	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2012-0022879 (43) 공개일자 2012년03월12일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07D 487/04 (2006.01) C07D 417/14 (2006.01) C09K 11/06 (2006.01) H01L 51/00 (2006.01)		(71) 출원인 바스프 에스이 독일 데-67056 루트빅샤펜
(21) 출원번호 10-2011-7026446	(22) 출원일자(국제) 2010년03월30일	(72) 발명자 하요즈, 파스칼 스위스 체하-4114 호프스테텐 에팅게르스트라쎄 55
(85) 번역문제출일자 2011년11월07일	(86) 국제출원번호 PCT/EP2010/054152	아에비슈에르, 올리비에르 프레데릭 스위스 체하-3186 뒤딩겐 하슬리베크 21 (뒷면에 계속)
(87) 국제공개번호 WO 2010/115767 국제공개일자 2010년10월14일	(30) 우선권주장 09157579.5 2009년04월08일 유럽특허청(EPO)(EP) 09168454.8 2009년08월24일 유럽특허청(EPO)(EP)	(74) 대리인 위혜숙, 양영준

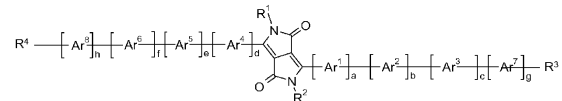
전체 청구항 수 : 총 15 항

(54) 발명의 명칭 피롤로피롤 유도체, 그의 제조법 및 반도체로서의 용도

### (57) 요약

본 발명은 하기 화학식 I의 화합물, 및 다이오드, 유기 전계 효과 트랜지스터 및/또는 태양 전지와 같은 유기 장치에서의 유기 반도체로서의 그의 용도에 관한 것이다.

<화학식 I>



상기 식에서, 치환기는 제1항에 정의된 바와 같다. 화학식 I의 화합물은 유기 용매 중에서 탁월한 용해도를 갖는다. 상기 화합물이 반도체 장치 또는 유기 광전압 (PV) 장치 (태양 전지)에 사용되는 경우, 에너지 전환의 높은 효율, 탁월한 전계-효과 이동성, 우수한 온/오프 전류비 및/또는 탁월한 안정성을 관측할 수 있다.

(72) 발명자

**뒤크젤리, 마티아스**

스위스 체하-4441 튀르넨 레브가쎄 11베

**튀르비에, 마티오 주에. 에흐.**

프랑스 에프-68170 리하임 튀 뒤 페티 랑도 15

**폰로도나 투론, 마르타**

스페인 이-17300 블라네스 라 셀바 3

**체보타레바, 나탈리아**

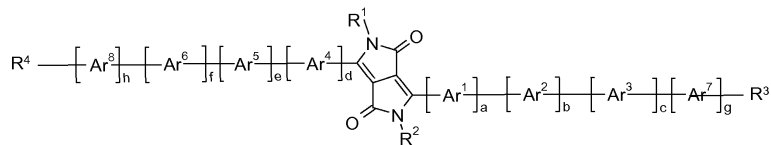
프랑스 에프-68220 아젠탈 르 바 튀 뒤 제렝 33

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

하기 화학식 I의 화합물.


<화학식 I>



상기 식에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소,  $C_1$ - $C_{100}$ 알킬 기,  $-COOR^{103}$ , 1개 이상의 할로젠 원자, 히드록실 기, 니트로 기,  $-CN$  또는  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴 기에 의해 치환되고/거나  $-O-$ ,  $-COO-$ ,  $-OCO-$  또는  $-S-$ 가 개재된  $C_1$ - $C_{100}$ 알킬 기;  $C_1$ - $C_8$ 알킬 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는  $C_7$ - $C_{100}$ 아릴알킬 기, 카르바모일 기,  $C_5$ - $C_{12}$ 시클로알킬;  $C_1$ - $C_8$ 알킬,  $C_1$ - $C_8$ 티오알콕시 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴 기, 특히 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸, 또는 펜타플루오로페닐로부터 선택되고,

$R^{103}$ 은 H;  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴;  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알콕시에 의해 치환된  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴;  $C_1$ - $C_{50}$ 알킬; 또는  $-O-$ 가 개재된  $C_1$ - $C_{50}$ 알킬, 특히  $C_4$ - $C_{25}$ 알킬이고;

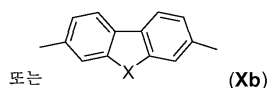
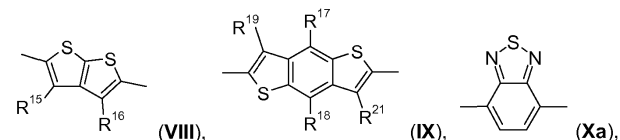
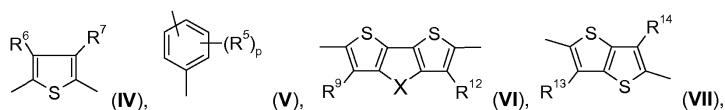
a는 1, 2 또는 3이고, d는 0, 1, 2 또는 3이며, 단 d가 0인 경우에, e는 0이 아니고,

$Ar^1$  및  $Ar^4$ 는 서로 독립적으로 화학식  (III)의 2가 기 (여기서  $X^3$  및  $X^4$  중 하나는 N이고 다른 하나는  $CR^{100}$ 임)이거나, 또는 1개 이상의 기에 의해 임의로 치환될 수 있는 1개 이상의 티아졸 고리를 포함하는 환상 (방향족) 헤테로시클릭 고리계이고,

$R^{100}$ 은 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬,  $C_1$ - $C_{18}$ 알콕시,  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴,  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬 또는 헤테로아릴이고,

b, c, e, f, g 및 h는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3을 나타내고,

$Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$  및  $Ar^8$ 은  $Ar^1$ 의 의미를 갖거나, 또는 서로 독립적으로 화학식



중 하나의 기이고, 여기서

X는  $>SiR^{60}R^{61}$ ,  $>NR^{62}$ ,  $>CR^{10}R^{11}$ ,  $-S-$  또는  $-O-$ 이고,

p는 0, 1 또는 2를 나타내고,

$R^5$ 는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기,  $C_1$ - $C_{25}$ 알콕시이거나, 또는 2개의 이웃자리 기  $R^5$ 가 함께 7개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고, 화학식 V의 기에 존재하는 2개의 기  $R^5$ 는 서로 상이할 수 있고,

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^9$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$  및  $R^{21}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬,  $C_1$ - $C_{25}$ 알콕시,  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴,  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬 또는 헤테로아릴이거나 또는  $R^6$  및  $R^7$ 은 함께, 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 둘 다 결합될 수 있고 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고,

$R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬,  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬,  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴, 헤테로아릴이거나, 또는  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 함께 옥소를 나타내거나, 또는 비치환되거나

a) 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기,

b)  $C_1$ - $C_{18}$ 알콕시 또는  $C_2$ - $C_{18}$ 알킬렌디옥시 (이들 둘 다에서 산소에 인접하지 않는 탄소 원자는 산소에 의해 대체될 수 있음), 또는

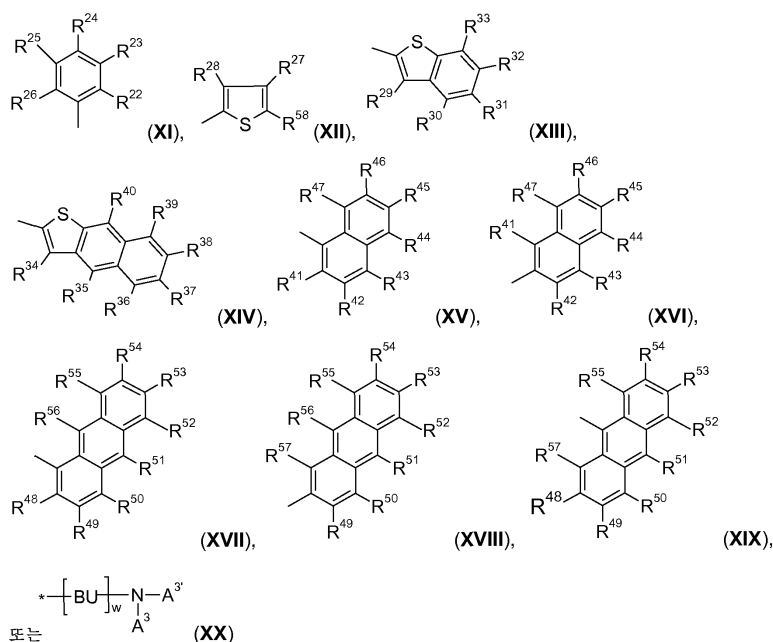
c)  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴,  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬, 헤테로아릴,  $C_3$ - $C_{12}$ 시클로알킬 또는  $C_4$ - $C_{12}$ 시클로알킬-알킬

에 의해 치환된 5 또는 6원 고리를 형성하고,

$R^{60}$  및  $R^{61}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬, 페닐, 특히  $C_1$ - $C_{12}$ 알킬이고,

$R^{62}$ 는 수소,  $C_7$ - $C_{25}$ 아릴알킬,  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴;  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬,  $C_1$ - $C_{25}$ 퍼플루오로알킬 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알콕시에 의해 치환된  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴;  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬;  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬, -O- 또는 -S-가 개재된  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬; 또는  $-COOR^{103}$ ; 특히  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬이고;

$R^3$  및  $R^4$ 는 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 알케닐옥시, 할로젠, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족, 시클로지방족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤테로방향족-지방족 기, 또는 화학식

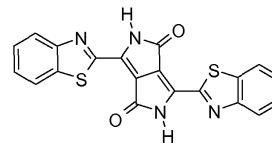


중 하나의 기이고, 여기서

w는 0 또는 1이고, BU는 가교 단위이고,  $A^3$  및  $A^{3'}$ 은 서로 독립적으로 임의로 치환될 수 있는  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴 기 또는

C<sub>2</sub>-C<sub>26</sub>헤테로아릴 기이고,

R<sup>22</sup> 내지 R<sup>58</sup>은 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 알케닐옥시, 할로젠, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족, 시클로지방족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족, 헤테로방향족-지방족 기를 나타내거나, 또는 R<sup>27</sup> 및 R<sup>28</sup>, 또는 R<sup>27</sup> 및 R<sup>58</sup>은 함께, 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 둘 다 결합될 수 있고 25개 이하의 탄소




원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고, 단 하기 화합물 은 배제된다.

## 청구항 2

제1항에 있어서,

a 및 d가 1을 나타내고,

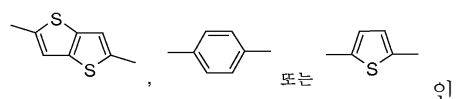
Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>4</sup>가 화학식  (III) 의 2가 기이고, 여기서 X<sup>3</sup> 및 X<sup>4</sup> 중 하나가 N이고 다른 하나가 CR<sup>100</sup>이고,

R<sup>100</sup>이 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬이거나; 또는

Ar<sup>1</sup>이 화학식 II의 2가 기이고, Ar<sup>4</sup>가 화학식 II의 다른 2가 기이거나; 또는

a 및 e가 1을 나타내고, d가 0이고,

Ar<sup>1</sup>이 화학식 II의 2가 기이고, Ar<sup>5</sup>가 화학식 II의 다른 2가 기,




화학식 I의 화합물.

## 청구항 3

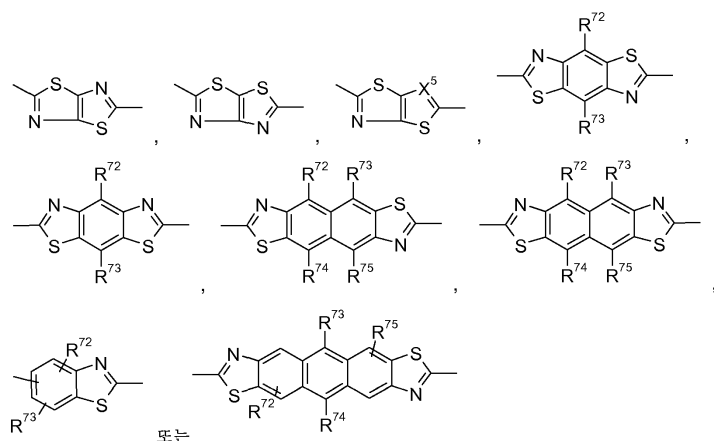
제1항에 있어서,

a 및 d가 1을 나타내고,

Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>4</sup>가 서로 독립적으로 화학식  (III) 의 2가 기이고, 여기서 X<sup>3</sup> 및 X<sup>4</sup> 중 하나가 N이고 다른 하나가 CR<sup>100</sup>이고,

R<sup>100</sup>이 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬이거나; 또는

Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>4</sup>가 서로 독립적으로 화학식



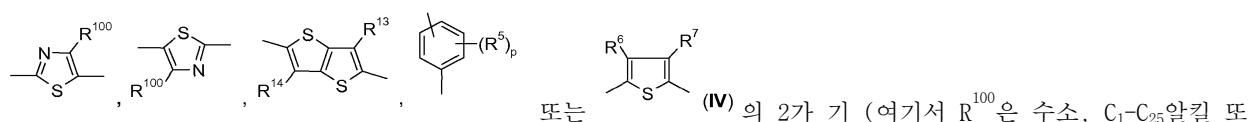
의 2가 기이고, 여기서 R<sup>72</sup>, R<sup>73</sup>, R<sup>74</sup> 및 R<sup>75</sup>는 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 알케닐옥시, 할로젠, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족, 시클로지방족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤테로방향족-지방족 기를 나타내고, X<sup>5</sup>는 N 또는 CR<sup>100</sup>이고, R<sup>100</sup>이 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬인

화학식 I의 화합물.

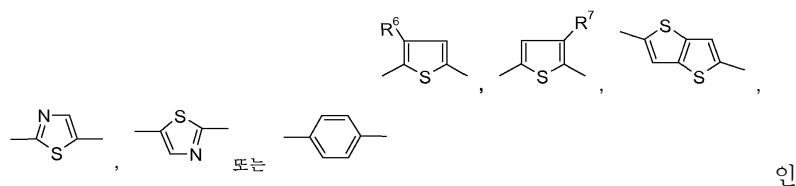
#### 청구항 4

제1항에 있어서,

Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup> 및 Ar<sup>8</sup>이 서로 독립적으로 화학식



는 C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬이고; R<sup>5</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬이고; R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬이고; p는 0, 1 또는 2임), 예컨대

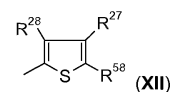


화학식 I의 화합물.

