



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0033060
(43) 공개일자 2016년03월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C09K 11/06 (2006.01) C07F 5/02 (2006.01)
H05B 33/14 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C09K 11/06 (2013.01)
C07F 5/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0131766
(22) 출원일자 2015년09월17일
심사청구일자 2015년09월17일
(30) 우선권주장
1020140123732 2014년09월17일 대한민국(KR)

(71) 출원인
이화여자대학교 산학협력단
서울특별시 서대문구 이화여대길 52 (대현동, 이화여자대학교)
(72) 발명자
김경곤
서울특별시 성북구 월곡로14길 26, 107동 104호 (하월곡동, 월곡래미안루나밸리아파트)
김원석
서울특별시 동대문구 답십리로66길 46-10 (장안동)
류가연
서울특별시 서대문구 연세로2마길 17, 403호 (대현동, 이화원룸)
(74) 대리인
특허법인엠에이피에스

전체 청구항 수 : 총 6 항

(54) 발명의 명칭 **보론-함유 유기반도체 화합물 및 이의 제조 방법**

(57) 요약

보론-함유 유기반도체 화합물, 상기 보론-함유 유기반도체 화합물의 제조 방법, 및 상기 보론-함유 유기반도체 화합물을 포함하는 광전소자에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

H05B 33/14 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415132290

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 지식경제 기술혁신사업

연구과제명 400cm²의 면적에서 효율 7%이상을 갖는 유기 태양전지 서브 모듈 및 이를 위한 소재, 장비, 생산 공정기술 개발

기 여 율 40/100

주관기관 LG화학

연구기간 2012.11.01 ~ 2015.10.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415132372

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 산업기술혁신사업 에너지기술개발사업

연구과제명 신규 공액계 광활성 소재를 도입한 15% 고분자 박막태양전지 원천기술 개발

기 여 율 30/100

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.12.01 ~ 2016.09.30이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 1415132385

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 산업기술혁신사업 에너지기술개발사업

연구과제명 스프레이공정을 이용한 개방전압 1.2V, 광전효율 9% 이상의 양자점/유기 탠덤구조 태양전지 제조기술개발

기 여 율 30/100

주관기관 국민대학교산학협력단

연구기간 2013.12.01 ~ 2016.09.30

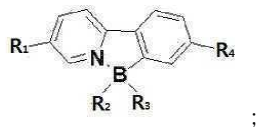
명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 1로서 표시되는, 보론-함유 유기반도체 화합물:

[화학식 1]

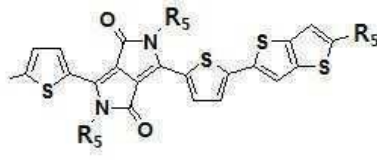


상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로,



또는



이고,

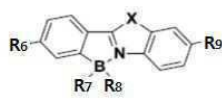
R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 알콕사이드기, C₂₋₂₀의 알킬닐기, 또는 치환될 수 있는 C₆₋₂₀의 아릴기이고,

R₅는 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

청구항 2

하기 화학식 2로서 표시되는, 보론-함유 유기반도체 화합물:

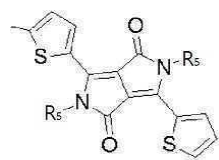
[화학식 2]



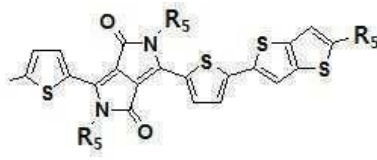
상기 화학식 2에서,

X는 N, O, 또는 S이고,

R₆ 및 R₉는 각각 독립적으로,



또는



이고,

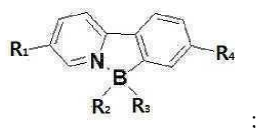
R₇ 및 R₈는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 알콕사이드기, C₂₋₂₀의 알킬닐기, 또는 치환될 수 있는 C₆₋₂₀의 아릴기이고,

R₅는 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

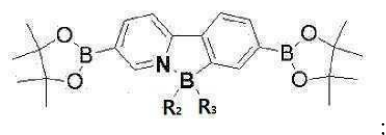
청구항 3

하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물과 하기 화학식 4 또는 하기 화학식 5로서 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1로서 표시되는 보론-함유 유기반도체 화합물을 제조하는 것을 포함하는, 보론-함유 유기반도체 화합물의 제조 방법:

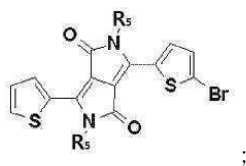
[화학식 1]



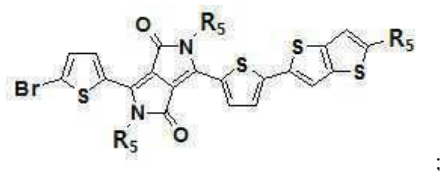
[화학식 3]



[화학식 4]

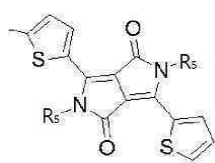


[화학식 5]

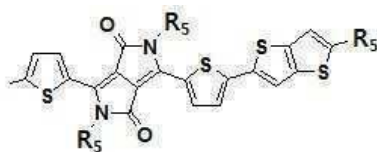


상기 화학식들에서,

R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로,



또는



이고,

R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 알콕사이드기, C₂₋₂₀의 알킬닐기, 또는 치환될 수 있는 C₆₋₂₀의 아릴기이고,

R₅는 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 보론-함유 유기반도체 화합물은 스즈키 크로스 커플링 반응에 의해 제조되는 것인, 보론-함유 유기반도체 화합물의 제조 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 화학식 5의 화합물은 상기 화학식 3의 화합물에 전자 받개 역할을 하는 디케토피롤리피를 유도체와 티에노티오펜 그룹을 도입하여 합성된 것인, 보론-함유 유기반도체 화합물의 제조 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 제 2 항에 따른 보론-함유 유기반도체 화합물을 포함하는, 광전소자.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본원은 보론-함유 유기반도체 화합물, 상기 보론-함유 유기반도체 화합물의 제조 방법, 및 상기 보론-함유 유기반도체 화합물을 포함하는 광전소자에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 현재까지 광전소자용 유기반도체의 경우, 탄소, 황, 또는 질소 원소를 이용한 물질들이 대부분이지만, 상기 재료들로부터 얻어지는 밴드갭이나, 재료 자체의 광/공기 안정성에 한계점이 있다. 이러한 한계를 보완하기 위해서 새로운 유기반도체 광활성 소재의 개발은 전 세계적으로 높은 관심과 함께 지속적으로 많은 연구가 진행되어 왔다.

