응을 통해 연구하고 있다.

[0004] 또한, 분자가 자외선이나 가시광선을 흡수하면 바닥 상태에 있는 전자는 높은 에너지 상태로 여기한다. 이 후, 들뜬 상태의 전자가 다시 안정한 바닥 상태로 되돌아 감과 동시에 발광 한다. 즉, 형광이란 형광체가 에너지를 흡수한 후 열을 동반하지 않고 빛으로 방출하는 현상이다. 여기서 형광체는 외부에서 에너지를 흡수하여 빛을 방출하는 물질을 통틀어 말하며, 주로 비편재화된 전자를 가지고 있는 분자들이다. 형광 성질을 지니고 있는 화합물들은 화학적 센서, 그리고 전자 발광 표시 장치 등 다양하게 응용할 수 있어서 현재 큰 관심을 받고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0005] (비특허문헌 0001) Anion effect on construction of zinc(II) coordination polymer with a chelating ligand 2,2'-dipyridylamine (Hdpa): Novel heterogeneous catalytic activities, Inorganic Chemistry Communication, Vol. 10, Issue 3, March 2007, Page 287-291
- (비특허문헌 0002) Construction of Cd(II) compounds with a chelating ligand 2,2'-dipyridylamine (Hdpa): Anion effect, catalytic activities and luminescence, Polyhedron, Vol.29, Issue 2, February 2010, Page 773-786

발명의 내용

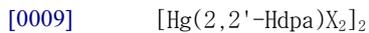
해결하려는 과제

- [0006] 본 발명은 디피리딜아민을 포함하는 신규한 착화합물을 제공하고 X-ray 분석법을 통해 상기 화합물의 결정 구조를 밝히고, 상기 화합물의 유용한 용도를 밝히는 것을 목적으로 한다.

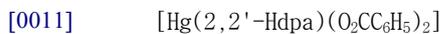
과제의 해결 수단

- [0007] 상기의 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 수은 및 디피리딜아민에 의한 착화합물로서 하기 화학식 1 내지 4에서 선택되는 화합물을 제공한다.

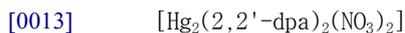
[0008] [화학식 1]



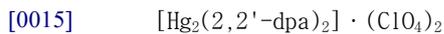
[0010] [화학식 2]



[0012] [화학식 3]



[0014] [화학식 4]



[0016] 상기 X는 Cl 또는 Br이고, Hdpa는 디피리딜아민이고, dpa는 탈양성자화된 디피리딜아민이다.

[0017] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 형광 염료를 제공한다.

[0018] 또한, 본 발명은 상기 형광 염료를 포함하는 표시 장치를 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 에스터 교환 반응 촉매를 제공한다.

발명의 효과

[0020] 본 발명은 형광 물질 또는 에스터 교환 반응 촉매로 유용한 신규한 디피리딜아민-수은 착화합물을 제공한다.

[0021] 본 발명의 착화합물은 상온에서 가시광이 강렬하게 방출하여, 혼합 무기-유기 형광 물질로 활용될 수 있으며, 전자 제품 등의 표시 장치에 활용될 수 있다.

[0022] 또한, 본 발명의 착화합물을 포함함으로써 에스터 교환 반응에서 효율적인 촉매를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 $[M(Hdpa)X_2]_2$ (X는 Cl 또는 Br), $[M(Hdpa)(O_2CC_6H_5)_2]$, $[M_2(dpa)_2(NO_3)_2]$, 및 $[M_2(dpa)_2] \cdot (ClO_4)_2$ (M = Zn^{II} , Cd^{II} , Hg^{II}) 착화합물의 구조식을 나타내는 도면이다.
- 도 2는 $[Hg(Hdpa)Cl_2]_2$ 의 X-ray 결정 구조이다.
- 도 3는 $[Hg(Hdpa)Br_2]_2$ 의 X-ray 결정 구조이다.
- 도 4는 $[Hg(Hdpa)(O_2CC_6H_5)_2]$ 의 X-ray 결정 구조이다.
- 도 5는 $[Hg(Hdpa)(O_2CC_6H_5)_2]$ 의 X-ray 결정 구조이다.
- 도 6은 $[Hg_2(dpa)_2(NO_3)_2]$ 의 X-ray 결정 구조이다.
- 도 7은 $[Hg_2(dpa)_2(NO_3)_2]$ 의 X-ray 결정 구조이다.
- 도 8은 $[Hg_2(dpa)_2] \cdot (ClO_4)_2$ 의 X-ray 결정 구조이다.
- 도 9는 $[Hg_2(dpa)_2] \cdot (ClO_4)_2$ 의 X-ray 결정 구조이다.
- 도 10은 상온에서 디피리딜아민, $[Hg(Hdpa)Cl_2]_2$, $[Hg(Hdpa)Br_2]_2$, $[Hg(Hdpa)(O_2CC_6H_5)_2]$, $[Hg_2(dpa)_2(NO_3)_2]$ 및 $[Hg_2(dpa)_2] \cdot (ClO_4)_2$ 의 발광 스펙트라(Emission spectra)를 나타내는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 이하 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0025] 본 발명은 수은 및 디피리딜아민에 의한 착화합물로서 하기 화학식 1 내지 4에서 선택되는 화합물을 제공한다.
- [0026] [화학식 1]
- [0027] $[Hg(Hdpa)X_2]_2$
- [0028] [화학식 2]
- [0029] $[Hg(Hdpa)(O_2CC_6H_5)_2]$
- [0030] [화학식 3]
- [0031] $[Hg_2(dpa)_2(NO_3)_2]$
- [0032] [화학식 4]
- [0033] $[Hg_2(dpa)_2] \cdot (ClO_4)_2$
- [0034] 상기 X는 Cl 또는 Br이고, Hdpa는 디피리딜아민이고, dpa는 탈양성자화된 디피리딜아민이다.
- [0035] 상기 디피리딜아민은 2개의 피리딘이 각각 2'C의 위치에서 서로 연결된 구조이고, dpa는 탈양성자화된 디피리딜아민이고, 상기 화학식 4의 화합물은 이합체(dimer)간 수소 결합에 의한 중합체로 존재할 수 있다.
- [0036] 또한, 본 발명은 상기 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 형광 염료를 제공한다.
- [0037] 본 발명의 화합물은 $\lambda=370nm$ 내지 $\lambda=460nm$ 에서 발광을 하여 적색 형광염료로 유용함을 알 수 있다. 이러한 본 발명의 화합물은 디스플레이 장치의 칼라를 표현하는 물질로 사용될 수 있다.
- [0038] 즉, 본 발명은 상기 형광 염료를 포함하는 표시 장치를 제공한다.
- [0039] 본 발명은 상기 화학식 1 내지 4의 화합물로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 에스터 교환 반응 촉매를 제공한다.
- [0040] 에스터 교환 반응에서 본 발명의 수은 착화합물은 착화합물에 포함된 수은(Hg)이 카보닐 산소에 결합되면서, 카