#### 청구항 5

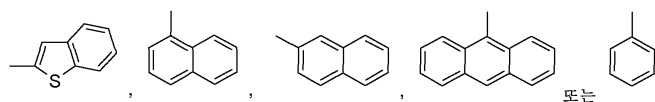
제1항에 있어서,

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>가 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 화학식

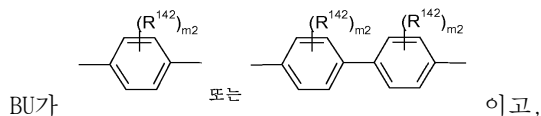
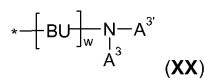


특히



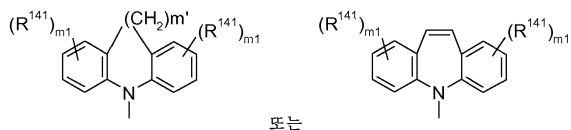
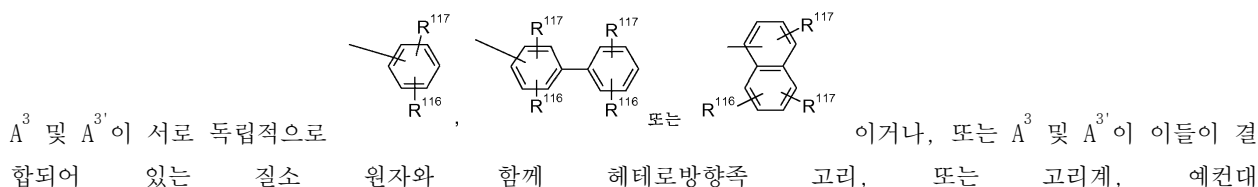


의 기이고,  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 이 서로 독립적으로 수소,  $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$  또는  $C_1-C_{25}$ 알킬 기이고,  $R^{58}$ 이 수소를 제외한  $R^{27}$ 의 의미를 가지며,  $R^{203}$  및  $R^{204}$ 가 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1-C_4$ 알킬을 나타내고,  $Ar$ 이  $C_1-C_8$ 알킬 및/또는  $C_1-C_8$ 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸을 나타내고,  $u$ 가 0, 1, 2, 3 또는 4를 나타내고,



$R^{142}$ 가  $C_1-C_{18}$ 알킬, 0가 개재된  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_1-C_{18}$ 알콕시이고,

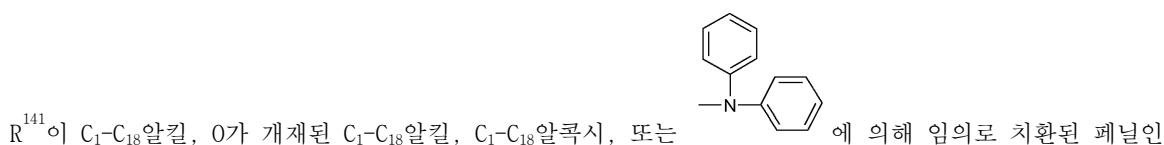
$m_2$ 가 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고 0 또는 1이고,



을 형성하고;  $m'$ 이 0 또는 1이고,

$R^{116}$  및  $R^{117'}$ 이 서로 독립적으로 H,  $C_1-C_{18}$ 알킬, 0가 개재된  $C_1-C_{18}$ 알킬이고,

$m_1$ 이 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고 0 또는 1이고,

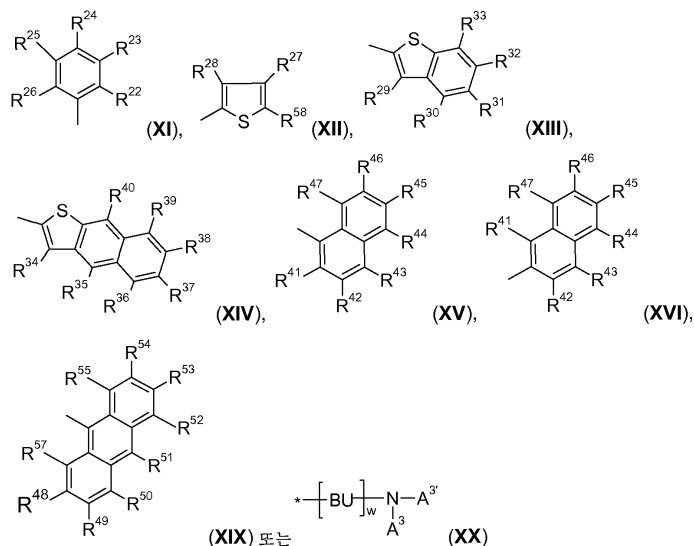


화학식 I의 화합물.

## 청구항 6

제1항에 있어서,  $R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로  $C_1-C_{100}$ 알킬,  $C_1-C_8$ 알킬 및/또는  $C_1-C_8$ 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는  $C_5-C_{12}$ 시클로알킬,  $C_1-C_8$ 알킬 및/또는  $C_1-C_8$ 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸, 또는  $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 을 나타내고, 여기서  $R^{203}$  및  $R^{204}$ 가 수소 또는  $C_1-C_4$ 알킬을 나타내고,  $Ar$ 이  $C_1-C_8$ 알킬 및/또는  $C_1-C_8$ 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸을 나타내고,  $u$ 가 0, 1, 2 또는 3을 나타내고;

$R^3$  및  $R^4$ 가 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 특히 F 또는 Cl,  $C_1-C_{25}$ 알킬,  $C_1-C_{25}$ 알콕시 또는 화학식



중 하나의 기이고, 여기서

$R^{22}$  내지  $R^{26}$  및  $R^{29}$  내지  $R^{58}$ 은 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타내고, w, BU,  $A^3$  및  $A^{3'}$ 이 제5항에 정의된 바와 같고,

$R^{27}$  및  $R^{28}$ 이 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬 또는  $C_1$ - $C_{18}$ 알콕시이거나, 또는  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 이 함께 또는  $R^{27}$  및  $R^{58}$ 이 함께, 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 둘 다 결합될 수 있고 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내는

화학식 I의 화합물.

## 청구항 7

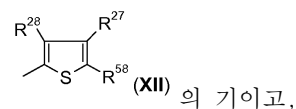
제1항에 있어서,  $R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로  $C_1$ - $C_{100}$ 알킬,  $C_1$ - $C_8$ 알킬 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는  $C_5$ - $C_{12}$ 시클로알킬,  $C_1$ - $C_8$ 알킬 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸, 또는  $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 을 나타내고, 여기서  $R^{203}$  및  $R^{204}$ 가 수소 또는  $C_1$ - $C_4$ 알킬을 나타내고, Ar이  $C_1$ - $C_8$ 알킬 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸을 나타내고, u가 0, 1, 2 또는 3을 나타내고;

a 및 d가 1을 나타내고, b, c, e, f, g 및 h가 0, 1, 2 또는 3을 나타내고,

$Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$  및  $Ar^8$ 이 서로 독립적으로 화학식 (IV) 또는 (V)의 2가 기이고,

여기서,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 가 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬이고,

$R^3$  및  $R^4$ 가 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기 또는 화학식



$R^{58}$ 이 수소 또는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타내고,

$R^{27}$  및  $R^{28}$ 이 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬인




화학식 I의 화합물.

### 청구항 8

제1항에 있어서,

$R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로  $C_1$ - $C_{36}$ 알킬 기이고,


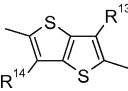
a 및 d가 서로 독립적으로 1 또는 2이고,

$Ar^1$  및  $Ar^4$ 가 서로 독립적으로 화학식  (III)의 2가 기이고, 여기서  $X^3$  및  $X^4$  중 하나가 N이고 다른 하나가  $CR^{100}$ 이고,

$R^{100}$ 이 수소 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬이고,

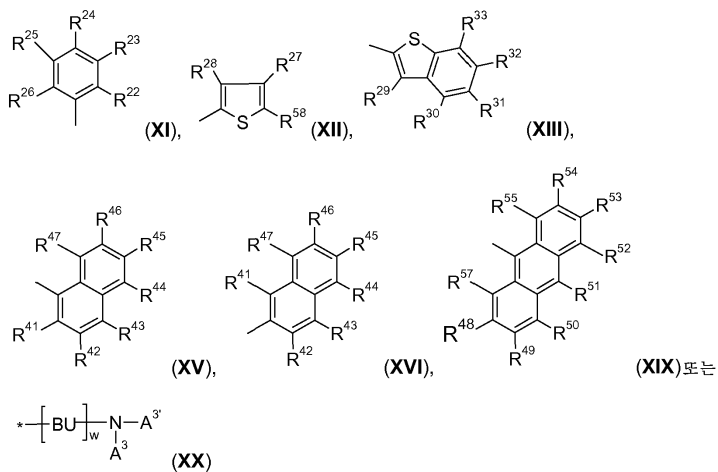
b, c, e, f, g 및 h가 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3을 나타내고,

$Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$  및  $Ar^8$ 이 서로 독립적으로 화학식

 (IV) 또는  의 2가 기이고, 여기서

$R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 가 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬 또는  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬이고,

$R^3$  및  $R^4$ 가 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기 또는 화학식



중 하나의 기이고, 여기서

$R^{22}$  내지  $R^{26}$ ,  $R^{29}$  내지  $R^{33}$ ,  $R^{41}$  내지  $R^{55}$ ,  $R^{57}$  및  $R^{58}$ 이 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 아릴, 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 할로젠을 나타내거나, 또는 서로 이웃자리에 있는 2개의 기  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ 이 함께 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄으로써 고리를 형성하고, w, BU,  $A^3$  및  $A^{3'}$ 이 제5항에 정의된 바와 같고,

$R^{27}$  및  $R^{28}$ 이 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬 또는  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬이거나, 또는  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 이 함께, 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 둘 다 결합될 수 있고 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내는

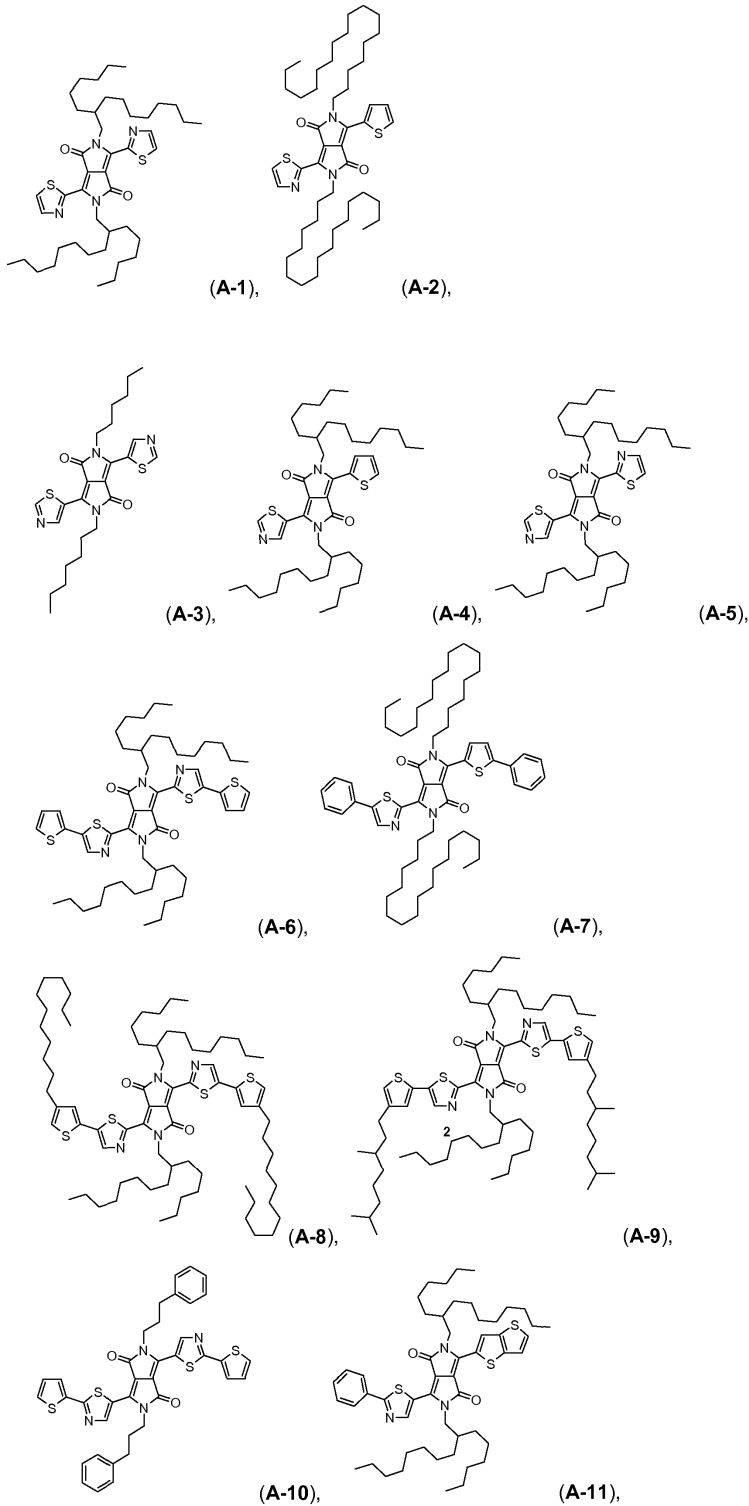
화학식 I의 화합물.

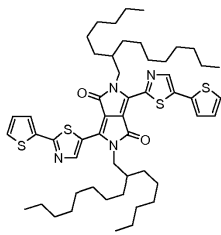
### 청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,  $R^1$  및  $R^2$ 가 동일한 의미를 가지며, 화학식  $R^4 - [Ar^8]_h [Ar^6]_f [Ar^5]_e [Ar^4]_d$  및  $[Ar^1]_a [Ar^2]_b [Ar^3]_c [Ar^7]_g R^3$ 의 측쇄가 서로 동일한 화학식 I의 화합물.