[0003] 이러한 이유로, 1980년 이후로 다른 여러 염료 감응제보다 광안정성이 뛰어나기 때문에 발광 다이오드 및 형광 센서에 다양하게 적용되어 왔던 보론 기반 염료인 BODIPY 및 유도체에 대한 합성 연구가 활발히 이루어지고 있으며, BODIPY 염료의 장파장 영역에서의 강한 흡수 때문에 반도체에서의 사용이 점차 늘어나고 있다. BODIPY 중심부를 바탕으로 개발된 소재를 이용한 경우, 아직까지는 효율적인 면에서 뛰어난 성과를 보여주고 있지는 않지만, BODIPY 중심부에 다양한 치환체를 도입함으로써 보다 나은 효율을 얻을 수 있다는 것은 다양한 문헌을 통해서 알 수 있으며, 이러한 사실은 앞으로 충분히 더 좋은 효율을 가지는 소재로서 개발 가능성이 있다는 것을 제시해 준다. 하지만, 다양한 분야에서 적용되고 있는 BODIPY 유도체는 합성적인 측면에서 볼 경우, 전반적으로 낮은 수율을 보여주고 있어서 상용화에서의 문제점을 여실히 드러내고 있다.

[0004] 최근에 Yam 그룹에서는 N⁺C 키레이트 화합물의 보론 기반 유도체의 설계 및 합성을 통해, N⁺C 키레이트 화합물의 보론 기반 염료가 기존의 BODIPY와 같이 안정성 및 광학적 특성을 고려했을 때 차세대 감응체로서의 가능성을 제시하였다.

[0005] 유기 반도체 재료의 개발을 위해서 많은 연구가 진행되어 왔지만, 아직까지 고분자계 반도체 재료의 개발은 저분자계 반도체 재료의 개발에 못 미치고 있다. 따라서, 유연하고, 제조 원가가 낮은 유기반도체를 이용한 광전소자의 개발을 위해서는 고분자계 반도체 재료의 개발이 시급하다. 일반적으로, 고분자의 전하이동도는 저분자에 비해 떨어진다고 알려져 있지만, 제조 공정이나 비용면에서 충분히 이를 극복할 수 있는 재료라고 할 수 있다.

[0006] 대한민국공개특허 제2011-0091711호에는 다이케토피롤로피롤에 S 함유 헤테로 방향족 고리가 직접 결합된 중합체를 유기 전계 효과 트랜지스터에서 유기반도체로서 사용하는 것에 관하여 개시되어 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본원의 일 구현예에 따른 보론-함유 유기반도체 화합물, 상기 보론-함유 유기반도체 화합물의 제조 방법, 및 상

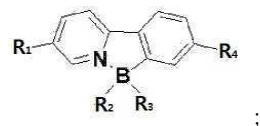
기 보론-함유 유기반도체 화합물을 포함하는 광전소자를 제공하고자 한다.

그러나, 본원이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 기술한 과제로 제한되지 않으며, 기술되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 당업자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

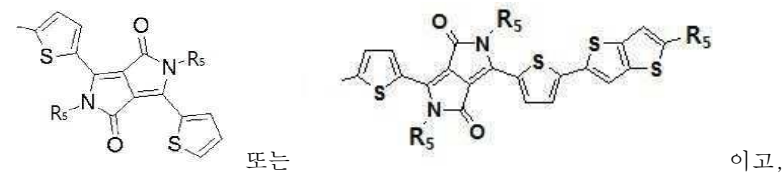
본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 보론-함유 유기반도체 화합물을 제공한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로,

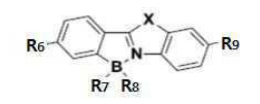


R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 알콕사이드기, C₂₋₂₀의 알킬닐기, 또는 치환될 수 있는 C₆₋₂₀의 아릴기이고,

R₅는 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 2로서 표시되는, 보론-함유 유기반도체 화합물을 제공한다:

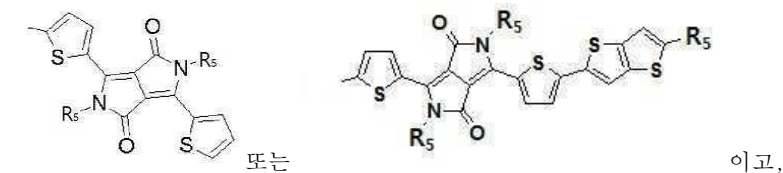
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X는 N, O, 또는 S이고,

R₆ 및 R₉는 각각 독립적으로,

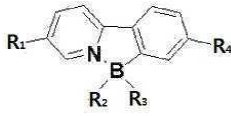


R₇ 및 R₈는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 알콕사이드기, C₂₋₂₀의 알킬닐기, 또는 치환될 수 있는 C₆₋₂₀의 아릴기이고,

R₅는 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

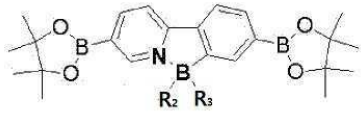
본원의 제 3 측면은, 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물과 하기 화학식 4 또는 하기 화학식 5로서 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1로서 표시되는 보론-함유 유기반도체 화합물을 제조하는 것을 포함하는, 보론-함유 유기반도체 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0027] [화학식 1]



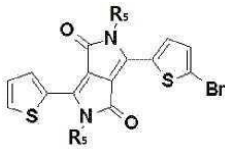
[0028] ;

[0029] [화학식 3]