보닐 탄소의 친전자 활성을 증가시킨다. 즉, 금속 중심의 루이스 산도는 에스터 교환 반응을 촉진시키는데 중요한 역할을 한다. 또한, 상기 에스터 교환 반응 촉매는 리간드로 X^- , $C_6H_5CO_2^-$, NO_3^- , ClO_4^- 등을 포함하고 있어 금속의 산도를 더 증가시킬 수 있다.

[0041] 상기 에스터 교환 반응 촉매에 있어서, 상기 화학식 2 또는 3의 화합물을 포함하는 에스터 교환 반응 촉매가 에스터 교환 반응 속도 면에서 보다 바람직하다.

[0042] 또한, 상기 에스터 교환 반응은 40 내지 60℃ 조건에서 이루어지는 것이 바람직하고, 보다 바람직하게는 45 내지 55℃인 것이 좋다.

[0043] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명한다.

[0044] 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하는 것일 뿐, 본 발명의 내용이 하기 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0045] <실시예 1>

[0046] [Hg(Hdpa)Cl₂]₂의 착화합물 제조와 X-ray 결정 구조 분석:

[0047] HgCl₂ 33.9mg(0.125mmol)를 1mL에 염화메틸렌에 용해시키고, 디피리딜아민(Hdpa) 42.8mg(0.25mmol)를 메탄올 1mL에 용해시켰다. 그 후, 상기 HgCl₂가 용해된 염화메틸렌과 디피리딜아민이 용해된 메탄올을 서로 혼합하고, 상온에서 3시간 동안 교반시킨 후, 조심스럽게 6mL의 헥산층을 올렸다. 이후, 자가조립에 의해서 [Hg(Hdpa)Cl₂]₂이 형성되어 이를 분리하고, X-ray 분석법으로 실제 화합물의 결정 구조를 분석하였다.

[0048] 하기 도 2에 도시된 바와 같이, Hg^{II}-Hdpa system에 Cl 음이온들이 간단하게 배위결합 되었다. 상기 Cl 음이온에 대하여, Hg^{II} 착화합물은 사면체 기하구조로 되어있음을 알 수 있다.

[0049] <실시예 2>

[0050] [Hg(Hdpa)Br₂]₂의 착화합물 제조와 X-ray 결정 구조 분석:

[0051] HgBr₂ 45.1mg(0.125mmol)를 에탄올 4mL에 용해시키고, 디피리딜아민 42.8mg(0.25mmol)를 메탄올 1mL에 용해시켰다. 그 후, 상기 HgBr₂가 용해된 에탄올과 디피리딜아민이 용해된 메탄올을 서로 혼합하고, 상온에서 3시간 동안 교반시킨 후, 조심스럽게 6mL의 헥산층을 올렸다. 이후, 자가조립에 의해서 [Hg(Hdpa)Br₂]₂이 형성되어 이를 분리하고, X-ray 분석법으로 실제 화합물의 결정 구조를 분석하였다.

[0052] 하기 도 3에 도시된 바와 같이, Hg^{II}-Hdpa에 Br 음이온들이 간단하게 배위결합 되었다. 이 할라이드 리간드에 대하여, Hg^{II} 착화합물은 사면체 기하구조로 되어있음을 알 수 있다.