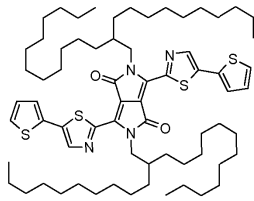
### 청구항 10

제1항에 있어서, 하기 화학식

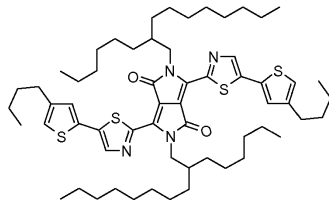




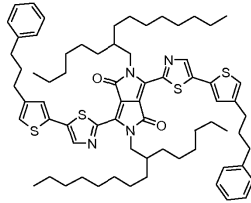
(A-12),



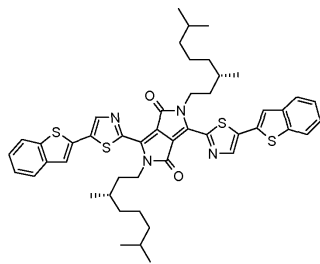
(A-13),



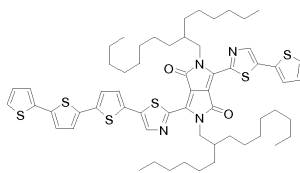
(A-14),



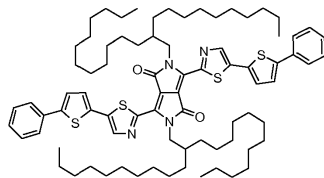
(A-15),



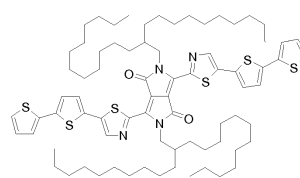
(A-16),



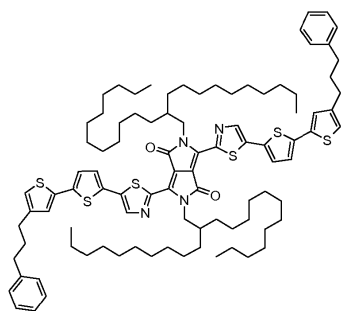
(A-17),



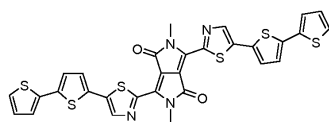
(A-18),



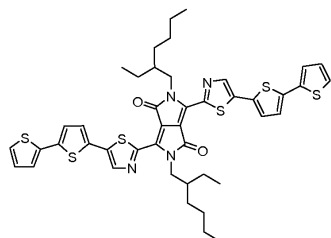
(A-19),



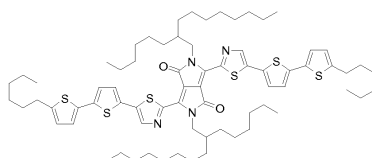
(A-20),



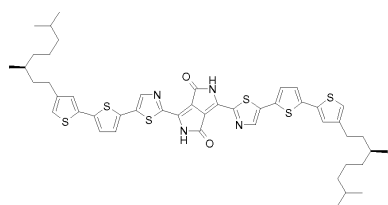
(A-21),



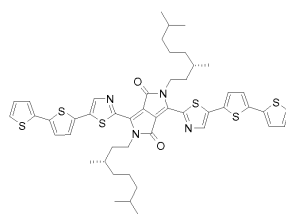
(A-22),



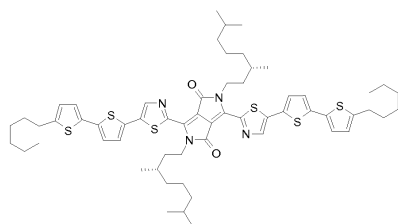
(A-23),



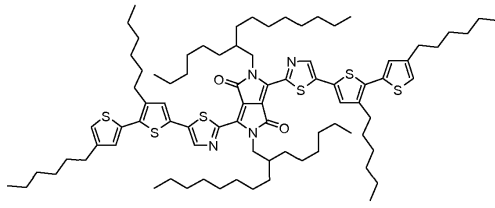
(A-24),



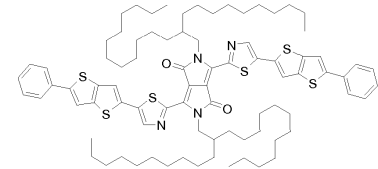
(A-25),



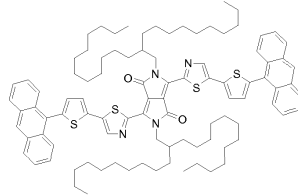
(A-26),



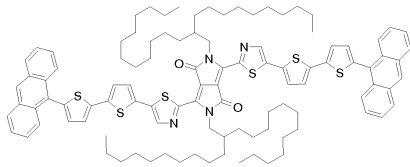
(A-27),



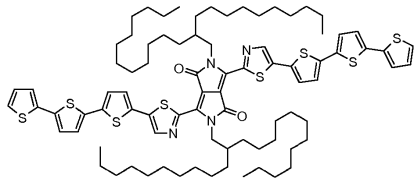
(A-28),



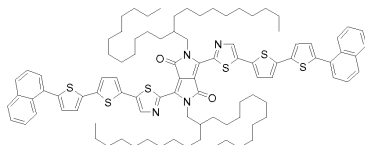
(A-29),



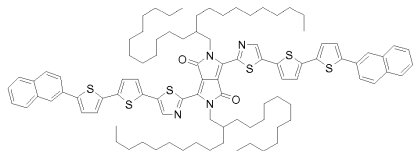
(A-30),



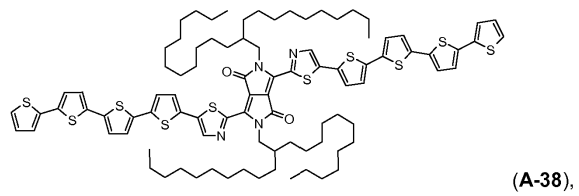
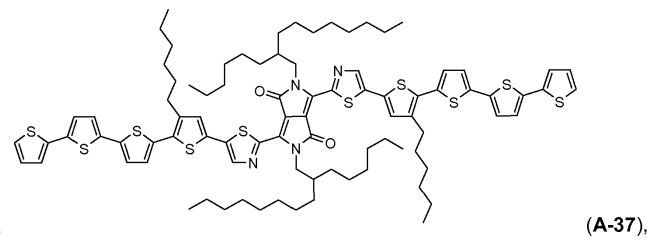
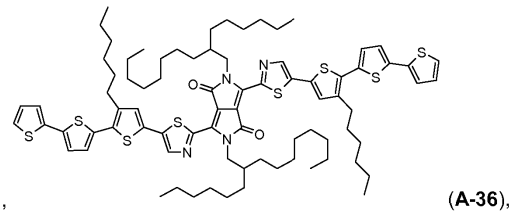
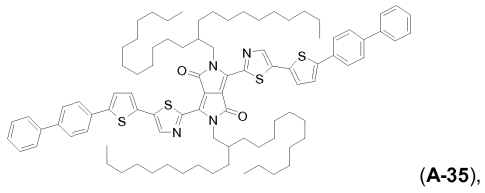
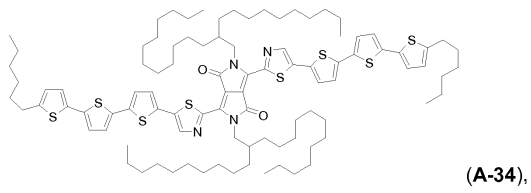
(A-31),

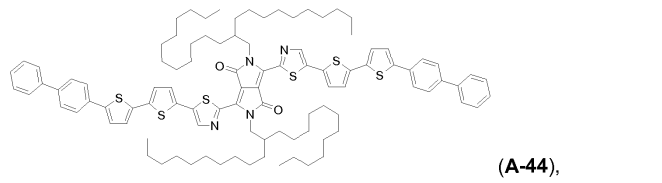
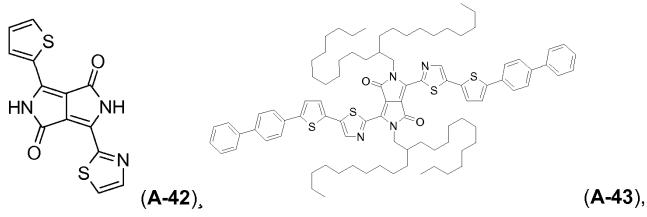
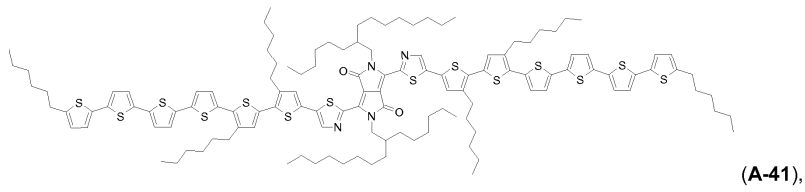
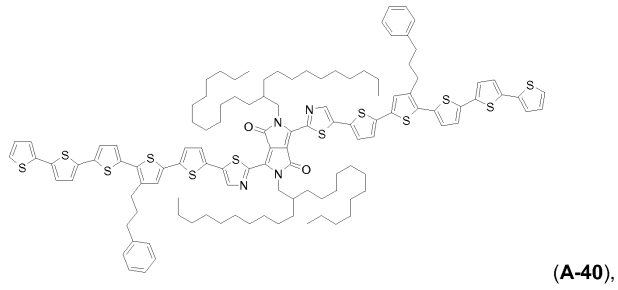
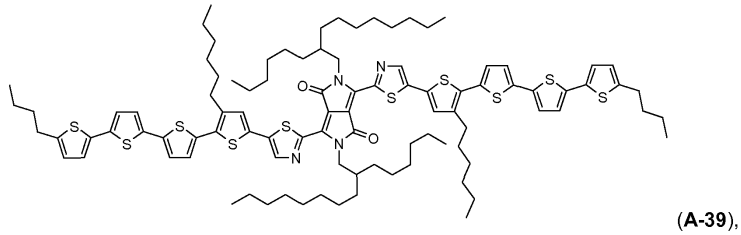


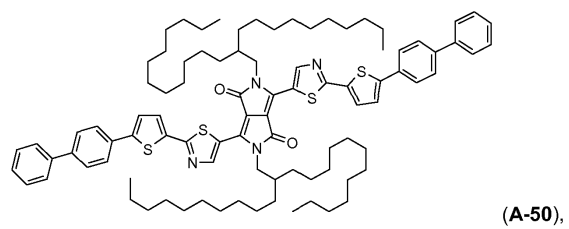
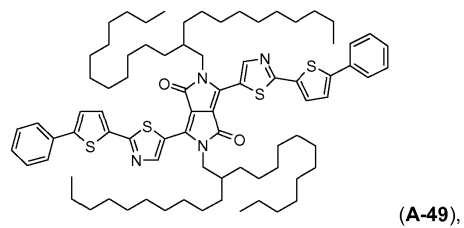
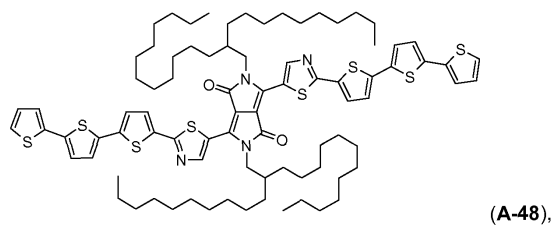
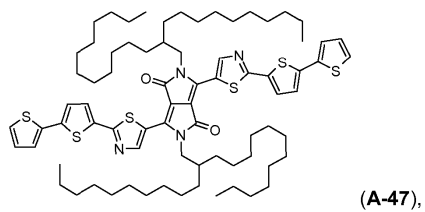
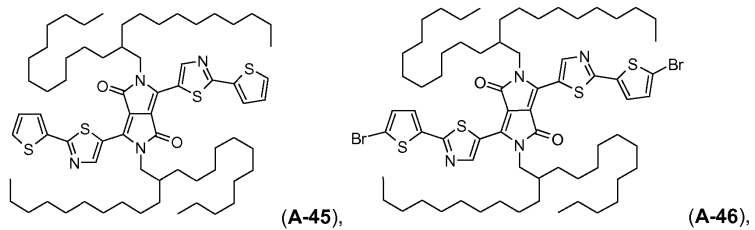
(A-32),



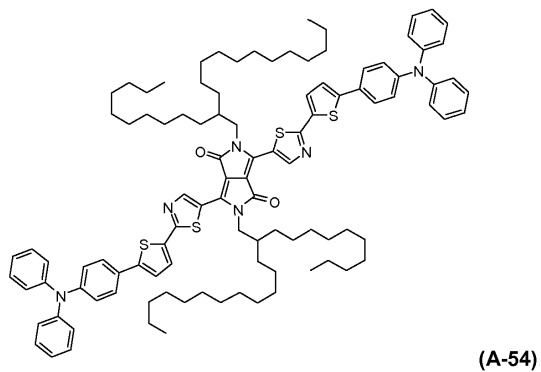
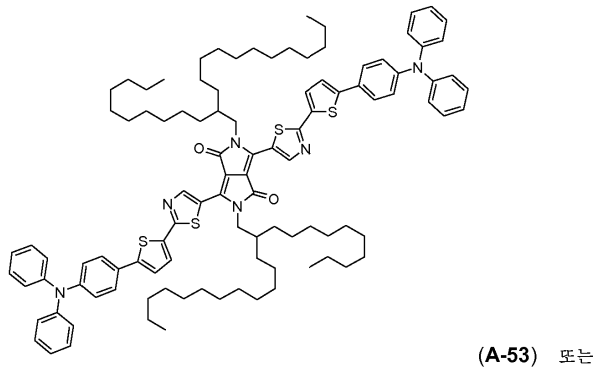
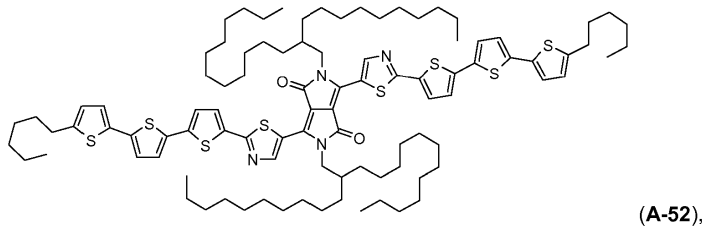
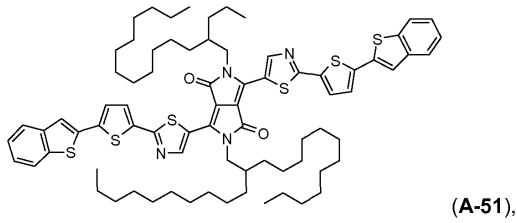
(A-33),











의 화합물로부터 선택되는 화학식 I의 화합물.

#### 청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는 유기 반도체 물질, 층 또는 구성요소.

#### 청구항 12

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 화합물 또는 제11항에 따른 유기 반도체 물질, 층 또는 구성요소를 반도체 유효 수단으로서 포함하는 반도체 장치.

#### 청구항 13

제12항에 있어서, 다이오드, 포토다이오드, 센서, 유기 전계 효과 트랜지스터, 플렉서블 디스플레이용 트랜지스터 또는 (이중접합) 태양 전지 형태인 반도체 장치.

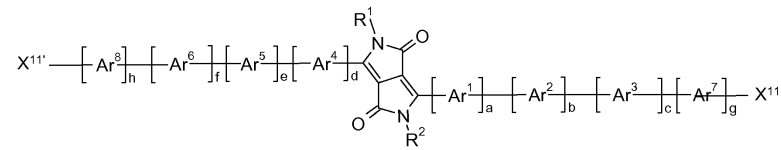
#### 청구항 14

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 따른 화합물의 p-유형 트랜지스터로서의 용도.

# 청구항 15

하기 화학식 L의 화합물.