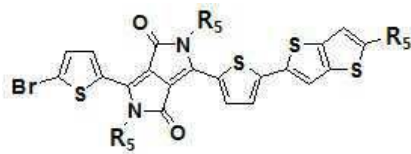
[0030] ;

[0031] [화학식 4]



[0032] ;

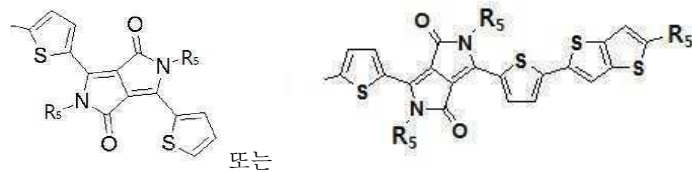
[0033] [화학식 5]



[0034] ;

[0035] 상기 화학식들에서,

[0036] R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로,



[0037] 또는 이고,

[0038] R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 알콕사이드기, C₂₋₂₀의 알킬닐기, 또는 치환될 수 있는 C₆₋₂₀의 아릴기이고,

[0039] R₅는 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

[0040] 본원의 제 4 측면은, 제 1 측면 또는 제 2 측면에 따른 보론-함유 유기반도체 화합물을 포함하는, 광전소자를 제공한다.

발명의 효과

[0041] 본원의 일 구현예에 따른 보론 기반 유기반도체 화합물은 낮은 호모레벨로 인한 높은 개방전압 값을 기대할 수 있고, 전자 밀도가 증가하여 우수한 전하이동도와 높은 산화저항력을 가질 수 있다. 또한 본원의 일 구현예에 따른 보론 기반 유기반도체 화합물은 높은 열적 안정성을 가지며, 넓은 파장의 광흡수로 인한 밴드갭 조절이 수월하다. 따라서 본원의 일 구현예에 따른 보론 기반 유기반도체 화합물을 사용함으로써 전하이동도 및 점멸비가 개선될 수 있고, 이러한 유기반도체 화합물을 적용한 광전소자를 사용할 경우, 우수한 효율 및 성능을 갖는 전자 장치를 제조할 수 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

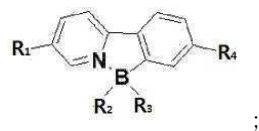
- [0042] 아래에서는 첨부한 도면을 참조하여 본원이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자가 용이하게 실시할 수 있도록 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나 본원은 여러 가지 상이한 형태로 구현될 수 있으며 여기에서 설명하는 실시예에 한정되지 않는다. 그리고 도면에서 본원을 명확하게 설명하기 위해서 설명과 관계없는 부분은 생략하였으며, 명세서 전체를 통하여 유사한 부분에 대해서는 유사한 도면 부호를 붙였다.
- [0043] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 다른 부분과 “연결”되어 있다고 할 때, 이는 “직접적으로 연결”되어 있는 경우뿐 아니라, 그 중간에 다른 소자를 사이에 두고 “전기적으로 연결”되어 있는 경우도 포함한다.
- [0044] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부재가 다른 부재 “상에” 위치하고 있다고 할 때, 이는 어떤 부재가 다른 부재에 접해 있는 경우뿐 아니라 두 부재 사이에 또 다른 부재가 존재하는 경우도 포함한다.
- [0045] 본원 명세서 전체에서, 어떤 부분이 어떤 구성 요소를 “포함”한다고 할 때, 이는 특별히 반대되는 기재가 없는 한 다른 구성 요소를 제외하는 것이 아니라 다른 구성 요소를 더 포함할 수 있는 것을 의미한다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “약”, “실질적으로” 등은 언급된 의미에 고유한 제조 및 물질 허용오차가 제시될 때 그 수치에서 또는 그 수치에 근접한 의미로 사용되고, 본원의 이해를 돕기 위해 정확하거나 절대적인 수치가 언급된 개시 내용을 비양심적인 침해자가 부당하게 이용하는 것을 방지하기 위해 사용된다. 본원 명세서 전체에서 사용되는 정도의 용어 “~(하는) 단계” 또는 “~의 단계”는 “~를 위한 단계”를 의미하지 않는다.
- [0046] 본원 명세서 전체에서, 마쿠시 형식의 표현에 포함된 “이들의 조합(들)”의 용어는 마쿠시 형식의 표현에 기재된 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상의 혼합 또는 조합을 의미하는 것으로서, 상기 구성 요소들로 이루어진 군에서 선택되는 하나 이상을 포함하는 것을 의미한다.
- [0047] 본원 명세서 전체에서, “A 및/또는 B”의 기재는 “A 또는 B, 또는 A 및 B”를 의미한다.
- [0048] 본원 명세서 전체에서, 용어 “할로젠” 또는 “할로”는, 주기율표의 17 족에 속하는 할로젠 원소가 작용기의 형태로 화합물에 포함되어 있는 것을 의미하는 것으로서, 염소, 브롬, 불소 또는 요오드일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0049] 본원 명세서 전체에서, 용어 “알킬기”는, 1 내지 20 개의 탄소 원자, 1 내지 15 개의 탄소 원자, 1 내지 10 개의 탄소 원자, 또는 1 내지 8 개의 탄소 원자를 갖는 직쇄 또는 분지형 알킬기를 나타낸다. 알킬기가 알킬기로 치환되는 경우, 이는 “분지된 알킬기”로도 상호교환하여 사용된다. 치환기의 예로는 할로(예를 들어, F, Cl, Br, I), 할로알킬(예를 들어, CCl_3 또는 CF_3), 알콕시, 알킬티오, 히드록시, 카르복시($-COOH$), 알킬옥시카르보닐($-C(O)R$), 알킬카르보닐옥시($-OCOR$), 아미노($-NH_2$), 카르바모일($-NHCOOR$ 또는 $-OCONHR$), 우레아($-NHCONHR$) 또는 티올($-SH$) 중 1 개 이상을 들 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 또한, 정의된 알킬기는 1 개 이상의 탄소 대 탄소 이중 결합 또는 1 개 이상의 탄소 대 탄소 삼중 결합을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 예를 들어, 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵실, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 노나데실, 에이코실, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0050] 본원 명세서 전체에서, 용어 “알킬닐기”는, 2 내지 20 개의 탄소 원자, 2 내지 10 개의 탄소 원자, 2 내지 8 개의 탄소 원자, 2 내지 6 개의 탄소 원자, 또는 2 내지 4 개의 탄소 원자 및 임의의 위치에 1 또는 2 개의 삼중 결합을 갖는 불포화 직쇄 또는 분지형 탄화수소 라디칼, 예를 들어, 에틸닐, 프로파르길 (2-프로판-1-일), 1-프로판-1-일, 1-메틸프로프-2-인-1-일, 2-부틴-1-일, 3-부틴-1-일, 1-펜틴-1-일, 3-펜틴-1-일, 4-펜틴-1-일, 1-메틸부트-2-인-1-일, 1-에틸프로프-2-인-1-일 등을 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0051] 본원 명세서 전체에서, 용어 “알콕사이드기”는, 상기 정의된 알킬기와 산소 원자가 결합된 형태로, C_{1-20} 알콕사이드기를 포함하는 것일 수 있으며, 예를 들어, 메톡사이드, 에톡사이드, 프로톡사이드, 부톡사이드, 펜톡사이드, 헥소사이드, 헵소사이드, 옥톡사이드, 노녹사이드, 데속사이드, 또는 이들의 가능한 모든 이성질체를 포함하는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.
- [0052] 본원 명세서 전체에서, 용어 “아릴”은, 예를 들어, 페닐, 치환 페닐 등과 같은 모노시클릭뿐 아니라, 예를 들어, 나프틸, 페난트렌 등과 같은 융합된 비시클릭과 같은 모노시클릭 또는 비시클릭 방향족 고리를 의미한다. 이에, 아릴기는 적어도 6 개의 원자를 갖는 적어도 1 개의 고리를 함유하며, 5 개 이하의 상기 고리는 22 개 이하의 원자를 함유하며, 인접하는 탄소 원자 또는 적합한 이형 원자들 사이에서 이중 결합이 교대(공명)한다. 아릴기는 할로젠, 알킬, 알콕시, 히드록시, 카르복시, 카르바모일, 알킬옥시카르보닐, 니트로, 트리플루오