[0053] <실시예 3>

[0054] [Hg(Hdpa)(O₂CC₆H₅)₂]₂의 착화합물 제조와 X-ray 결정 구조 분석:

[0055] Hg(O₂CC₆H₅)₂ · H₂O 49.9mg(0.125mmol)를 염화메틸렌 1mL에 용해시키고 디피리딜아민 42.8mg(0.25mmol)를 메탄올 1mL에 용해시켰다. 그 후, 상기 Hg(O₂CC₆H₅)₂ · H₂O 가 용해된 염화메틸렌과 디피리딜아민이 용해된 메탄올을 서로 혼합하고, 상온에서 3시간 동안 교반시킨 후, 조심스럽게 6mL의 헥산층을 올렸다. 그 후, 자가조립에 의해서 [Hg(Hdpa)(O₂CC₆H₅)₂]₂이 형성되어 이를 분리하고, X-ray 분석법으로 실제 화합물의 결정 구조를 분석하였다.

[0056] 하기 도 4에 도시된 바와 같이, 2개의 벤조에이트 음이온이 Hg^{II} 금속 이온에 킬레이트 결합을 하고 있다. 또한 도 5에 도시된 바와 같이, 질소에 결합된 수소 및 산소와 탄소에 결합된 수소 및 산소의 수소결합 상호작용에 의해 중합구조로 되어 있음을 알 수 있다.

[0057] <실시예 4>

[0058] [Hg₂(dpa)₂(NO₃)₂]₂의 착화합물 제조와 X-ray 결정 구조 분석

- [0059] $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 43.7mg(0.125mmol)를 염화메틸렌 1mL에 용해시키고 디피리딜아민 42.8mg(0.25mmol)를 메탄올 1mL에 용해시켰다. 그 후, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 이 용해된 염화메틸렌과 디피리딜아민이 용해된 메탄올을 서로 혼합하고, 상온에서 3시간 동안 교반시킨 후 방치하였다. 그 후, 자가조립에 의해서 $[\text{Hg}_2(\text{dpa})_2(\text{NO}_3)_2]$ 이 형성되어 이를 분리하고, X-ray 분석법으로 실제 화합물의 결정 구조를 분석하였다.
- [0060] 하기 도 6에 도시된 바와 같이, NO_3^- 음이온은 Hg^{II} 금속 이온에 단순한 O-donor 배위결합을 하고 있다. 2개의 탈양성자화 된 디피리딜아민(dpa)는 NO_3^- 리간드가 배위결합 된 이중핵 착화합물을 형성하기 위해 Hg^{II} 금속 이온에 브릿지 결합을 하고 있다. 또한, 도 7에 도시된 바와 같이, 약한 $\text{Hg-O}_{\text{nitrate}}$ 결합에 의해 중합구조로 되어 있음을 알 수 있다.
- [0061] <실시예 5>
- [0062] $[\text{Hg}_2(\text{dpa})_2] \cdot \text{ClO}_4$ 의 착화합물 제조와 X-ray 결정 구조 분석:
- [0063] $\text{Hg}(\text{ClO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 49.9mg(0.125mmol)와 디피리딜아민 42.8mg(0.25mmol)를 메탄올 2mL에서 6시간 동안 상온 교반시키고, 조심스럽게 6mL의 디에틸에테르층을 올렸다. 그 후, 자가조립에 의해서 $[\text{Hg}_2(\text{dpa})_2] \cdot (\text{ClO}_4)_2$ 이 형성되고 X-ray 분석법으로 실제 화합물의 결정 구조를 분석하였다.
- [0064] 도 8에 도시된 바와 같이, Hg^{II} 금속 이온과 ClO_4 의 산소 원자들의 약한 결합은 중합 구조를 제공한다. 또한, 도 9에 도시된 바와 같이, 약한 $\text{Hg-O}_{\text{perchlorate}}$ 결합은 일차원 구조로 되어 있음을 알 수 있다.
- [0065] <실험예 1>
- [0066] 실시예 1 내지 5의 Hg^{II} 착화합물의 형광 분석:
- [0067] 상기 실시예 1 내지 5의 Hg^{II} 착화합물 및 디피리딜아민에 대하여 상온에서 고체 상태로 형광 발생여부를 측정하였다.
- [0068] 상기 실시예 1 내지 5의 Hg^{II} 착화합물의 발광(emission)은 같은 실험 조건 하에서 실시예 1은 $\lambda=421\text{nm}$ ($\lambda_{\text{ex}}=330\text{nm}$), 실시예 2는 $\lambda=419\text{nm}$ ($\lambda_{\text{ex}}=330\text{nm}$), 실시예 3은 $\lambda=458\text{nm}$ ($\lambda_{\text{ex}}=366\text{nm}$), 실시예 4는 $\lambda=443\text{nm}$ ($\lambda_{\text{ex}}=368\text{nm}$), 실시예 5는 $\lambda=446\text{nm}$ ($\lambda_{\text{ex}}=356\text{nm}$)에서 관찰되었으며, 디피리딜아민은 $\lambda=372\text{nm}$ ($\lambda_{\text{ex}}=330\text{nm}$)에서 측정되었다.
- [0069] 도 10에 도시된 바와 같이, 실시예 1 내지 5의 Hg^{II} 착화합물의 발광 밴드(emission bands)는 디피리딜아민에 비해 적색으로 이동되었다. 이는 상기 실시예 1 내지 5의 Hg^{II} 착화합물의 발광 피크(emission peaks)가 MLCT(metal-to-ligand charge transfer) 및 LMCT(ligand-to-metal charge transfer)에 의한 것이라고 보여진다.
- [0070] 실시예 3 내지 5의 착화합물은 실시예 1 및 2의 착화합물에 비하여 더 적색으로 이동되었음을 알 수 있고, 이는 할라이드 이온과 비할라이드 이온의 차이에 의한 것임을 알 수 있다.
- [0071] 상온에서 실시예 4 및 5의 착화합물은 다른 착화합물 보다 더 강력한 발광이 관찰되었으며, 이것은 착화합물의 강도 상승과, 비복사 감쇠에 의한 에너지 손실을 감소시키기 때문이다. 상기 비복사 감쇠로 광을 방출하지 않고 높은 에너지 준위에서 낮은 에너지 준위로 전이하는 원자나 분자들이 감소함을 나타낸다.
- [0072] 또한, 상온에서 상기 실시예 1 내지 5의 Hg^{II} 착화합물의 강력한 발광은 혼합 무기-유기 형광 물질로서 유용함을 나타낸다.
- [0073] <실험예 2>
- [0074] 실시예 1 내지 5의 Hg^{II} 착화합물을 촉매로 하는 에스터 교환 반응:

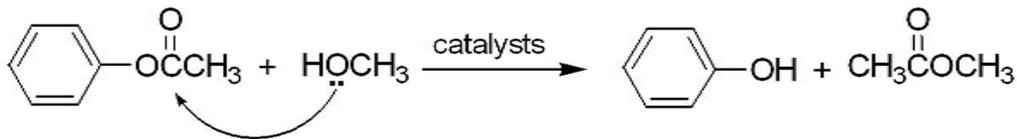
[0075] 에스터로 페닐 아세테이트 0.05mmol을 메탄올 1.0mL에 용해시킨 후, 상기 실시예 1 내지 5의 Hg^{II} 착화합물을 에스터 교환 반응의 촉매로 사용하기 위해 각각 1.0mg(실시예 1은 2.26 x 10⁻³ mmol, 실시예 2는 1.88 x 10⁻³ mmol, 실시예 3은 1.62 x 10⁻³ mmol, 실시예 4는 1.16 x 10⁻³ mmol, 실시예 5는 1.06 x 10⁻³ mmol)씩 넣었다.

[0076] 반응용액은 50℃에서 450rpm으로 교반하면서 반응이 종결될 때(0.92 내지 20일)까지 주기적으로 가스크로마토그래피를 통해 생성물을 분석하였고, 수율은 메틸아세테이트(methyl acetate)의 함성을 기반으로 측정되었다.

[0077] 본 발명의 화합물은 0.92 내지 20일 동안 메틸 아세테이트를 정량적으로 생성하였다. 반면 실시예 1 내지 5의 Hg^{II} 착화합물이 없는 조건(비교예 1)에서 페닐 아세테이트와 메탄올의 에스터 교환 반응이 거의 일어나지 않았다.

[0078] 특히, 실시예 3 및 4의 Hg^{II} 착화합물은 반응이 완료되기까지 각각 4일 및 0.92일이 소요되어 효율적인 촉매 반응성을 나타내었다.

[0079] [반응식 1]



[0080]

표 1

[0081]