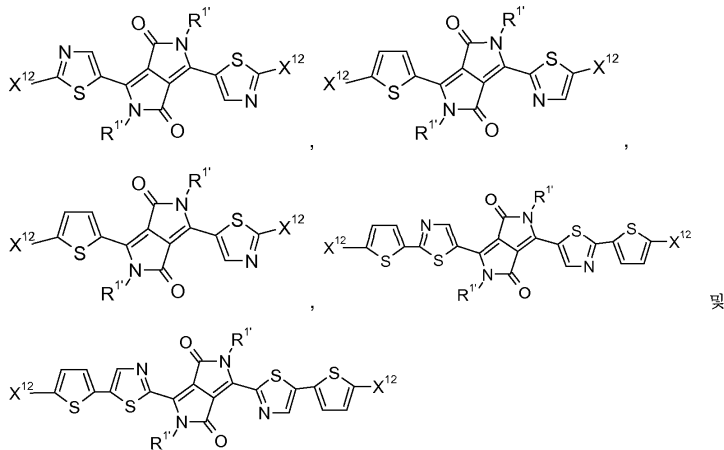
<화학식 L>



상기 식에서,  $X^{11}$  및  $X^{11'}$ 은 서로 독립적으로 할로젠, 특히 Br 또는 I,  $ZnX^{12}$ ,  $-SnR^{207}R^{208}R^{209}$ 를 나타내고, 여기서  $R^{207}$ ,  $R^{208}$  및  $R^{209}$ 는 동일하거나 상이하고, H 또는  $C_1$ - $C_6$ 알킬이며, 여기서 2개의 라디칼은 공통 고리를 임의로 형성하고, 이들 라디칼은 임의로 분지형 또는 비분지형이고,  $X^{12}$ 는 할로젠 원자, 매우 특히 I 또는 Br이거나; 또는

$-OS(O)_2CF_3$ ,  $-OS(O)_2$ -아릴, 특히  $-SO_2-C_6H_4-CH_3$ ,  $-OS(O)_2CH_3$ ,  $-B(OH)_2$ ,  $-B(OY^1)_2$ ,  $-B(OY^1)_2$ ,  $-BF_4Na$  또는  $-BF_4K$ 이고, 여기서  $Y^1$ 은 각 경우에 독립적으로  $C_1$ - $C_{10}$ 알킬 기이고,  $Y^2$ 는 각 경우에 독립적으로  $C_2$ - $C_{10}$ 알킬렌 기, 예컨대  $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$  또는  $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ 이고, 여기서  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$ ,  $Y^6$ ,  $Y^7$ ,  $Y^8$ ,  $Y^9$ ,  $Y^{10}$ ,  $Y^{11}$  및  $Y^{12}$ 는 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1$ - $C_{10}$ 알킬 기, 특히  $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$  또는  $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 이고,  $Y^{13}$  및  $Y^{14}$ 는 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1$ - $C_{10}$ 알킬 기이고, a, b, c, d, e, f, g, h,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $Ar^1$ ,  $Ar^2$ ,

$Ar^3$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$  및  $Ar^8$ 은 제1항에 정의된 바와 같고, 단 하기 화합물



은 배제되고, 여기서  $X^{12}$ 는  $-B(OH)_2$ ,

$-B(OY^{30})_2$ ,  $-B(OY^{31})_2$ ,  $-BF_3Na$ ,  $-BF_3N(Y^{33})_4$  또는  $-BF_3K$ 이고, 여기서  $Y^{30}$ 은 각 경우에 독립적으로  $C_1$ - $C_{10}$ 알킬 기이고,  $Y^{31}$ 은 각 경우에 독립적으로  $C_2$ - $C_{10}$ 알킬렌 기이고,  $Y^{33}$ 은 H이거나 또는 O가 임의로 개재될 수 있는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬 기이다.

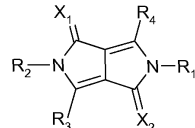
명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 하기 화학식 I의 1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 (DPP) 유도체 (여기서, 치환기는 하기 본원에 정의된 바와 같음); 그의 제조법; 예를 들어, 반도체 장치, 특히 센서, 다이오드, 포토다이오드, 유기 전계 효과 트랜지스터, 플렉서블 디스플레이용 트랜지스터 및/또는 태양 전지 (광전압 전지)에서의 유기 반도체로서의 그의 용도; 화학식 I의 디케토피롤로피롤 유도체를 반도체 유효 수단으로서 포함하는 상기 반도체 장치; 및 상기 반도체 장치가 내장된 장치에 관한 것이다.

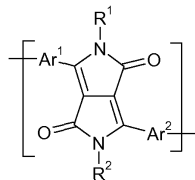
## 배경 기술

[0002] 도쿄 잉크 매뉴팩처링 캄파니(Toyo Ink Manufacturing Co.)의 JP2006117591(A)에는 평판 디스플레이 및 액정 디스플레이와 같은 유기 전자발광 소자에서의 용도를 위한 (그러나 유기 반도체로서의 용도는 없음) 디케토피롤로피롤 유도체가 개시되어 있다.

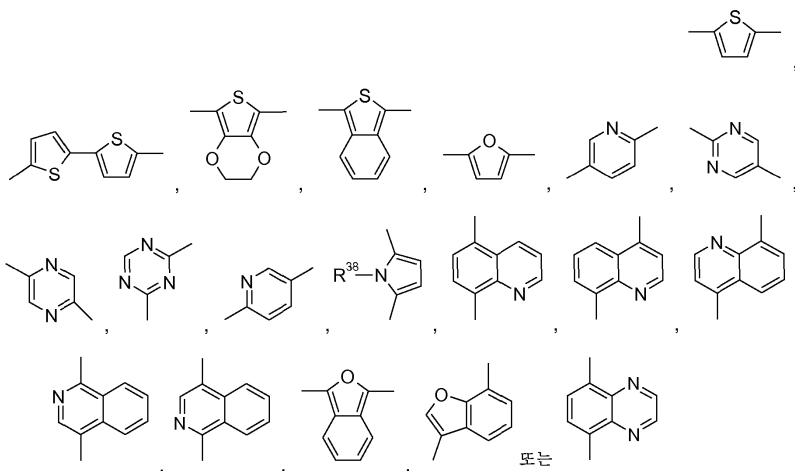


[0003] JP2007266285(A)는 화학식 I에 의해 나타내어지는 화합물을 반도체 물질로서 포함하는 전계 효과 트랜지스터에 관한 것이며, 여기서 X<sub>1</sub> 및 X<sub>2</sub>는 각각 독립적으로 산소 원자, 황 원자 또는 셀레늄 원자를 표시하고, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> 및 R<sub>4</sub>는 각각 독립적으로 수소 원자, 치환가능한 지방족 탄화수소 기 또는 치환가능한 방향족기를 표시한다.

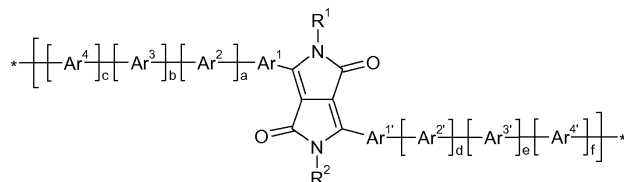
[0004] 시바(Ciba)의 W02004/090046 A1에는 주로 잉크, 토너, 착색제, 안료처리된 플라스틱, 색 변화 매체, 고체 염료 레이저 및 전자발광 장치에서의 용도를 위한 형광 디케토피롤로피롤 (DPP) 유도체가 개시되어 있다. 상기 DPP 유도체는 디케토피롤로피롤 잔기의 양측에, 본 명세서에서 그 자체로 청구된 디케토피롤로피롤 유도체보다 작거나 짧은 측쇄를 갖는다. 또한, 구체적으로 개시된, 즉 개별화된 화합물은, DPP 질소 원자가 5개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬 기에 의해 치환된 이들 유도체만을 포함한다. 본 발명에 의해 발견된 바와 같이, 광전압 전지의 종합 효율을 위해, DPP 질소 원자 상의 각각의 알킬 치환기의 탄소 원자의 수는 매우 중요하며, 7개 이상, 바람직하게는 10개 이상이어야 한다.



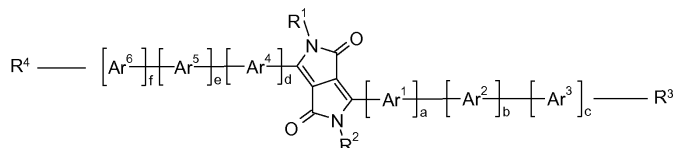
[0005] W005/049695는 화학식 I의 반복 단위를 포함하는 중합체를 기재하고, 여기서 Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>2</sup>는 바람직하게는



[0006]로부터 선택되고, 여기서 R<sup>38</sup>은 수소, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>알킬아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>아르알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-알킬을 나타낸다.

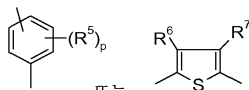


[0007] W008/000664는 화학식 (I)의 반복 단위를 포함하는 중합체 및 유기 장치, 특히 다이오드, 유기 전계 효과 트랜지스터 및/또는 태양 전지에서 유기 반도체로서의 그의 용도, 또는 다이오드 및/또는 유기 전계 효과 트랜지스터 및/또는 태양 전지를 포함하는 장치에 관한 것이다.



[0008] W009/047104는 화학식 (II)의 화합물을 기재하고, 여기서 R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 서로 독립적으로 49개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족, 시클로지방족, 시클로지방족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤테로방향족-지방족 기이고,

[0009] a 및 d는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3이고,



[0010] Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 서로 독립적으로 화학식 (III)의 2가 기이고,

[0011] 여기서

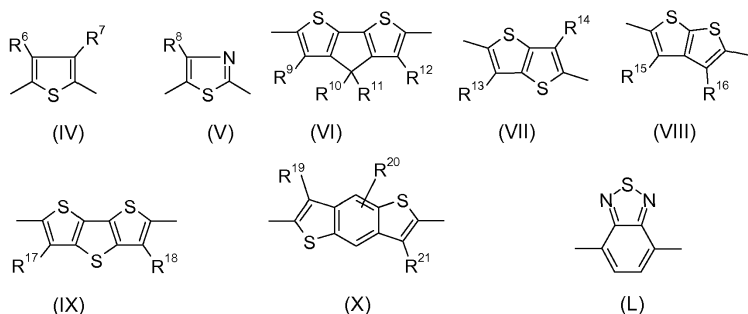
[0012] R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 하기 정의된 바와 같고,

[0013] p는 0, 1 또는 2를 나타내고,

[0014] R<sup>5</sup>는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기이거나, 또는 2개의 이웃자리 기 R<sup>5</sup>는 함께 7개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고, 화학식 II의 기에 존재하는 2개의 기 R<sup>5</sup>는 서로 상이할 수 있고,

[0015] b, c, e 및 f는 서로 독립적으로 1, 2 또는 3을 나타내고,

[0016] Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>5</sup> 및 Ar<sup>6</sup>은 서로 독립적으로 하기 화학식 IV 내지 X 및 L 중 하나의 2가 기이고:



[0017]

[0018] 여기서, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>12</sup>, R<sup>13</sup>, R<sup>15</sup>, R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup> 및 R<sup>21</sup>은 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬 또는 헤테로아릴이거나, 또는 R<sup>6</sup> 및 R<sup>7</sup>은 함께 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 둘 다 결합될 수 있고 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고,

[0019] R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup>은 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴, 헤테로아릴이거나, 또는 R<sup>10</sup> 및 R<sup>11</sup>은 함께 옥소를 나

타내거나 또는 5 또는 6원 고리를 형성하고, 이는 치환되지 않거나

[0020]

a) 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기,

[0021]

b) C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>18</sub>알킬렌디옥시 (이들 둘 다에서 산소에 인접하지 않는 탄소 원자는 산소에 의해 대체될 수 있음), 또는

[0022]

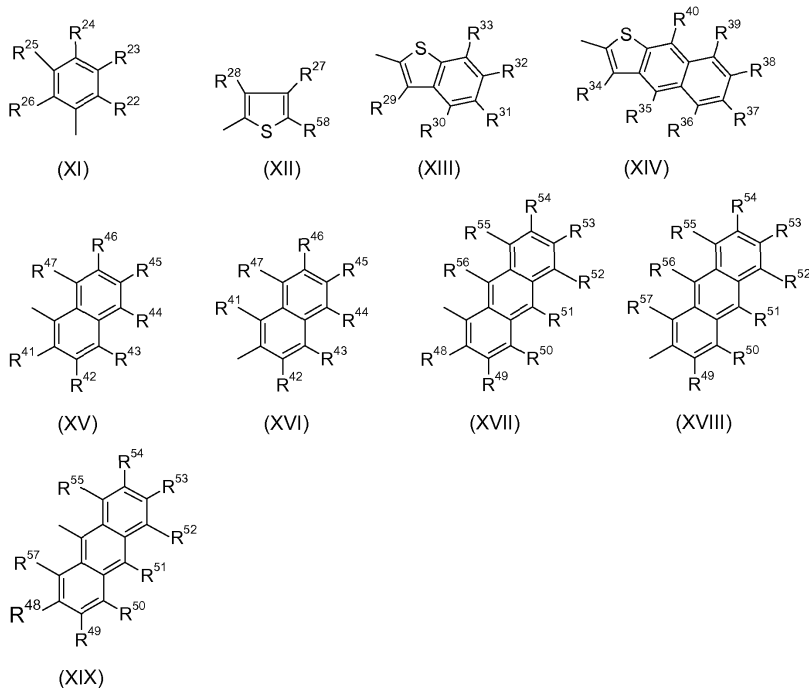
c) C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬, 헤테로아릴, C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>시클로알킬 또는 C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>시클로알킬-알킬

[0023]

에 의해 치환되고,

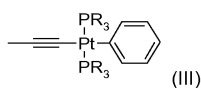
[0024]

R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 서로 독립적으로 하기 화학식 XI 내지 XIX 중 하나의 기이고:



[0025]

상기 식에서, R<sup>22</sup> 내지 R<sup>26</sup>, 및 R<sup>29</sup> 내지 R<sup>58</sup>은 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 알케닐옥시, 할로젠, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족, 시클로지방족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤테로방향족-지방족 기, 또는 하기 화학식 III의 기를 나타내고:



[0027]

상기 식에서, R은 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타내고, 서로 이웃자리에 있는 2개의 기 R<sup>22</sup> 내지 R<sup>26</sup>, 및 R<sup>29</sup> 내지 R<sup>57</sup>은 함께 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타냄으로써 고리를 형성하고,

[0029]

R<sup>27</sup> 및 R<sup>28</sup>은 서로 독립적으로 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬, 헤테로아릴, 또는 상기 나타낸 화학식 III의 기이고, 여기서 R은 12개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타내거나, 또는 R<sup>27</sup> 및 R<sup>28</sup>은 함께, 또는 R<sup>27</sup> 및 R<sup>58</sup>은 함께, 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 둘 다 결합될 수 있고 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타낸다.

### 발명의 내용

[0030]

본 발명에 이르러, 놀랍게도 특정 단량체 디케토피롤로피롤 유도체, 특히 보다 긴 측쇄를 갖는 것이 유기 반도체로서 사용될 수 있음이 밝혀졌다. 상기 유도체는 비-할로젠화된 유기 용매 중에서 탁월한 용해도를 갖는다

(취급이 용이함). 이는 중합체에 비해 보다 쉽게 합성될 수 있고 (비용이 절감됨), 이는 정제하기가 쉽다 (낮은 비용으로 매우 순수한 생성물을 수득할 수 있음).

[0031] 태양 전지와 같은 반도체 장치에 대해, 전력 변환 효율 (PCE), 즉 흡수한 빛으로부터 전기 에너지로 변환된 전력의 백분율이 증대하다. 규소 기반 태양 전지가 이미 20% 이하의 PCE에 도달해 있는 반면, 유기 반도체 기반 태양 전지의 PCE는 여전히 매우 낮다 (즉, 중합체 반도체에 대해 5% 범위임). 단량체, 즉 소분자 기반 반도체에 대해, 본 발명의 우선일 이전에 보고된 PCE는 심지어 중합체 반도체에 대한 것보다 낮다. 현재까지, 용액 공정 태양 전지는 약 1.3% 이하의 PCE에 도달해 있다.