로메틸, 아미노, 시클로알킬, 시아노, 알킬 S(0) m (m = 0, 1, 2) 또는 티올을 포함하나, 이에 제한되지 않는 기 중 1 개 이상의 기로 임의로 치환될 수 있다. 예를 들어, 본원 명세서 전체에서 치환 또는 비치환된 C₆₋₅₀ 아릴기는, 벤젠 고리, 톨루엔 고리, 나프탈렌고리, 안트라센 고리, 페난트렌 고리, 펜타렌 고리, 인덴 고리, 비페닐렌 고리, 페날렌 고리, 아즈렌 고리, 헵타렌 고리, 아세나프틸렌 고리, 플루오렌 고리, 테트라센 고리, 트리페닐렌 고리, 피렌 고리, 크리센 고리, 에틸-크리센 고리, 피센 고리, 페틸렌 고리, 펜타펜 고리, 펜타센 고리, 테트라페닐렌 고리, 헥사펜 고리, 헥사센고리, 루비센 고리, 코로넨 고리, 트리나프틸렌 고리, 헵타펜 고리, 헵타센 고리, 피란트렌 고리, 오바렌 고리, 플로란센 고리, 벤조플로란센 고리, 9-안트릴기, 2-안트릴기, 9-페난트릴기, 2-페난트릴기, 1-피렌일기, 크라이센일기, 나프타센일기, 코로닐기, 및 이들의 유도체로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

이하, 첨부된 도면을 참조하여 본원의 구현에 및 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이러한 구현에 및 실시예와 도면에 제한되지 않을 수 있다.

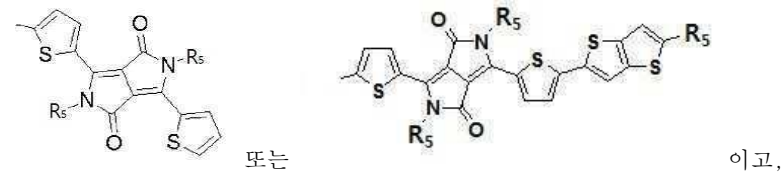
본원의 제 1 측면은, 하기 화학식 1로서 표시되는, 보론-함유 유기반도체 화합물을 제공한다:

[화학식 1]



상기 화학식 1에서,

R₁ 및 R₄는 각각 독립적으로,

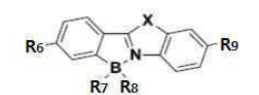


R₂ 및 R₃는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 알콕사이드기, C₂₋₂₀의 알킬닐기, 또는 치환될 수 있는 C₆₋₂₀의 아릴기이고,

R₅는 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

본원의 제 2 측면은, 하기 화학식 2로서 표시되는, 보론-함유 유기반도체 화합물을 제공한다:

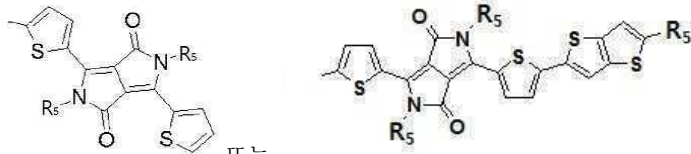
[화학식 2]



상기 화학식 2에서,

X는 N, O, 또는 S이고,

R₆ 및 R₉는 각각 독립적으로,



[0071]

또는

이고,

[0072]

R_7 및 R_8 은 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 C_{1-20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환될 수 있는 C_{1-20} 의 알콕사이드기, C_{2-20} 의 알킬닐기, 또는 치환될 수 있는 C_{6-20} 의 아릴기이고,

[0073]

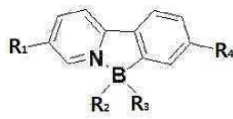
R_5 는 치환될 수 있는 C_{1-20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