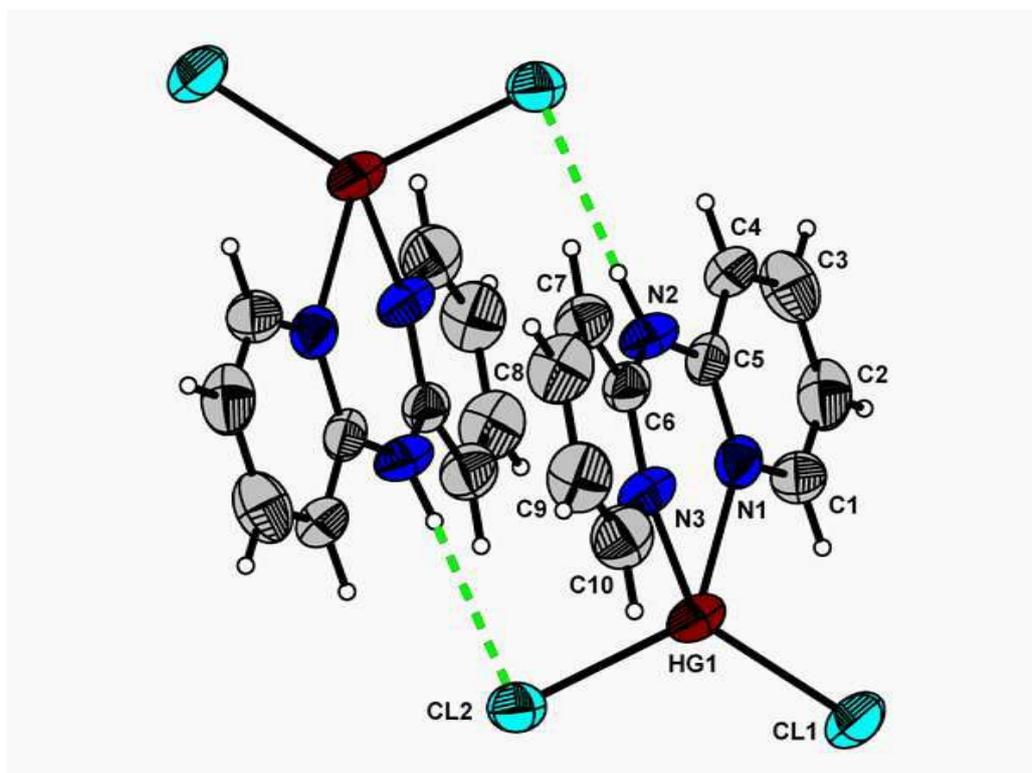
	농도	에스터 교환 반응 반응 시간	파장(λ)	파장 (λ _{ex})
실시예 1	2.26 x 10 ⁻³ mmol	12일	421nm	330nm
실시예 2	1.88 x 10 ⁻³ mmol	18일	419nm	330nm
실시예 3	1.62 x 10 ⁻³ mmol	4일	458nm	366nm
실시예 4	1.16 x 10 ⁻³ mmol	0.92일	443nm	368nm
실시예 5	1.06 x 10 ⁻³ mmol	20일	446nm	356nm
비교예 1	-	생성물 관측되지 않음	-	-

도면

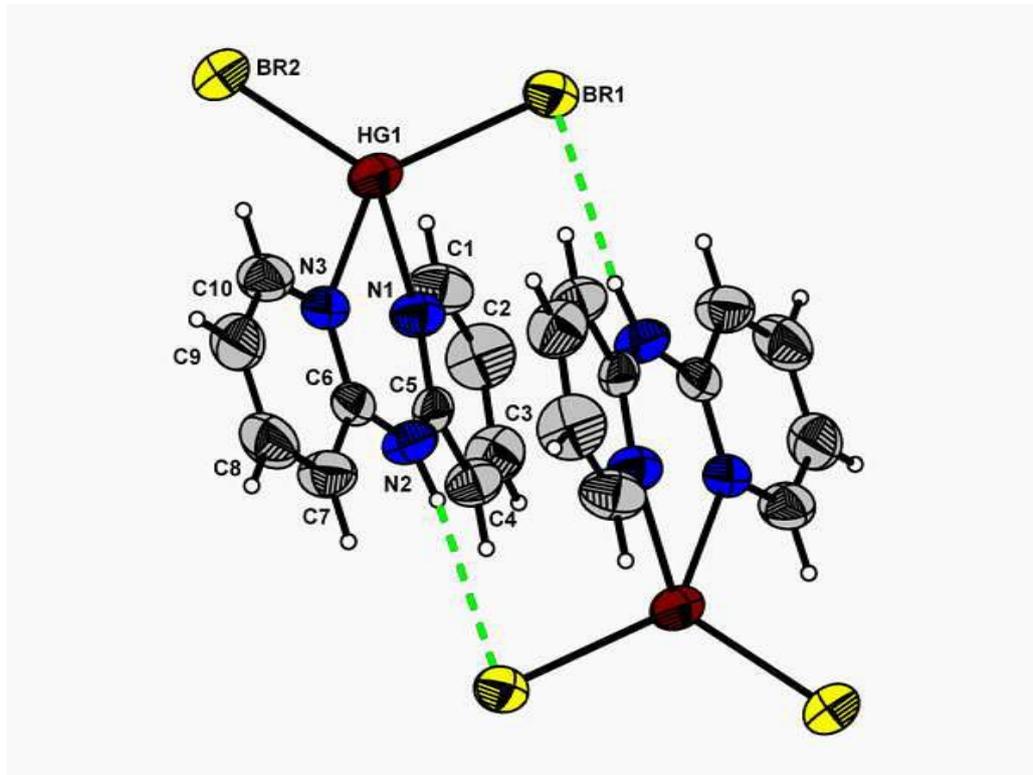
도면1

	Zn ^{II}	Cd ^{II}	Hg ^{II}
Halide (Cl ⁻ , Br ⁻)			
Benzoate (O ₂ CC ₆ H ₅)			
Nitrate (NO ₃ ⁻)			
Perchlorate (ClO ₄ ⁻)			