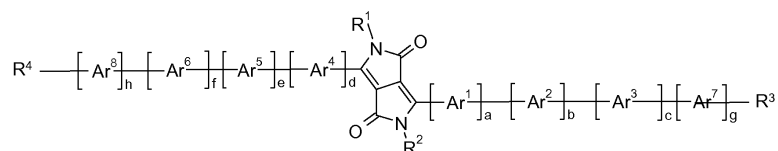
[0032] 지금까지 낮은 PCE에 도달해 있음에도 불구하고, 소분자는 잠재적으로 중합체 및 규소 기반 물질에 비해 몇몇 이점을 제공한다. 규소 기반 물질에 관해서, 상기 이점에는 용액 공정에 의한 낮은 제조 비용, 경량 및 플렉서블한 기관과의 상용성이 포함된다. 중합체 물질에 관해서, 소분자는 배치 대 배치 편차, 넓은 분자량 분포, 말단기 오염 및 어려운 정제 방법에 구애받지 않는다. 또한, 소분자는 추측컨대 보다 나은 분자 배열의 결과로서 그의 중합체 유사체에 비해 더 높은 정공 이동도 및 전자 이동도를 나타낼 수 있다.

[0033] 본 발명의 목적은 향상된 PCE, 높은 전계 효과 이동도 (전하 캐리어 이동도), 높은 온/오프 전류비 및 낮은 역치 전압을 갖는 소분자의 발견이었다. 높은 온/오프 전류비는 특히 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET)에 유용하다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0034] 본 발명은 특히 하기 화학식 I의 디케토피롤로피롤 (DPP) 유도체에 관한 것이다.

[0035] <화학식 I>




[0036]

[0037] 상기 식에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>2</sup>는 동일하거나 상이할 수 있고, 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub> 알킬 기, -COOR<sup>103</sup>, 1개 이상의 할로젠 원자, 히드록실 기, 니트로 기, -CN 또는 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴 기에 의해 치환되고/거나 -O-, -COO-, -OCO- 또는 -S-가 개재된 C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub> 알킬 기; C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬 및/또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 C<sub>7</sub>-C<sub>100</sub> 아릴알킬 기, 카르바모일 기, C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>시클로알킬; C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>티오알콕시 및/또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴 기, 특히 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸, 또는 펜타플루오로페닐로부터 선택되고,

[0038] R<sup>103</sup>은 H; C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴; C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알콕시에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴; C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>알킬; 또는 -O-가 개재된 C<sub>1</sub>-C<sub>50</sub>알킬, 특히 C<sub>4</sub>-C<sub>25</sub>알킬이고;

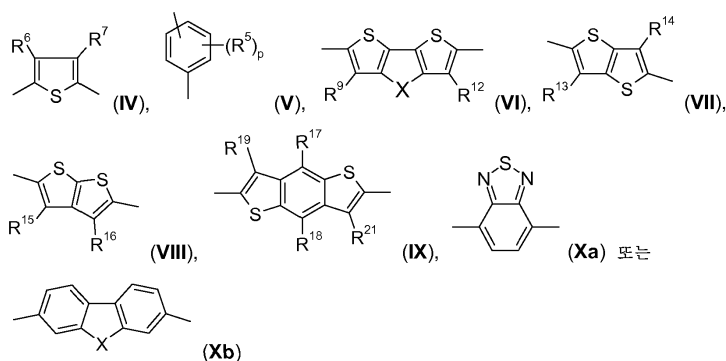
[0039] a는 1, 2 또는 3이고, d는 0, 1, 2 또는 3이며, 단 d가 0인 경우에, e는 0이 아니고,

[0040] Ar<sup>1</sup> 및 Ar<sup>4</sup>는 서로 독립적으로 화학식  (III)의 2가 기 (여기서 X<sup>3</sup> 및 X<sup>4</sup> 중 하나는 N이고 다른 하나는 CR<sup>100</sup>임)이거나, 또는 1개 이상의 기에 의해 임의로 치환될 수 있는 1개 이상의 티아졸 고리를 포함하는 환상 (방향족) 헤테로시클릭 고리계이고,

[0041] R<sup>100</sup>은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬, C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시, C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴, C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬 또는 헤테로아릴이고,

[0042] b, c, e, f, g 및 h는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3을 나타내고,

[0043]  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$  및  $Ar^8$ 은  $Ar^1$ 의 의미를 갖거나, 또는 서로 독립적으로 화학식



[0044]

[0045] 중 하나의 기이고, 여기서

[0046]  $X$ 는  $>SiR^{60}R^{61}$ ,  $>NR^{62}$ ,  $>CR^{10}R^{11}$ ,  $-S-$  또는  $-O-$ 이고,

[0047]  $p$ 는 0, 1 또는 2를 나타내고,

[0048]  $R^5$ 는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기,  $C_1$ - $C_{25}$ 알콕시이거나, 또는 2개의 이웃자리 기  $R^5$ 가 함께 7개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고, 화학식 V의 기에 존재하는 2개의 기  $R^5$ 는 서로 상이할 수 있고,

[0049]  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^9$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{14}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$  및  $R^{21}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬,  $C_1$ - $C_{25}$ 알콕시,  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴,  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬 또는 헤테로아릴이거나 또는  $R^6$  및  $R^7$ 은 함께, 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 둘 다 결합될 수 있고 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고,

[0050]  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬,  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬,  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴, 헤테로아릴이거나, 또는  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 은 함께 옥소를 나타내거나, 또는 비치환되거나

[0051] a) 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기,

[0052] b)  $C_1$ - $C_{18}$ 알콕시 또는  $C_2$ - $C_{18}$ 알킬렌디옥시 (이들 둘 다에서 산소에 인접하지 않는 탄소 원자는 산소에 의해 대체될 수 있음), 또는

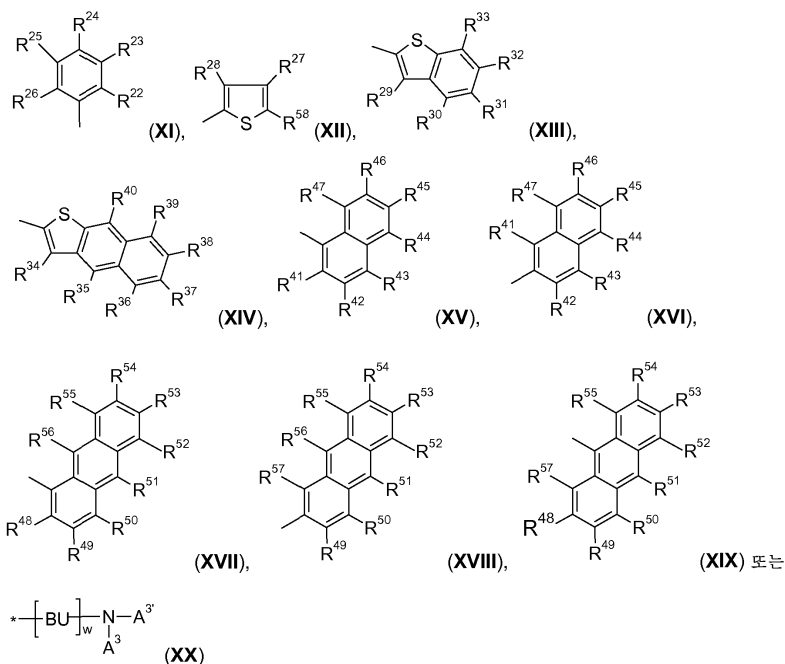
[0053] c)  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴,  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬, 헤테로아릴,  $C_3$ - $C_{12}$ 시클로알킬 또는  $C_4$ - $C_{12}$ 시클로알킬-알킬

[0054] 에 의해 치환된 5 또는 6원 고리를 형성하고,

[0055]  $R^{60}$  및  $R^{61}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬, 페닐, 특히  $C_1$ - $C_{12}$ 알킬이고,

[0056]  $R^{62}$ 는 수소,  $C_7$ - $C_{25}$ 아릴알킬,  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴;  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬,  $C_1$ - $C_{25}$ 퍼플루오로알킬 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알콕시에 의해 치환된  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴;  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬;  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬 ( $-O-$  또는  $-S-$ 가 개재된  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬); 또는  $-COOR^{103}$ ; 특히  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬이고;

[0057]  $R^3$  및  $R^4$ 는 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 알케닐옥시, 할로젠, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족, 시클로지방족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤테로방향족-지방족 기, 또는 화학식



[0058]

[0059]

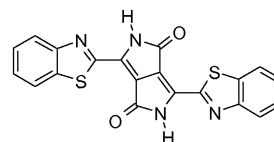
[0060]

[0061]

중 하나의 기이고, 여기서

w는 0 또는 1이고, BU는 가교 단위이고, A<sup>3</sup> 및 A<sup>3'</sup>은 서로 독립적으로 임의로 치환될 수 있는 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴 기 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>26</sub>헤테로아릴 기이고,

R<sup>22</sup> 내지 R<sup>58</sup>은 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 알케닐옥시, 할로젠, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족, 시클로지방족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족, 헤테로방향족-지방족 기를 나타내거나, 또는 R<sup>27</sup> 및 R<sup>28</sup>, 또는 R<sup>27</sup> 및 R<sup>58</sup>은 함께, 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 둘 다 결합될 수 있고 25개 이하의 탄소

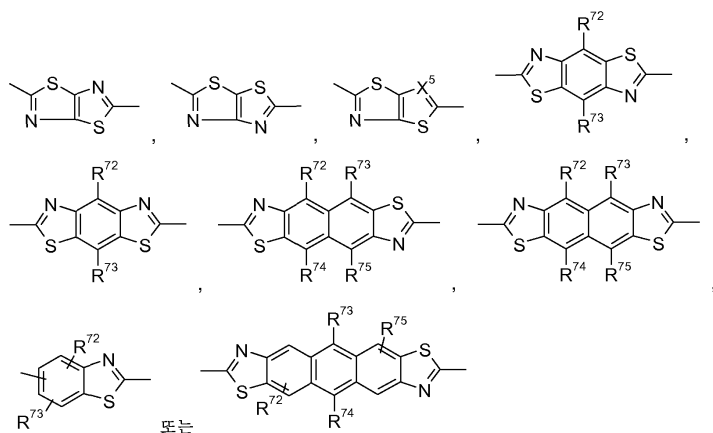


원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고, 단 하기 화합물

은 배제된다.

[0062]

1개 이상의 기에 의해 임의로 치환될 수 있는, 1개 이상의 티아졸 고리를 함유하는 환상 (방향족) 헤테로시클릭 고리계의 예가 아래 표시된다.



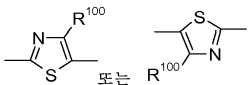
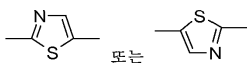
[0063]

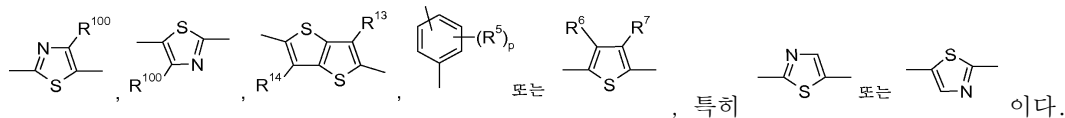
[0064]

상기 식에서, R<sup>72</sup>, R<sup>73</sup>, R<sup>74</sup> 및 R<sup>75</sup>는 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기,

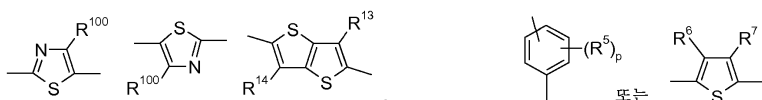


18개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 알케닐옥시, 할로젠, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 시클로지방족, 시클로지방족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤테로방향족-지방족 기를 나타내고,  $X^5$ 는 N 또는  $CR^{100}$  이고,  $R^{100}$ 은 수소 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬이다.

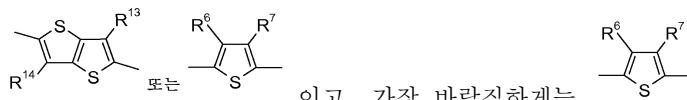
[0065]  $Ar^1$ 은 바람직하게는  또는  이다.  $Ar^4$ 는 바람직하게는




[0066]  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$  및  $Ar^8$ 은 바람직하게는



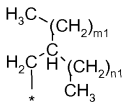
[0067] 이고, 보다 바람직하게는


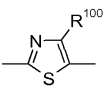
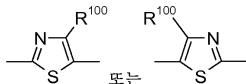



이고, 가장 바람직하게는  이다.  $R^{100}$ 은 수소,  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬이고;  $R^5$ 는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬이고;  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬이고; p는 0, 1 또는 2이다.

[0068]  $R^1$  및  $R^2$ 는 수소일 수 있지만, 바람직하게는 수소 이외의 것이다.

[0069]  $R^1$  및  $R^2$ 는 다양할 수 있지만, 바람직하게는 동일한 것이다. 바람직하게는,  $R^1$  및  $R^2$ 는 서로 독립적으로  $C_1$ - $C_{100}$ 알킬,  $C_1$ - $C_8$ 알킬 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는  $C_5$ - $C_{12}$ 시클로알킬,  $C_1$ - $C_8$ 알킬 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸, 또는  $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 을 나타내고, 여기서  $R^{203}$  및  $R^{204}$ 는 수소 또는  $C_1$ - $C_4$ 알킬을 나타내고, Ar은  $C_1$ - $C_8$ 알킬 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸을 나타내고, u는 0, 1, 2 또는 3을 나타낸다.  $R^1$  및  $R^2$ 는 보다 바람직하게는  $C_1$ - $C_{36}$ 알킬 기, 예컨대 n-도데실, 트리데실, 테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 2-에틸-헥실, 2-부틸-헥실, 2-부틸-옥틸, 2-헥실데실, 2-데실-테트라데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실 또는 테트라코실이다. 본 발명의 특히 바람직한 실시양태에서,  $R^1$  및  $R^2$ 는 2-헥실데실 또는 2-데실-테트라데실 기이다.

[0070] 유리하게는, 기  $R^1$  및  $R^2$ 는 화학식 에 의해 표시될 수 있고, 여기서  $m1 = n1 + 2$ 이고,  $m1 + n1 \leq 24$ 이다. 키랄 측쇄, 예컨대  $R^1$  및  $R^2$ 는 호모키랄 또는 라세미일 수 있거나, 고체 상태에서 화학식 I의 화합물의 형태에 영향을 미칠 수 있는 반대 키랄성을 가지고 있을 수 있다.

[0071] 화학식 에 의해 보여진 것처럼, 기 은 두 가지 방식 으로 배열될 수

있다. 표기법 는 두 가능성 모두를 포함하여야 한다. 화합물, 단량체 및/또는 중합체에서 상이한 방

식으로 배열될 수 있는 다른 기에 동일하게 적용된다.