[0075]

본원의 제 3 측면은, 하기 화학식 3으로서 표시되는 화합물과 하기 화학식 4 또는 하기 화학식 5로서 표시되는 화합물을 반응시켜 하기 화학식 1로서 표시되는 보론-함유 유기반도체 화합물을 제조하는 것을 포함하는, 보론-함유 유기반도체 화합물의 제조 방법을 제공한다:

[0076]

[화학식 1]

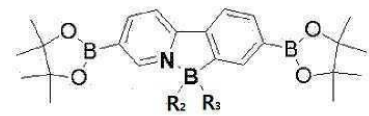


[0077]

;

[0078]

[화학식 3]

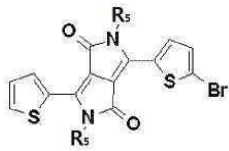


[0079]

;

[0080]

[화학식 4]

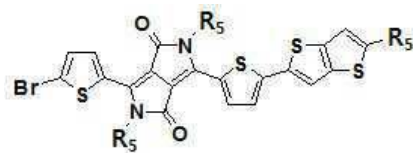


[0081]

;

[0082]

[화학식 5]



[0083]

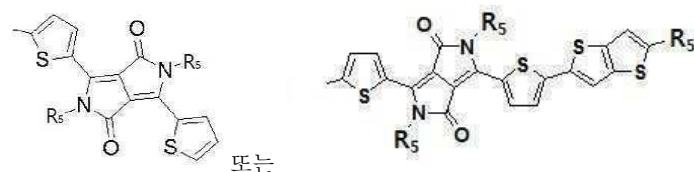
;

[0084]

상기 화학식들에서,

[0085]

R_1 및 R_4 는 각각 독립적으로,



[0086]

또는

이고,

[0087]

R_2 및 R_3 는 각각 독립적으로, 할로젠, 치환될 수 있는 C_{1-20} 의 선형 또는 분지형의 알킬기, 치환될 수 있는 C_{1-20} 의

알콕사이드기, C₂₋₂₀의 알킬닐기, 또는 치환될 수 있는 C₆₋₂₀의 아릴기이고,

R₅는 치환될 수 있는 C₁₋₂₀의 선형 또는 분지형의 알킬기임.

본원의 일 구현예에 있어서, 상기 보론-함유 유기반도체 화합물은 스즈키 크로스 커플링 반응(suzuki cross-coupling)에 의하여 제조되는 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다.

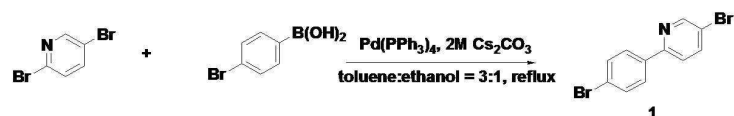
본원의 일 구현예에 있어서, 상기 화학식 5의 화합물은 상기 화학식 3의 화합물에 전자 받개(acceptor) 역할을 하는 디케토피롤로피롤(diketopyrrolopyrrole, DPP) 유도체와 티에노티오펜(thienothiophene) 그룹을 도입하여 합성된 것일 수 있으나, 이에 제한되지 않을 수 있다. 상기 티에노티오펜 그룹은 상기 보론-함유 유기반도체 화합물의 밴드갭 제어와 용해도를 위하여 합성되는 것일 수 있다.

본원의 제 4 측면은, 제 1 측면 또는 제 2 측면에 따른 보론-함유 유기반도체 화합물을 포함하는, 광전소자를 제공한다. 본원의 제 4 측면에 따른 광전소자에 대하여, 본원의 제 1 측면 또는 제 2 측면과 중복되는 부분들에 대해서는 상세한 설명을 생략하였으나, 본원의 제 1 측면 또는 제 2 측면에 대해 설명한 내용은 제 3 측면에서 그 설명이 생략되었더라도 동일하게 적용될 수 있다.

이하, 본원의 실시예를 상세히 설명한다. 그러나, 본원이 이에 제한되지 않을 수 있다.

[실시예]

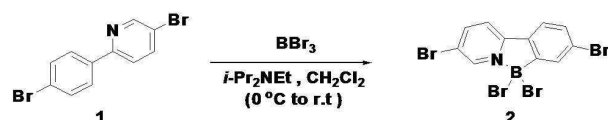
제조예 1: 화합물 1의 제조



제조예 1의 화합물 1은 Murakami, M. J. Org. Chem. 2010, 75, 8709-8712을 참고하여 합성하였다. 건조된 반응 플라스크에 2,5-디브로모피리딘(2,5-dibromopyridine)(14.2 g, 60.0 mmol) 및 4-브로모페닐보로닉산(4-bromophenylboronic acid)(10 g, 50.0 mmol)을 톨루엔 : 에탄올(3 : 1) 혼합 용매에 용해시킨 후 Pd(PPh₃)₄(2 mol%)와 Cs₂CO₃(2 M, 수용액)을 첨가시켰다. 상기 반응 용액을 120℃에서 24 시간 동안 환류시키고 상온으로 냉각시켰다. 상기 반응 용액에 메탄올을 가하면 침전이 생성되고, 상기 생성된 침전물을 여과한 후, 컬럼 크로마토그래피(column chromatography)(ethyl acetate : *n*-Hex = 1 : 10)를 이용하여 화합물 1인 5-브로모-2-(4-브로모페닐)피리딘[5-bromo-2-(4-bromophenyl)pyridine]을 10.5 g(67% 수율) 수득하였다.