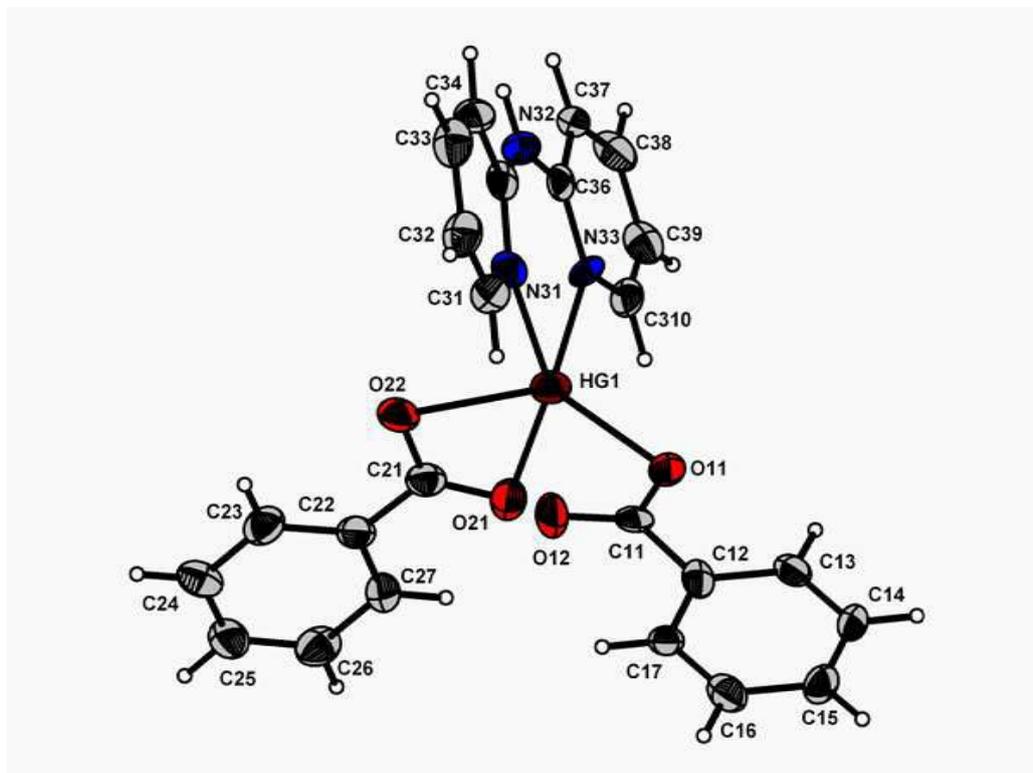
도면2



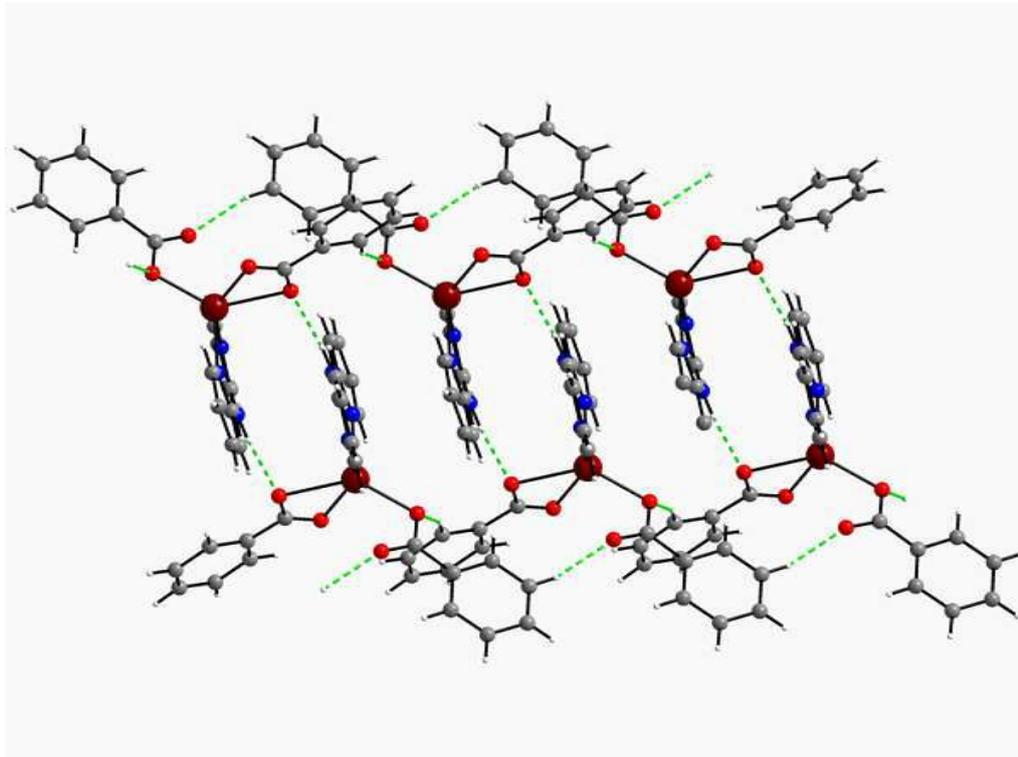
도면3