[0072] 본 발명의 한 실시양태에서 화학식

[0073] 
$$R^4 - [Ar^8]_h [Ar^6]_f [Ar^5]_e [Ar^4]_d \quad \text{및} \quad [Ar^1]_a [Ar^2]_b [Ar^3]_c [Ar^7]_g R^3$$
 의 측쇄는 상이하다. 본 발명의 보다 바

람직한 실시양태에서 화학식 
$$R^4 - [Ar^8]_h [Ar^6]_f [Ar^5]_e [Ar^4]_d \quad \text{및} \quad [Ar^1]_a [Ar^2]_b [Ar^3]_c [Ar^7]_g R^3$$
 의 측쇄는 서로 동일하다.

[0074] X는 바람직하게는  $>NR^{62}$ ,  $>CR^{10,11}$  또는  $-S-$ 이다.

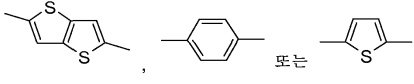
[0075] a 및 d가 1을 나타내고,

[0076]  $Ar^1$  및  $Ar^4$ 가 화학식  (III)의 2가 기이고, 여기서  $X^3$  및  $X^4$  중 하나는 N이고 다른 하나는  $CR^{100}$ 이고,

[0077]  $R^{100}$ 이 수소 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬이거나; 또는


[0078]  $Ar^1$ 이 화학식 II의 2가 기이고,  $Ar^4$ 가 화학식 II의 다른 2가 기이거나; 또는

[0079] a 및 e가 1을 나타내고, d가 0이고,

[0080]  $Ar^1$ 이 화학식 II의 2가 기이고,  $Ar^5$ 가 화학식 II의 다른 2가 기,  인

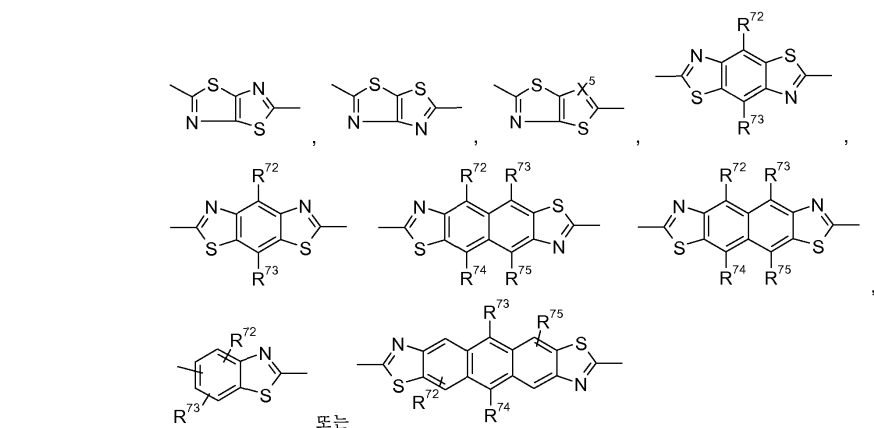
[0081] 화학식 I의 화합물이 바람직하다.

[0082] a 및 d가 1을 나타내고,

[0083]  $Ar^1$  및  $Ar^4$ 가 서로 독립적으로 화학식  (III)의 2가 기이고, 여기서  $X^3$  및  $X^4$  중 하나는 N이고 다른 하나는  $CR^{100}$ 이고,

[0084]  $R^{100}$ 이 수소 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬이거나; 또는

[0085]  $Ar^1$  및  $Ar^4$ 가 서로 독립적으로 화학식

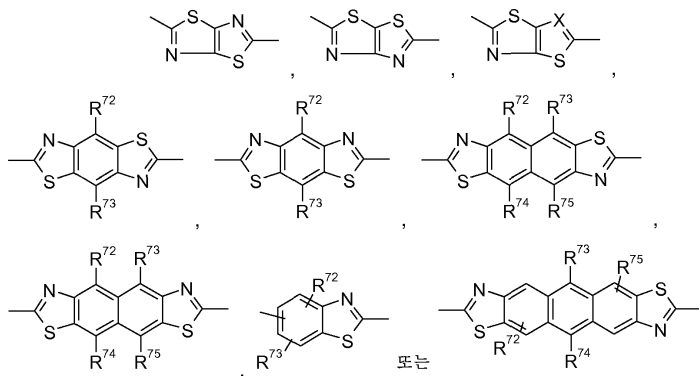


[0087] 의 2가 기이고, 여기서  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$  및  $R^{75}$ 는 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 25개 이하의 다른 2가 기알콕시 또는 알케닐옥시, 할로젠, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 시클로지방

족, 시클로지방족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤테로방향족-지방족 기이고,  $X^5$ 는 N 또는  $CR^{100}$ 이고,  $R^{100}$ 은 수소 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬인

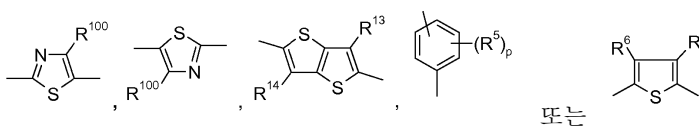
[0088] 화학식 I의 화합물이 바람직하다.

[0089] 바람직한 실시양태에서 본 발명은  $Ar^1$  및  $Ar^4$ 가 서로 독립적으로 화학식 II의 2가 기, 예컨대 예를 들어,

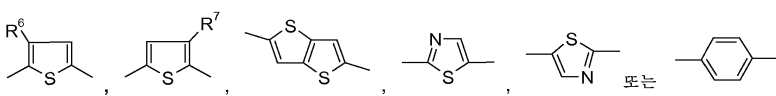


[0090] 이고, 여기서  $R^{72}$ ,  $R^{73}$ ,  $R^{74}$  및  $R^{75}$ 가 상기 정의된 바와 같고;  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$  및  $Ar^8$ 이 서로 독립적으로 화학식 II, IV, V, VI, VII, IX, Xa, Xb 또는 Xc인 화학식 I의 화합물에 관한 것이다. 상기 실시양태에서,  $Ar^1$  및  $Ar^4$ 가 서로 독립적으로 화학식 II의 2가 기이고,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$  및  $Ar^8$ 이 서로 독립적으로 화학식 II, IV, V 또는 VII, 특히 IV, V 또는 VII인 화학식 I의 화합물이 보다 바람직하다.

[0091]  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$  및  $Ar^8$ 이 서로 독립적으로 화학식



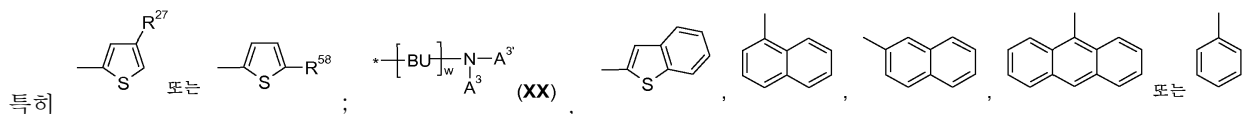
[0092] 또는 (IV)의 2가 기 (여기서  $R^{100}$ 은 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬 또는  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬이고;  $R^5$ 는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬이고;  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬이고; p는 0, 1 또는 2임), 예컨대



인 화학식 I의 화합물이 바람직하다.

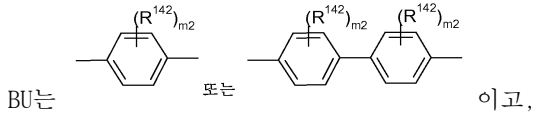
[0093] 화학식 및 의 기가 바람직하다.

[0094]  $R^3$  및  $R^4$ 가 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 화학식 (XII),



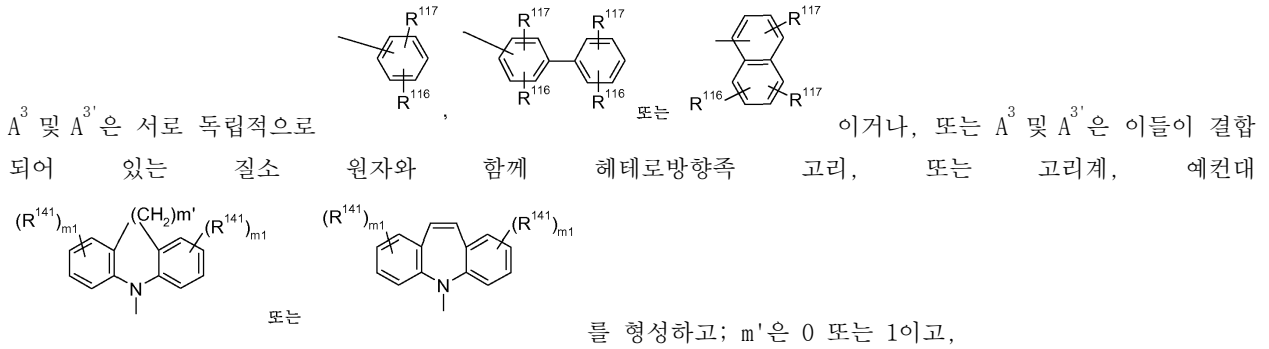
의 기이고,  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $-CR^{203,204}-(CH_2)_u-Ar$  또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬 기이고,  $R^{58}$ 은 수소를 제외한  $R^{27}$ 의 의미를 가지며,  $R^{203}$  및  $R^{204}$ 는 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1$ - $C_4$ 알킬을 나타내고, Ar은  $C_1$ - $C_8$ 알킬 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸을 나타내고, u는 0, 1, 2, 3 또는 4를

나타내고,



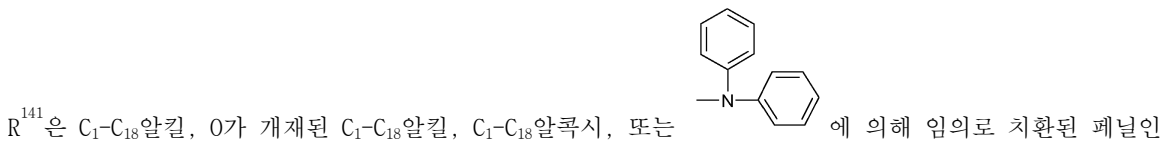
[0096]  $R^{142}$ 는  $C_1$ - $C_{18}$ 알킬, 0가 개재된  $C_1$ - $C_{18}$ 알킬,  $C_1$ - $C_{18}$ 알콕시이고,

[0097]  $m_2$ 는 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고 0 또는 1이고,



[0099]  $R^{116}$  및  $R^{117'}$ 은 서로 독립적으로 H,  $C_1$ - $C_{18}$ 알킬, 0가 개재된  $C_1$ - $C_{18}$ 알킬이고,

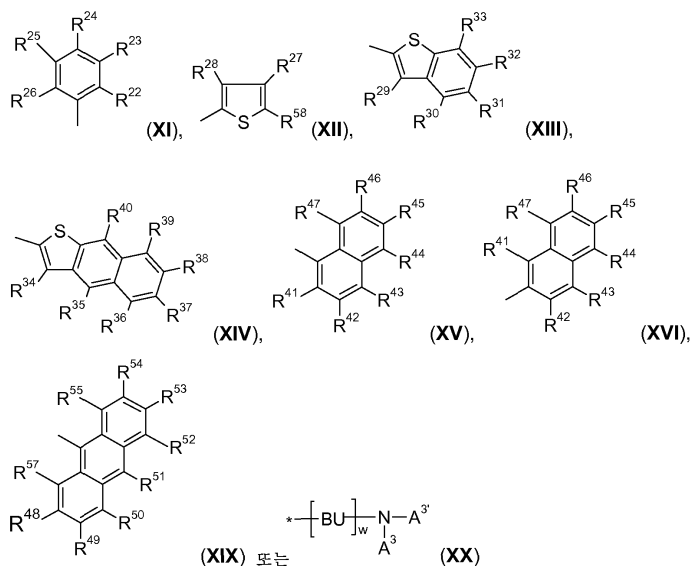
[0100]  $m_1$ 은 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고 0 또는 1이고,



[0102] 화학식 I의 화합물이 바람직하다.

[0103]  $R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로  $C_1$ - $C_{100}$  알킬,  $C_1$ - $C_8$ 알킬 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는  $C_5$ - $C_{12}$ 시클로알킬,  $C_1$ - $C_8$ 알킬 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸, 또는  $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 을 나타내고, 여기서  $R^{203}$  및  $R^{204}$ 는 수소 또는  $C_1$ - $C_4$ 알킬을 나타내고, Ar은  $C_1$ - $C_8$ 알킬 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸을 나타내고, u는 0, 1, 2 또는 3을 나타내고,

[0104]  $R^3$  및  $R^4$ 는 서로 독립적으로 수소, 할로젠, 특히 F 또는 Cl,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬,  $C_1$ - $C_{25}$ 알콕시 또는 화학식



[0105]

[0106] 중 하나의 기이고, 여기서  $R^{22}$  내지  $R^{26}$  및  $R^{29}$  내지  $R^{58}$ 은 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타내고, w, BU,  $A^3$  및  $A^{3'}$ 은 상기 정의된 바와 같고,

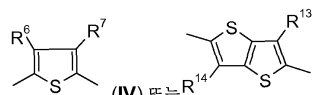
[0107]  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬 또는  $C_1$ - $C_{18}$ 알콕시이거나 또는  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 이 함께 또는  $R^{27}$  및  $R^{58}$ 이 함께, 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 둘 다 결합될 수 있고 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내는

[0108] 화학식 I의 화합물은 바람직하다.

[0109]  $R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로  $C_1$ - $C_{100}$  알킬,  $C_1$ - $C_8$ 알킬 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는  $C_5$ - $C_{12}$ 시클로알킬,  $C_1$ - $C_8$ 알킬 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸, 또는  $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$ 을 나타내고, 여기서  $R^{203}$  및  $R^{204}$ 는 수소 또는  $C_1$ - $C_4$ 알킬을 나타내고, Ar은  $C_1$ - $C_8$ 알킬 및/또는  $C_1$ - $C_8$ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸을 나타내고, u는 0, 1, 2 또는 3을 나타내고, a 및 d는 1을 나타내고,

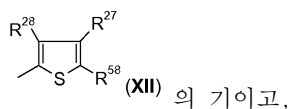
[0110] b, c, e, f, g 및 h는 0, 1, 2 또는 3을 나타내고,

[0111]  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$  및  $Ar^8$ 은 서로 독립적으로 화학식



[0112] 여기서,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬이고,

[0113]  $R^3$  및  $R^4$ 는 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기 또는 화학식




[0114]  $R^{58}$ 은 수소 또는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기를 나타내고,

[0115]  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬인

[0116] 화학식 I의 화합물이 바람직하다.