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 8.72 (d, *J*=2.4 Hz, 1H), 7.89-7.82 (m, 3H), 7.61-7.51 (m, 3H)

제조예 2: 화합물 2의 제조

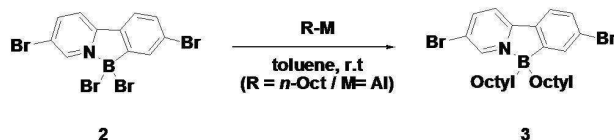


제조예 2의 화합물 2는 Murakami, M. J. Org. Chem. 2010, 75, 8709-8712을 참고하여 합성하였다. 건조된 반응 플라스크에 본 제조예 1에서 제조된 화합물 1(5 g, 15.9 mmol)을 디클로로메탄 용매에 용해하였고, *i*-Pr₂NEt와 BBr₃을 0℃ 온도에서 천천히 적가시켰다. 상기 반응 용액을 0℃에서 30 분 동안 교반한 후에 실온에서 12 시간 동안 반응시켰다. 상기 반응 중에 생성물이 고체로 생성되는 것을 확인할 수 있었으며, 용해도가 낮기 때문에 반응 종결을 위해 헥산 용매를 사용하여 세척하면서 고체를 여과하여 밝은 황색 고체의 화합물 2를 약 5.8

g 수득하였다.

[0105] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.00 (d, $J=2.1$ Hz, 1H) 8.26 (dd, $J= 8.7, 2.1$ Hz, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.79 (dd, $J= 8.8, 0.9$ Hz, 1H), 7.61-7.54 (m, 2H)

[0107] 제조예 3: 화합물 3의 제조

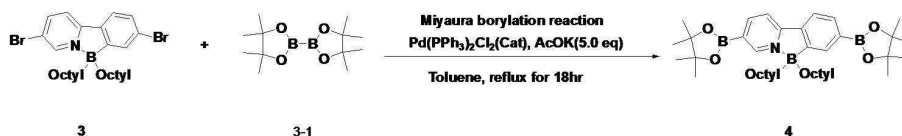


[0108]

[0109] 본 제조예 3의 화합물 3은 Murakami, M. J. Org. Chem. 2010, 75, 8709-8712을 참고하여 합성하였다. 충분히 건조된 반응 플라스크에 본 제조예 2에서 제조된 화합물 2 (2.45 g, 7.83 mmol)를 톨루엔 : 디클로로메탄(3 : 1) 혼합 용매에 용해시킨 후, $n\text{-Oct}_3\text{Al}$ (25 wt%)을 실온 온도에서 천천히 첨가하였다. 상기 반응 용액을 실온에서 6 시간 이상 실온에서 반응시켰고, 상기 반응 용액에 물을 첨가한 후 용매 층을 분리하였다. 상기 분리한 용매 층을 농축하여 컬럼 크로마토그래피(ethyl acetate : $n\text{-Hex}$ = 1 : 10)을 이용하여 화합물 3을 1.48 g(34% 이상의 수율) 수득하였다.

[0110] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.44 (d, $J=2.1$ Hz, 1H) 8.05 (dd, $J= 8.7, 2.1$ Hz, 1H), 7.78 (d, $J=8.7$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J=1.5$ Hz, 1H), 7.64 (d, $J= 8.1$ Hz, 1H), 7.40 (dd, $J=8.1, 1.8$ Hz, 1H), 1.25-0.47 (m, 34H)

[0112] 제조예 4: 화합물 4의 제조

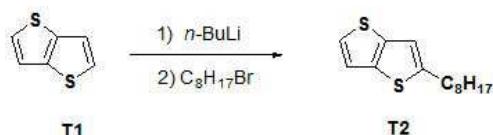


[0113]

[0114] 상기 제조예 3에서 제조된 화합물 3(100 mg, 0.18 mmol) 및 화합물 3-1인 비스(피나콜라토)디보레인[bis(pinacolato)diborane](101 mg, 0.4 mmol)을 톨루엔(3 mL)에 녹인 용액에 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ (2 mol%)와 AcOK을 첨가시켰다. 상기 반응 용액을 30 분간 N_2 로 처리한 후 110°C 에서 18 시간 동안 환류시켰다. 상기 반응이 완료된 용액에 MeOH을 첨가시켜 생긴 침전물을 여과한 후, 컬럼 크로마토그래피(ethyl acetate : $n\text{-Hex}$ = 1 : 3)를 이용하여 화합물 4를 24 mg(21% 수율) 수득하였다.

[0115] ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.67 (s, 1H), 8.28 (dd, $J= 8.1, 0.9$ Hz, 1H) 8.09 (s, 1H), 7.94 (d, $J= 8.1$ Hz, 1H), 7.84 (d, $J= 7.8$ Hz, 1H), 7.74 (d, $J= 7.8$ Hz, 1H), 1.38-1.39 (m, 24H), 1.26-0.55 (m, 34H)

[0117] 제조예 5: 화합물 T2의 제조



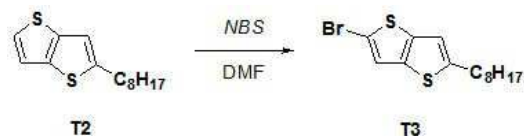
[0118]

[0119] 본 제조예 5의 화합물 T2는 J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 3686-3694을 참고하여 합성하였다. 건조된 반응 플라스크에 티에노티오펜(thieno[3,2-b]thiophene)(1 g, 7.13 mmol)을 THF(tetrahydrofuran)(20 mL)에 용해시킨 용액에 $n\text{-BuLi}$ (1.6 M in hexan, 4 mL, 6.42 mmol)을 -78°C , 아르곤 충전 조건하에서 천천히 첨가하였고, 상기 반응 용액을 1 시간 정도 교반시킨 후 같은 온도에서 1-브로모옥탄(1-bromooctane)(1.2 mL, 7.13 mmol)을 천천히 첨가하였다. 상기 반응 용액을 -78°C 에서 30 분 정도 교반시킨 후 실온으로 온도를 올려 12 시간 동안 교반

시켰고, 상기 반응 용액에 얼음을 붓고 다이클로로메탄으로 추출한 다음, Na_2SO_4 로 물을 제거하였다. 상기 반응 용액을 농축하여 실리카겔 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(헥산)로 화합물 T2(2-octyl-thieno[3,2-b]thiophene)를 610 mg 수득하였다(64% 수율).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.30 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 7.22 (d, J = 5.1 Hz, 1H), 6.99 (s, 1H), 2.92 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 2.92 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 1.77 (t, J = 7.8, 7.5 Hz, 2H), 1.52-1.35 (m, 10H), 0.97 (t, J = 6.6 Hz, 3H)