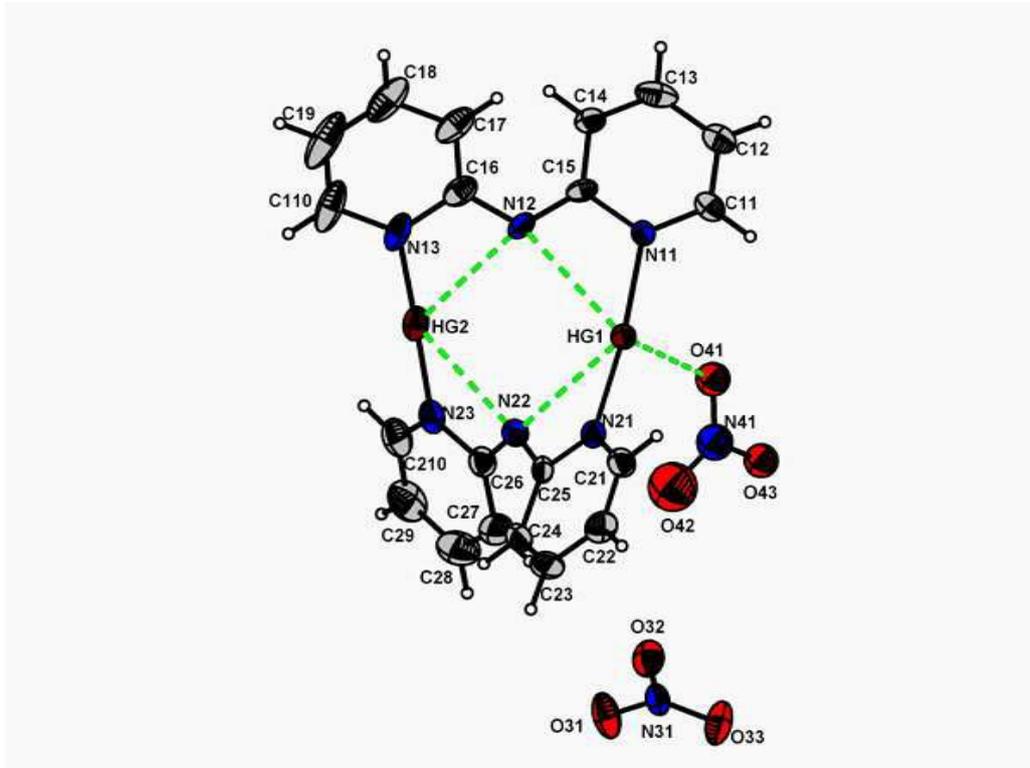
도면4



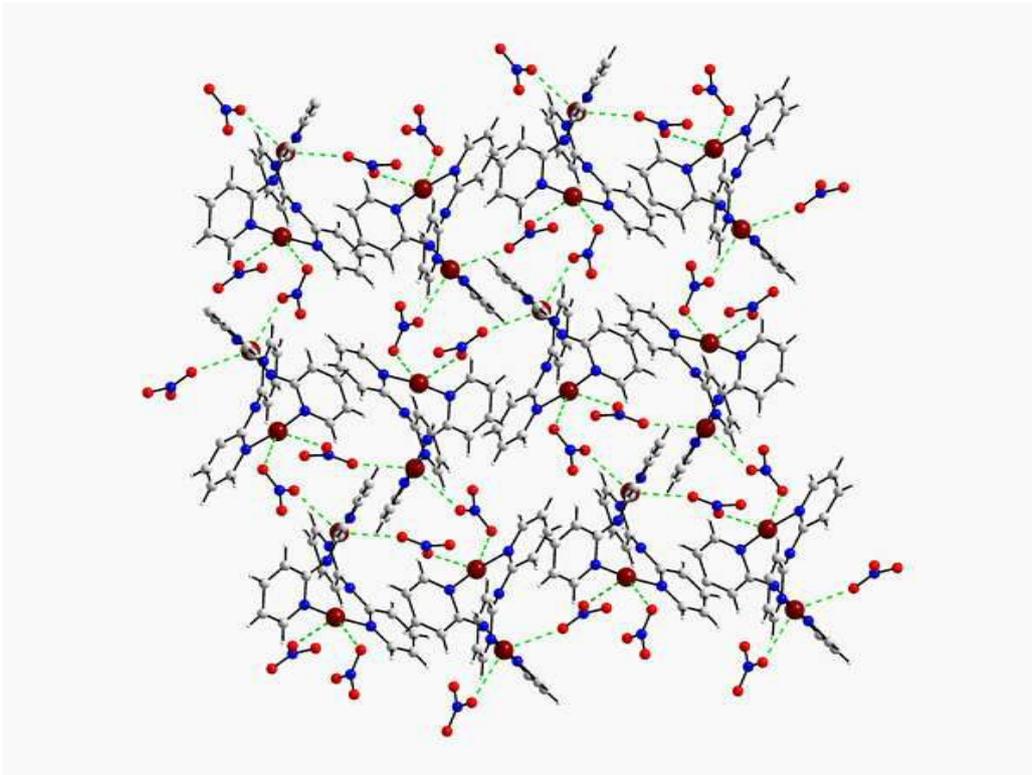
도면5