[0117]  $R^1$  및  $R^2$ 가 서로 독립적으로  $C_1$ - $C_{36}$ 알킬 기이고,

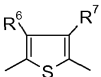
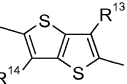
[0118] a 및 d는 서로 독립적으로 1 또는 2이고,

[0119]  $Ar^1$  및  $Ar^4$ 는 서로 독립적으로 화학식  (III)의 2가 기이고, 여기서  $X^3$  및  $X^4$  중 하나는 N이고 다른 하나는  $CR^{100}$ 이고,

[0120]  $R^{100}$ 은 수소 또는  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬이고,

[0121] b, c, e, f, g 및 h는 서로 독립적으로 0, 1, 2 또는 3을 나타내고,

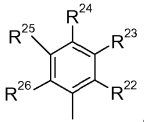
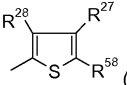
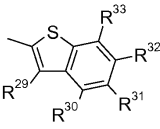
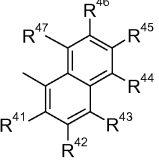
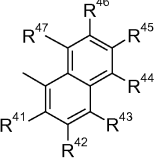
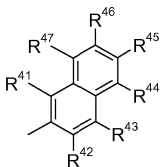
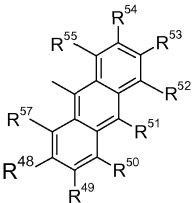
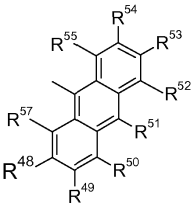
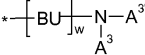
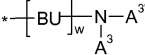
[0122]  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$  및  $Ar^8$ 은 서로 독립적으로 화학식

[0123]  (IV) 또는  의 2가 기이고,

[0124] 여기서,

[0125]  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{13}$  및  $R^{14}$ 는 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬 또는  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬이고,

[0126]  $R^3$  및  $R^4$ 는 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기 또는 화학식

[0127]  (XI),  (XII),  (XIII),  (XIV),  (XV),  (XVI),  (XVII),  (XVIII) 또는  (XIX) 또는  (XX)

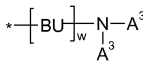
[0127]

[0128] 중 하나의 기이고,

[0129] 여기서  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ ,  $R^{29}$  내지  $R^{33}$ ,  $R^{41}$  내지  $R^{55}$ ,  $R^{57}$  및  $R^{58}$ 은 서로 독립적으로 수소, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기, 아릴, 18개 이하의 탄소 원자를 갖는 알콕시 또는 할로젠을 나타내거나, 또는 서로 이웃자리에 있는 2개의 기  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ 은 함께 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고, 그로 인해 고리를 형성하고, w, BU,  $A^3$  및  $A^{3'}$ 은 상기 정의된 바와 같고,

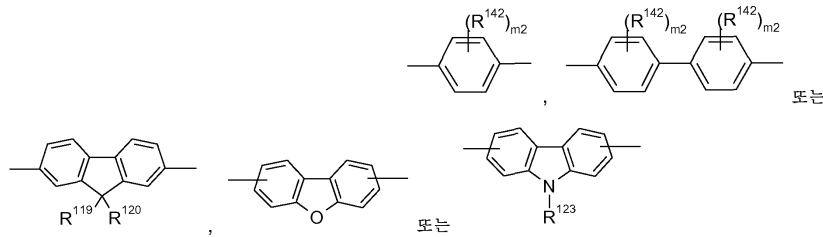
[0130]  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 서로 독립적으로 수소,  $C_1$ - $C_{25}$ 알킬 또는  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬이거나, 또는  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 은 함께, 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 둘 다 결합될 수 있고 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내는

[0131] 화학식 I의 화합물이 바람직하다.

[0132]  $R^3$  및  $R^4$ 는 화학식  (XX)의 기일 수 있고, 여기서 w는 0 또는 1이고, BU는 가교 단위이고,  $A^3$  및 A

<sup>3'</sup>은 서로 독립적으로 임의로 치환될 수 있는 C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴 기 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>26</sub>헤테로아릴 기이다. C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>아릴 기 또는 C<sub>2</sub>-C<sub>26</sub>헤테로아릴 기의 전형적 치환기는 1회 이상 존재할 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시이다.

[0133] BU는 가교 단위, 예컨대, 예를 들어



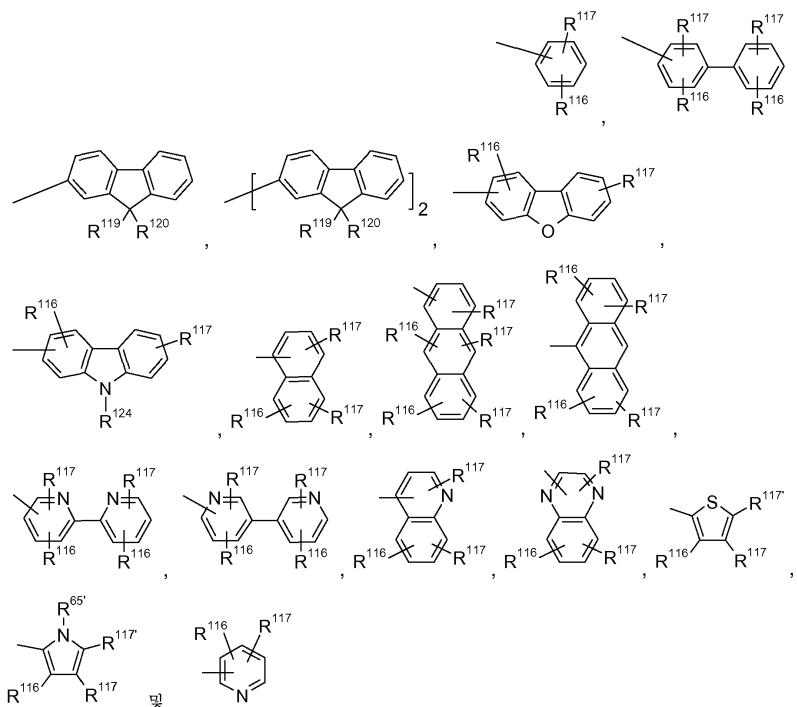
[0134] 이고, 여기서 R<sup>119</sup> 및 R<sup>120</sup>은 서로 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, 예컨대 메틸, 에틸, n-프로필, 이소-프로필, n-부틸, sec-부틸, 헥실, 옥틸인 또는 2-에틸-헥실, 0가 개재된 C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>알킬, 예컨대 -CH<sub>2</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>v</sub>OCH<sub>3</sub> (v = 1, 2, 3 또는 4), C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴, 예컨대 페닐, 나프틸 또는 비페닐릴, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알콕시에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>아릴, 예컨대 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 또는 -C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>tBu이거나, 또는 R<sup>119</sup> 및 R<sup>120</sup>은 함께 4 내지 8원 고리, 특히 5 또는 6원 고리, 예컨대 시클로헥실 또는 시클로펜틸을 형성하며, 이는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬에 의해 임의로 치환될 수 있고,

[0135] R<sup>123</sup>은 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>아릴; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시에 의해 치환된 C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>아릴; C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬; 또는 -O-가 개재된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬이고;

[0136] m<sub>2</sub>는 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고 0 또는 1이고,

[0137] R<sup>142</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, 0가 개재된 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알킬, 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알콕시에 의해 임의로 치환된 페닐이다.

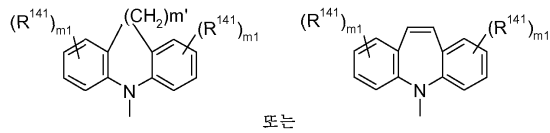
[0138] A<sup>3</sup> 및 A<sup>3'</sup>은 특히, 임의로 치환될 수 있는 페닐, 나프틸, 안트릴, 비페닐릴, 2-플루오레닐, 페난트릴 또는 페릴레닐, 예컨대



[0139]

[0140] 이거나, 또는

[0141]  $A^3$  및  $A^{3'}$ 은 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 헤테로방향족 고리, 또는 고리계, 예컨대



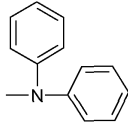
를 형성하고;  $m'$ 은 0, 1 또는 2이고;

[0142]  $m_1$ 은 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고 0, 1, 2, 3 또는 4, 특히 0, 1 또는 2, 매우 특히 0 또는 1이고;

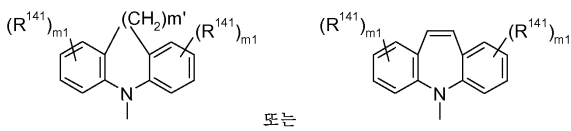
[0143]  $R^{65'}$ 은  $C_6-C_{18}$ 아릴;  $C_1-C_{18}$ 알킬 또는  $C_1-C_{18}$ 알콕시에 의해 치환된  $C_6-C_{18}$ 아릴;  $C_1-C_{18}$ 알킬; 또는 -O-가 개재된  $C_1-C_{18}$ 알킬이고;

[0144]  $R^{116}$ ,  $R^{117}$  및  $R^{117'}$ 은 서로 독립적으로 H, 할로젠, 특히 F, -CN,  $C_1-C_{18}$ 알킬, O가 개재된  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_6-C_{24}$ 아릴;  $C_1-C_{18}$ 알킬 또는  $C_1-C_{18}$ 알콕시에 의해 치환된  $C_6-C_{24}$ 아릴;  $C_2-C_{20}$ 헤테로아릴;  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_1-C_{18}$ 알콕시에 의해 치환된  $C_2-C_{20}$ 헤테로아릴;  $C_1-C_{18}$ 알콕시,  $C_7-C_{25}$ 아르알킬;  $C_1-C_{18}$ 알킬 또는  $C_1-C_{18}$ 알콕시에 의해 치환된  $C_7-C_{25}$ 아르알킬이거나; 또는 서로에 인접한 치환기  $R^{116}$ ,  $R^{117}$  및  $R^{117'}$ 은 고리를 형성할 수 있고,

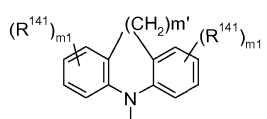
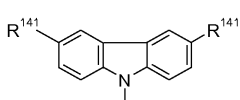
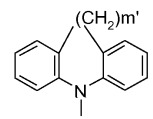
[0145]  $R^{124}$ 는  $C_6-C_{18}$ 아릴;  $C_1-C_{18}$ 알킬 또는  $C_1-C_{18}$ 알콕시에 의해 치환된  $C_6-C_{18}$ 아릴;  $C_1-C_{18}$ 알킬, -O-가 개재된  $C_1-C_{18}$ 알킬이고;  $R^{119}$  및  $R^{120}$ 은 상기 정의된 바와 같고;

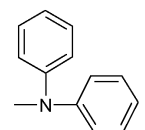
[0146]  $R^{141}$ 은 H 또는  $C_1-C_{18}$ 알킬이거나, 또는 에 의해 임의로 치환된 페닐이다.

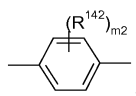
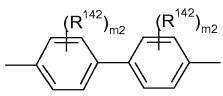
[0147]  $A^3$  및  $A^{3'}$ 이 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께 형성하는 헤테로방향족 고리 또는 고리계의 예는



이고;  $m_1$  및  $m'$ 은 서로 독립적으로 0, 1 또는 2이다.

[0148] 의 예는  및  ( $m' = 2$ )이며, 여기서  $R^{141}$ 은 H 또는

$C_1-C_{18}$ 알킬이거나, 또는 에 의해 임의로 치환된 페닐이다.

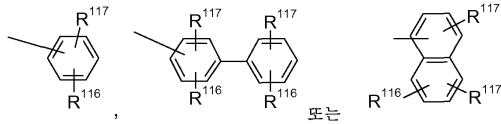
[0149] 화학식 XX에서, BU는 바람직하게는  또는 이고,

[0150]  $R^{142}$ 는  $C_1-C_{18}$ 알킬, O가 개재된  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_1-C_{18}$ 알콕시이고,

[0151]  $m_2$ 는 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고 0 또는 1이고,

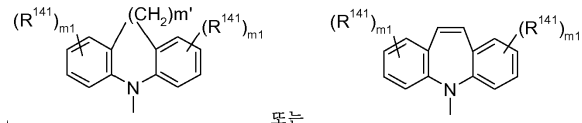
[0152]  $A^3$  및  $A^{3'}$ 은 바람직하게는 서로 독립적으로





[0153]

이거나, 또는  $A^3$  및  $A^{3'}$ 은 이들이 결합되어 있는 질소 원자와 함께



헤테로방향족 고리, 또는 고리계, 예컨대 '은 0 또는 1이고,

또는

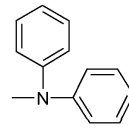
를 형성하고;  $m'$

[0154]

$R^{116}$  및  $R^{117'}$ 은 서로 독립적으로 H,  $C_1-C_{18}$ 알킬, 0가 개재된  $C_1-C_{18}$ 알킬이고,

[0155]

$m1$ 은 각 경우에 동일하거나 상이할 수 있고 0 또는 1이고,

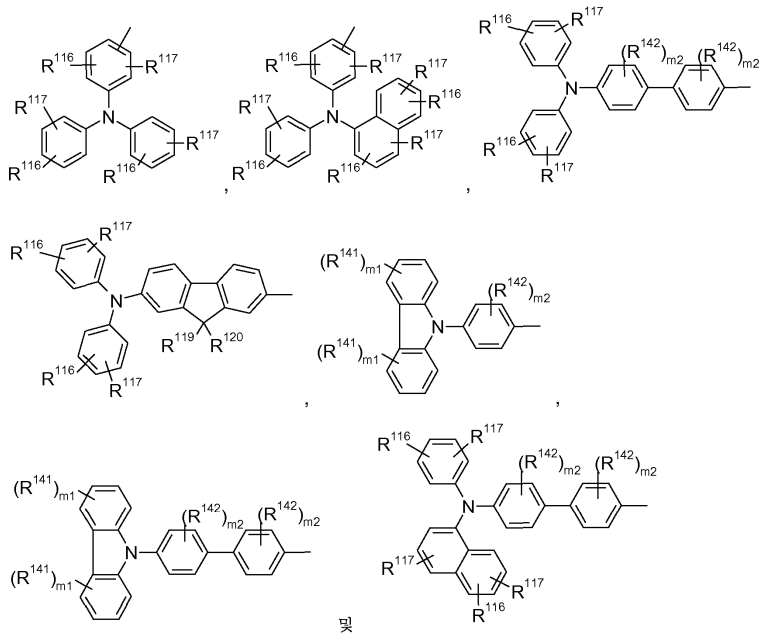


[0156]

$R^{141}$ 은  $C_1-C_{18}$ 알킬, 0가 개재된  $C_1-C_{18}$ 알킬,  $C_1-C_{18}$ 알콕시, 또는 에 의해 임의로 치환된 페닐이다.