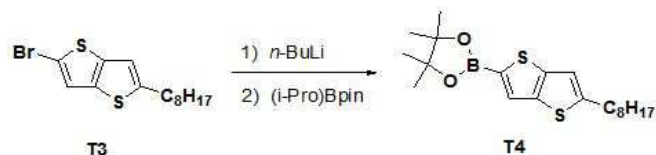
제조예 6: 화합물 T3의 제조



본 제조예 6의 화합물 T3은 J. Mater. Chem. C, 2013, 1, 3686-3694 을 참고하여 합성하였다. 상기 제조된 화합물 T2(1.38 g, 5.47 mmol)에 NBS(N-bromosuccinimide)(0.97 g, 5.47 mmol)를 0℃에서 천천히 적가하였고, 천천히 실온으로 올린 후 2 시간 동안 교반시킨 다음, 상기 반응 용액에 얼음을 붓고 다이클로로메탄으로 추출한 후, Na_2SO_4 로 물을 제거하였다. 상기 반응 용액을 농축하여 실리카겔 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(헥산)로 화합물 T3(2-Bromo-5-octyl-thieno[3,2-b]thiophene)을 1.5 g 수득하였다(83% 수율).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.17 (s, 1H), 6.85 (s, 1H), 2.85 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.72-1.65 (m, 2H), 1.44-1.29 (m, 10H), 0.89 (t, J = 6.6 Hz, 3H)

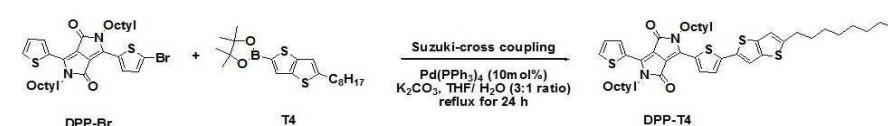
제조예 7: 화합물 T4의 제조



건조된 반응 플라스크에 상기 제조된 화합물 T3(190 mg, 0.57 mmol)를 THF(3 mL)에 용해시킨 용액에 *n*-BuLi(1.6 M in 헥산, 0.4 mL, 0.63 mmol)을 -78℃, 아르곤 충전 조건하에서 천천히 적가하였고, 상기 반응 용액을 1 시간 정도 교반한 후 동일한 온도에서 (*i*-PrO)Bpin(0.2 mL, 0.86 mmol)을 천천히 적가하였다. 상기 반응 용액을 -78℃에서 30 분 정도 교반시킨 후 실온으로 온도를 올려 12 시간 동안 교반시킨 다음, 상기 반응 용액에 얼음을 붓고 다이클로로메탄으로 추출한 다음, Na_2SO_4 로 물을 제거하였다. 상기 반응 용액을 농축하여 실리카겔 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(EtOAc : *n*-Hexane=1:5)로 화합물을 T4를 160 mg 수득하였다(74% 수율).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 7.68 (s, 1H), 6.97 (s, 1H), 2.87 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 1.76-1.66 (m, 2H), 1.43-1.24 (m, 24H), 0.89 (t, J = 5.4 Hz, 3H)

제조예 8: 화합물 DPP-T4의 제조

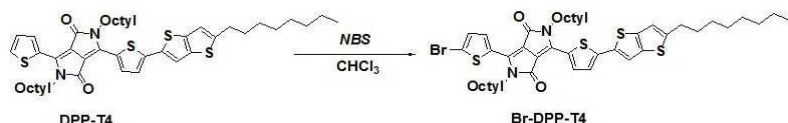


화합물 DPP-Br(478 mg, 0.79 mmol)과 상기 제조된 화합물 T4(305 mg, 0.79 mmol)를 THF(3 mL) : 물(1 mL) 혼합

용매에 용해시킨 후, 상기 용액에 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mol%)와 K_2CO_3 (1.86 g, 13.5 mL)을 첨가시켰다. 상기 반응 용액을 30 분간 N_2 로 처리한 후, 80℃ 내지 85℃에서 24 시간 동안 환류시켰다. 상기 반응이 완료된 용액에 MeOH를 첨가시켜 생성된 침전물을 여과한 후, 실리카겔 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(dichloromethane : *n*-Hex = 1 : 1)를 이용하여 화합물 DPP-T4(2,5-dioctyl-3-(5-(2-octylthieno[3,2-b]thiophen-5-yl)-thiophen-2-yl)-6-(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione)를 160 mg 수득하였다(21% 수율).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.95 (d, J = 3.9 Hz, 1H), 8.92 (dd, J = 1.2, 3.9 Hz, 1H), 7.63 (dd, J = 0.9, 5.0 Hz, 1H), 7.43 (s, 1H), 7.31 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.29-7.26 (m, 2H), 6.93 (s, 1H), 4.05 (t, J = 5.7 Hz, 4H), 2.88 (t, J = 7.2 Hz, 2H), 1.79-1.70 (m, 6H), 1.46-1.21 (m, 36H), 0.91-0.85 (m, 9H)