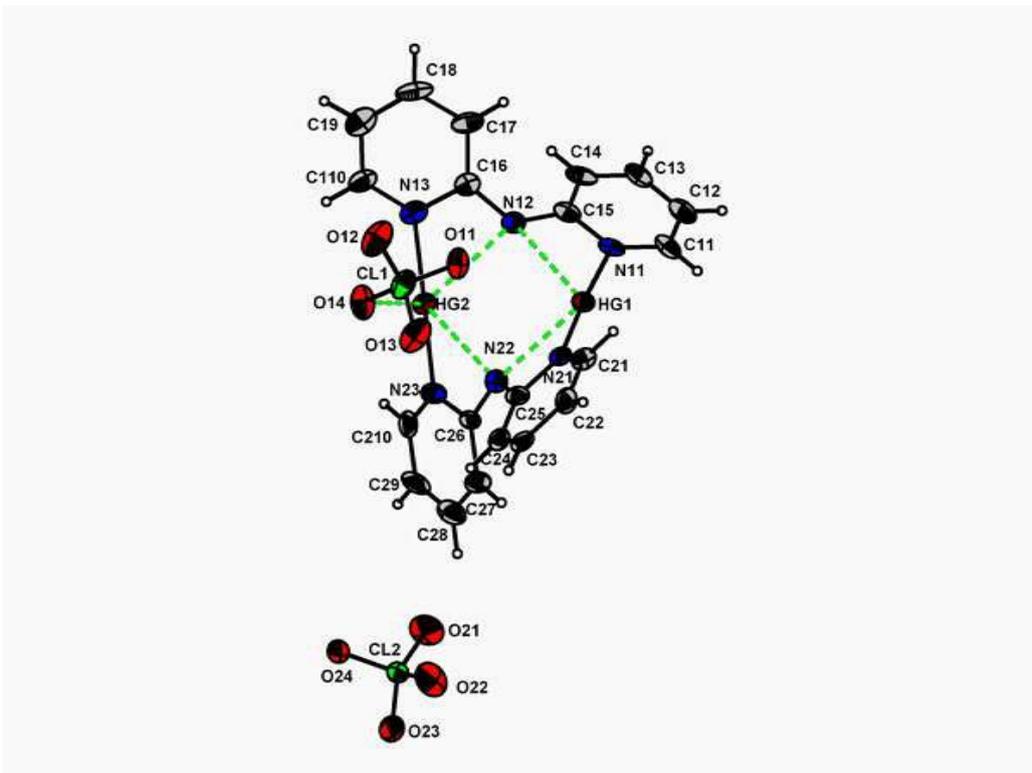
도면6



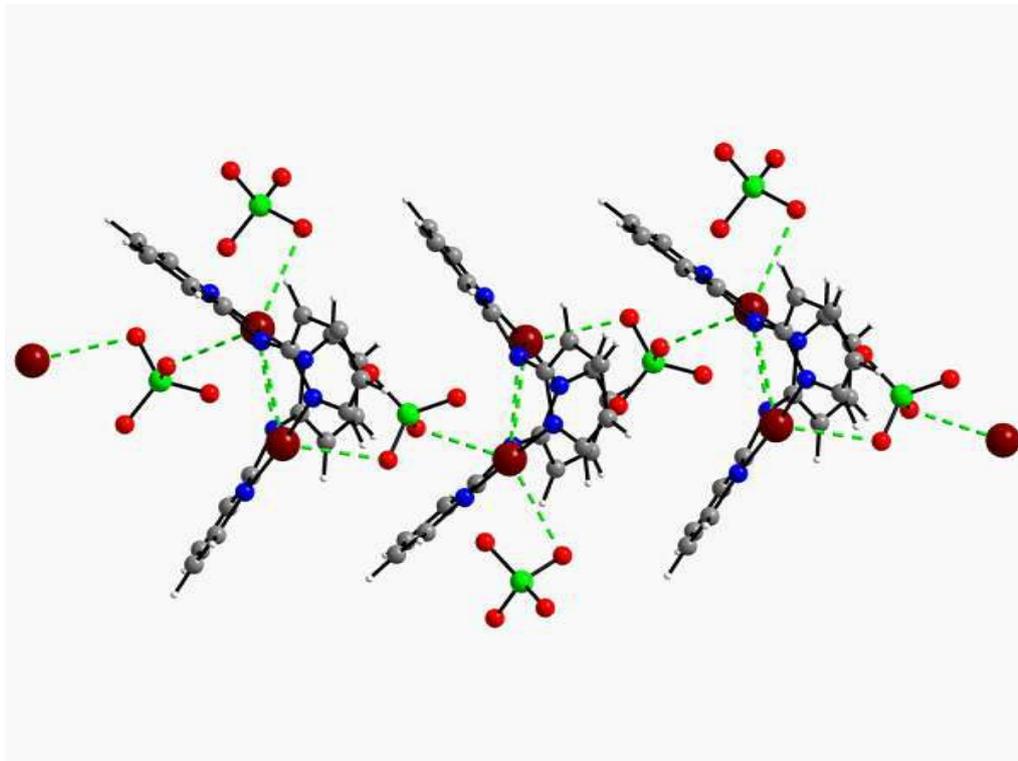
도면7



도면8



도면9



도면10