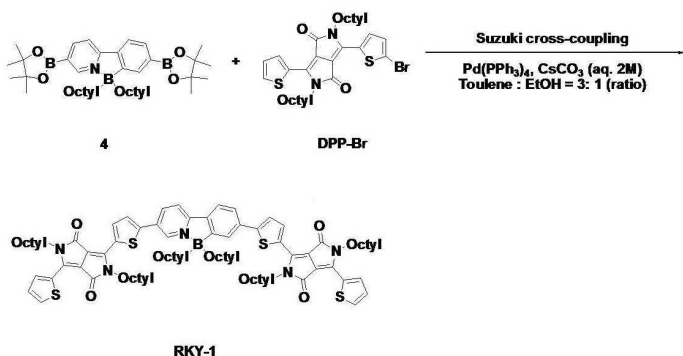
제조예 9: 화합물 Br-DPP-T4의 제조



클로로포름(10 mL)에 상기 제조된 화합물 DPP-T4(590 mg, 0.1 mmol)을 용해시킨 용매에 NBS(135 mg, 0.67 mmol)을 0℃에서 천천히 적가하였고, 천천히 실온으로 올린 후 6 시간 동안 교반시킨 후, 상기 반응 용액에 얼음물을 붓고 다이클로로메탄으로 추출한 다음, Na_2SO_4 로 물을 제거하였다. 상기 반응 용액을 농축하여 실리카겔 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(dichloromethane : *n*-Hex = 2 : 1)을 이용하여 화합물 Br-DPP-T4를 520 mg 수득하였다(80% 수율).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 8.96 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 8.64 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.42 (s, 1H), 7.29 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 7.21 (d, J = 4.2 Hz, 1H), 6.92 (s, 1H), 4.08-3.96 (m, 4H), 2.87 (t, J = 7.5 Hz, 2H), 1.74-1.66 (m, 6H), 1.46-1.24 (m, 30H), 0.89-0.84 (m, 9H)

실시예 1: 화합물 RKY-1의 제조



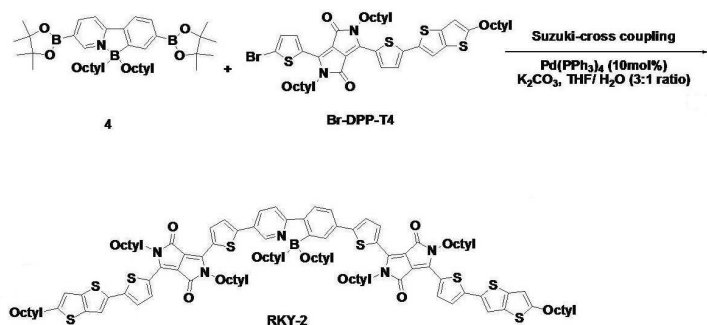
상기 제조된 화합물 4(20 mg, 0.02 mmol) 및 화합물 DPP-Br(3-(5-bromothiophen-2-yl)-2,5-dioctyl-6-(thiophen-2-yl)pyrrolo[3,4-c]pyrrole-1,4(2H,5H)-dione)(305 mg, 0.5 mmol)(24 mg, 0.04 mmol)을 톨루엔(3 mL) : 에탄올(1 mL) 혼합 용매에 용해시킨 후에 상기 용액에 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10 mol%)와 Cs_2CO_3 수용액(0.5 mL)을 첨가시켰다. 상기 반응 용액을 30 분간 N_2 로 처리한 후 110℃에서 18 시간 동안 환류시켰다. 상기 반응이 완료된 용액에 MeOH를 첨가시켜 생성된 침전물을 여과한 후, 컬럼크로마토그래피(dichloromethane : *n*-Hex = 1 : 1)를 이용하여 화합물 RKY-1을 94 mg 수득하였다(33% 수율).

^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 9.02 (d, J = 3.9 Hz, 2H), 8.99 (dd, J = 3.9, 1.2 Hz, 2H), 8.94-8.91 (m, 2H),

8.64 (d, J = 1.8 Hz, 2H), 8.21-8.18 (m, 2H), 8.00-7.86 (m, 4H), 7.69-7.59 (m, 2H), 7.32-7.29 (m, 2H), 4.18-4.06 (m, 8H), 1.84-1.71 (m, 8H), 1.40-1.06 (m, 54H), 0.87-0.55 (m, 32H)

[0147]

실시예 2: 화합물 RKY-2의 제조



[0148]

[0149]

상기 제조된 화합물 4(20 mg, 0.03 mmol)와 화합물 Br-DPP-T4(50 mg, 0.06 mmol)을 THF(tetrahydrofuran)(0.3 mL) : 물 (0.1 mL) 혼합 용매에 용해시킨 후, 상기 용액에 Pd(PPh₃)₄(10 mol%)와 포타슘카보네이트(K₂CO₃)(70 mg)를 첨가시켰다. 상기 반응 용액을 30 분간 N₂로 처리한 후 75℃ 내지 80℃에서 24 시간 동안 환류시켰다. 상기 반응이 완료된 용액에 MeOH을 첨가시켜 생성된 침전물을 여과한 후, 실리카겔 플래쉬 컬럼 크로마토그래피(dichloromethane : *n*-Hex = 1 : 1)를 이용하여 화합물 RKY-2를 25 mg 수득하였다(43% 수율).

[0150]

¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ 9.00-8.91 (m, 4H), 8.52 (s, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.79 (d, J = 8.4 Hz, 1H), 7.56-7.39 (m, 4H), 7.29 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 7.18-7.12 (m, 3H), 6.85 (s, 1H), 6.79 (s, 1H), 4.05-3.91 (m, 8H), 2.85-2.74 (m, 4H), 1.76-1.62 (m, 12H), 1.46-1.14 (m, 77H), 0.90-0.87 (m, 30H), 0.70-0.67 (m, 2H)

[0152]

전술한 본원의 설명은 예시를 위한 것이며, 본원이 속하는 기술분야의 통상의 지식을 가진 자는 본원의 기술적 사상이나 필수적인 특징을 변경하지 않고서 다른 구체적인 형태로 쉽게 변형이 가능하다는 것을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 이상에서 기술한 실시예들은 모든 면에서 예시적인 것이며 한정적이 아닌 것으로 이해해야만 한다. 예를 들어, 단일형으로 설명되어 있는 각 구성 요소는 분산되어 실시될 수도 있으며, 마찬가지로 분산된 것으로 설명되어 있는 구성 요소들도 결합된 형태로 실시될 수 있다.

[0153]

본원의 범위는 상기 상세한 설명보다는 후술하는 특허청구범위에 의하여 나타내어지며, 특허청구범위의 의미 및 범위 그리고 그 균등 개념으로부터 도출되는 모든 변경 또는 변형된 형태가 본원의 범위에 포함되는 것으로 해석되어야 한다.