[0157]

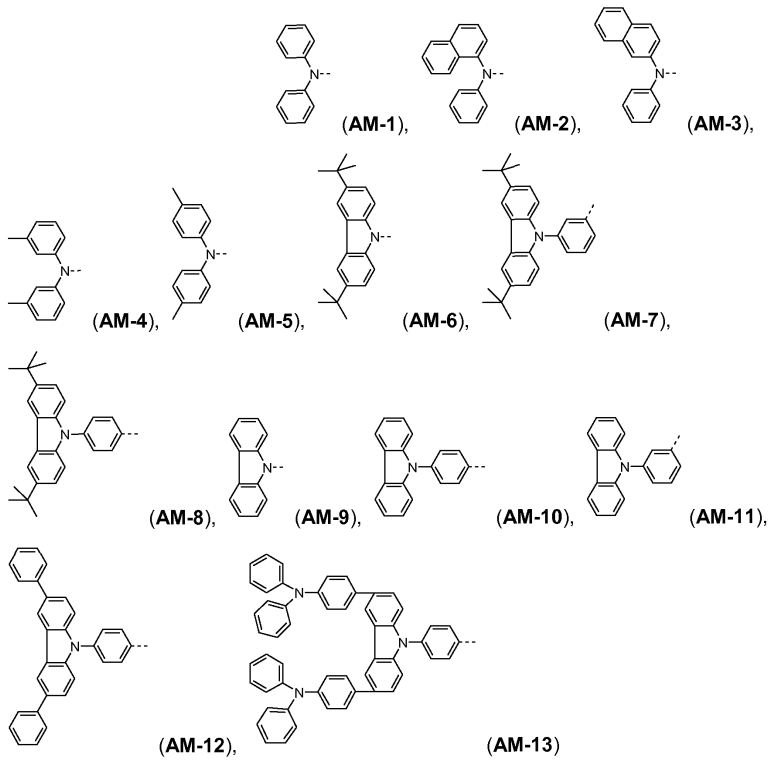
기  $-BU-N(A^3)_{A^{3'}}$ 의 예는



[0158]

[0159]

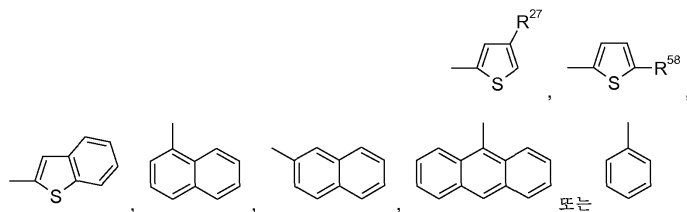
이고, 여기서,  $R^{116}$ ,  $R^{117}$ ,  $R^{119}$ ,  $R^{120}$ ,  $R^{141}$ ,  $R^{142}$ ,  $m1$  및  $m2$ 는 상기 정의된 바와 같다. 구체적인 예는 다음에 나타낸 기 AM-1 내지 AM-13이다.



[0160]

[0161]

$R^3$  및  $R^4$ 는 바람직하게는 수소,



[0162]

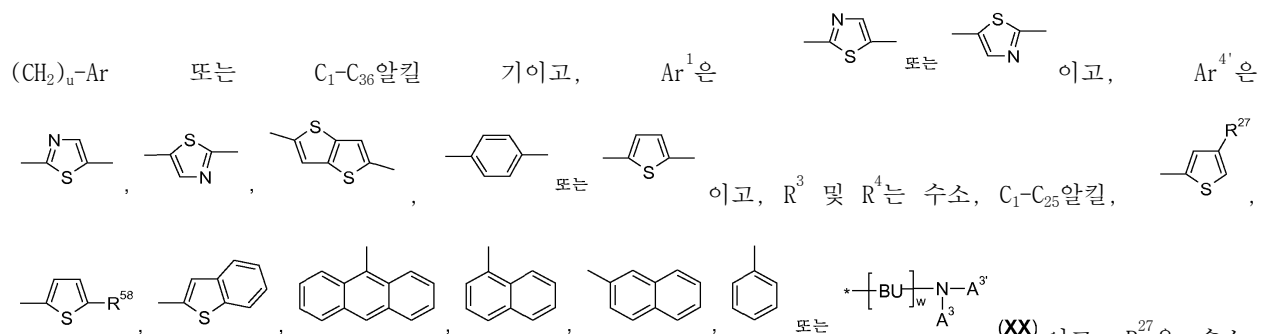
, 또는 기 AM-1 내지 AM-13으로부터 선택되고, 여기서  $R^{27}$ 은 수소,  $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$  또는  $C_1-C_{25}$ 알킬 기이고,  $R^{58}$ 은 수소를 제외한  $R^{27}$ 의 의미를 가지며,  $R^{203}$  및  $R^{204}$ 는 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1-C_4$ 알킬을 나타내고, Ar은  $C_1-C_8$ 알킬 및/또는  $C_1-C_8$ 알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸을 나타내고, u는 0, 1, 2, 3 또는 4를 나타낸다.

[0163]

바람직한 실시양태에서 본 발명은 화학식

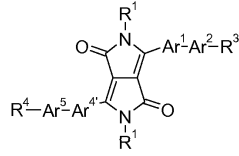





의 화합물에 관한 것이며, 여기서  $R^1$ 은  $-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$  또는  $C_1-C_{36}$ 알킬 기이고,  $Ar^{1'}$ 은














$-CR^{203}R^{204}-(CH_2)_u-Ar$  또는  $C_1-C_{25}$ 알킬 기이고,  $R^{58}$ 은 수소를 제외한  $R^{27}$ 의 의미를 가지며,  $R^{203}$  및  $R^{204}$ 는 서로 독립

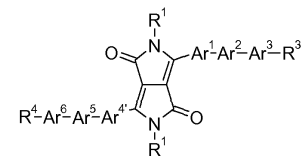
적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬을 나타내고, Ar은 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬 및/또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸을 나타내고, u는 0, 1, 2, 3 또는 4를 나타낸다.












[0164] 또 다른 바람직한 실시양태에서 본 발명은 화학식  의 화합물에 관한 것이며, 여기서 R<sup>1</sup>은 -CR<sup>203, 204</sup>R<sup>204</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-Ar 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>알킬 기이고, Ar<sup>1</sup>은  또는  이고, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>4'</sup> 및 Ar<sup>5</sup>는 서로 독립적으로







[0165] , , , , 또는  (IV)이며, 여기서 R<sup>100</sup>은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬 또는 C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬이고; R<sup>5</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬이고; R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬이고, p는 0, 1 또는 2이고; R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬,

[0166] , , , , , 또는  (XX) 이고, R<sup>27</sup>은 수소, -CR<sup>203, 204</sup>R<sup>204</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-Ar 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬 기이고, R<sup>58</sup>은 수소를 제외한 R<sup>27</sup>의 의미를 가지며, R<sup>203</sup> 및 R<sup>204</sup>는 서로 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬을 나타내고, Ar은 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬 및/또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸을 나타내고, u는 0, 1, 2, 3 또는 4를 나타낸다.



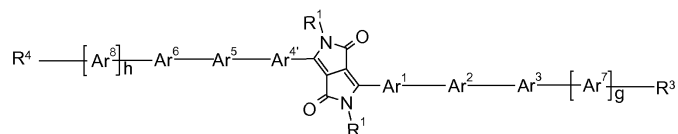
[0167] 또 다른 바람직한 실시양태에서, 본 발명은 화학식  의 화합물에 관한 것이며, 여기서 R<sup>1</sup>은 -CR<sup>203, 204</sup>R<sup>204</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-Ar 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>알킬 기이고, Ar<sup>1</sup>은  또는  이고, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>4'</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>6</sup> 및 Ar<sup>5</sup>

는 서로 독립적으로 , , , , 또는  (IV) 또는  (XX) 이고, 여기서 R<sup>100</sup>은 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬 또는 C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬이고; R<sup>5</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬이고; R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬이고, p는 0, 1 또는 2이고; R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬 기,



, , , , , 또는  이고, R<sup>27</sup>은 수소, -CR<sup>203, 204</sup>R<sup>204</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-Ar 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬 기이고, R<sup>58</sup>은 수소를 제외한 R<sup>27</sup>의 의미를 가지며, R<sup>203</sup> 및 R<sup>204</sup>는 서로 독립적으로 수

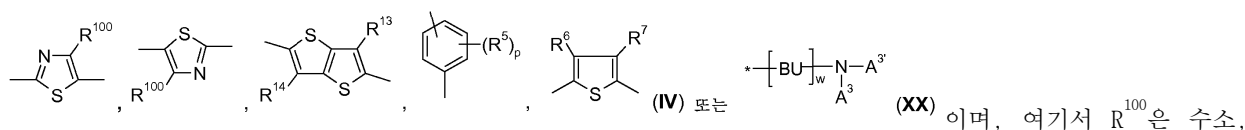
소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>알킬이고, Ar은 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알킬 및/또는 C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>알콕시에 의해 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐 또는 1- 또는 2-나프틸을 나타내고, u는 0, 1, 2, 3 또는 4를 나타낸다.

[0168] 또 다른 바람직한 실시양태에서 본 발명은 화학식

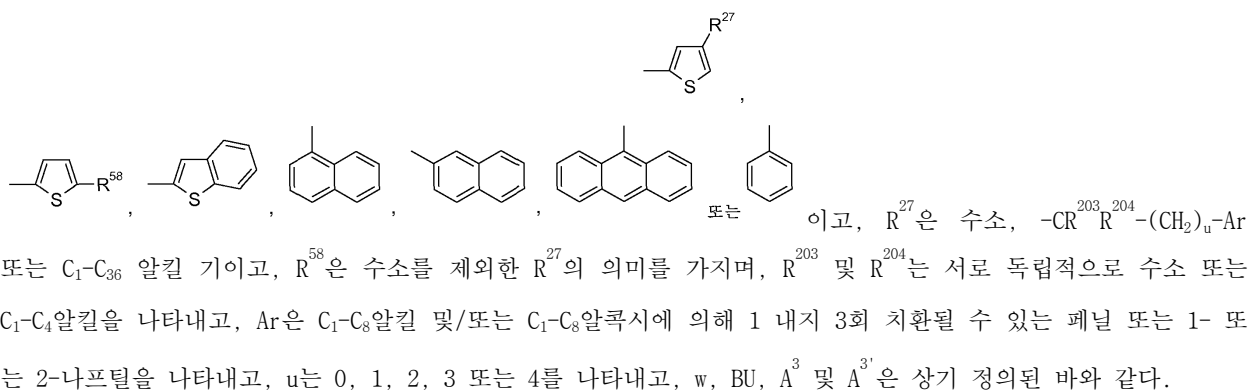


[0169]  $R^1$  의 화합물에 관한 것이며, 여기서 g는 1 또는 2이

고, h는 1 또는 2이고, R<sup>1</sup>은 -CR<sup>203</sup>R<sup>204</sup>-(CH<sub>2</sub>)<sub>u</sub>-Ar 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>36</sub>알킬 기이고, Ar<sup>1</sup>은  또는  이고, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup> 및 Ar<sup>8</sup>은 서로 독립적으로



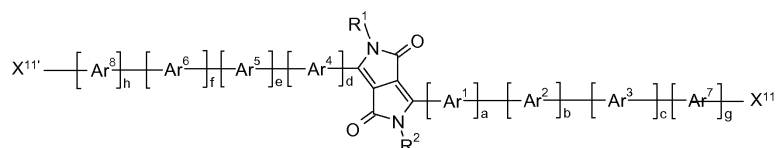
C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬 또는 C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬이고; R<sup>5</sup>는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬이고; R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>13</sup> 및 R<sup>14</sup>는 서로 독립적으로 수소, C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>아르알킬 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬이고, p는 0, 1 또는 2이고; R<sup>3</sup> 및 R<sup>4</sup>는 수소, C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬 기,



[0172] 특히 바람직한 화합물의 예는 청구항 제10항에 나타난 화합물 A-1 내지 A-54이다.

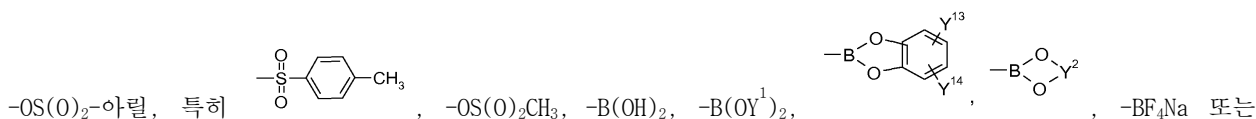
[0173] 하기 화학식 L의 화합물은 화학식 I의 화합물의 제조에서 중간체를 나타내고, 본 발명의 추가의 대상을 형성한다.

[0174] <화학식 L>

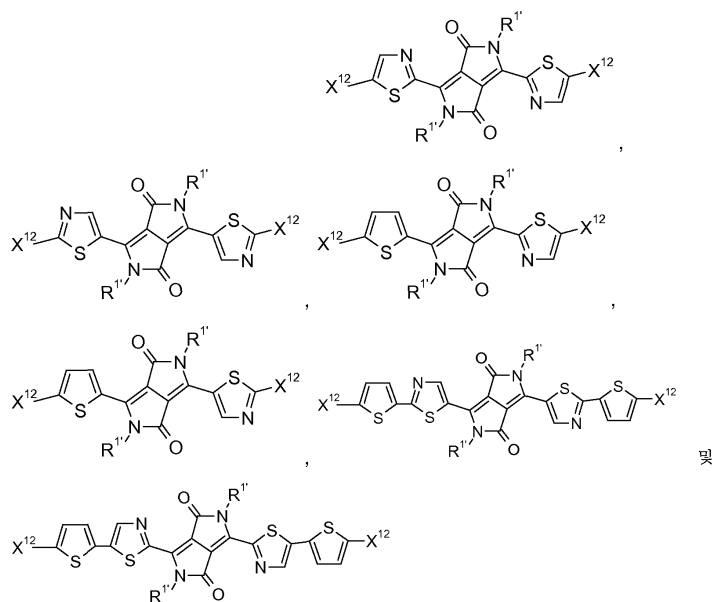


[0175]

[0176]  $X^{11}$  및  $X^{11'}$ 은 서로 독립적으로 할로젠, 특히 Br 또는 I,  $ZnX^{12}$ ,  $-SnR^{207}R^{208}R^{209}$ 를 나타내고, 여기서  $R^{207}$ ,  $R^{208}$  및  $R^{209}$ 는 동일하거나 상이하고 H 또는  $C_1-C_6$ 알킬이고, 여기서 2개의 라디칼이 공통 고리를 임의로 형성하고, 이들 라디칼은 임의로 분지형 또는 비분지형이고,  $X^{12}$ 는 할로젠 원자, 매우 특히 I 또는 Br이거나; 또는  $-OS(O)_nCF_3$ ,




-BF<sub>4</sub>K이고, 여기서 Y<sup>1</sup>은 각 경우에 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬 기이고, Y<sup>2</sup>는 각 경우에 독립적으로 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>알킬렌 기, 예컨대 -CY<sup>3</sup>Y<sup>4</sup>-CY<sup>5</sup>Y<sup>6</sup>- 또는 -CY<sup>7</sup>Y<sup>8</sup>-CY<sup>9</sup>Y<sup>10</sup>-CY<sup>11</sup>Y<sup>12</sup>-이고, 여기서 Y<sup>3</sup>, Y<sup>4</sup>, Y<sup>5</sup>, Y<sup>6</sup>, Y<sup>7</sup>, Y<sup>8</sup>, Y<sup>9</sup>, Y<sup>10</sup>, Y<sup>11</sup> 및 Y<sup>12</sup>는 서로 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬 기, 특히 -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- 또는 -CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-이고, Y<sup>13</sup> 및 Y<sup>14</sup>는 서로 독립적으로 수소 또는 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬 기이고, a, b, c, d, e, f, g, h, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, Ar<sup>1</sup>, Ar<sup>2</sup>, Ar<sup>3</sup>, Ar<sup>4</sup>, Ar<sup>5</sup>, Ar<sup>6</sup>, Ar<sup>7</sup> 및 Ar<sup>8</sup>은 상기 정의된 바와 같고, 단 하기 화합물



[0177]

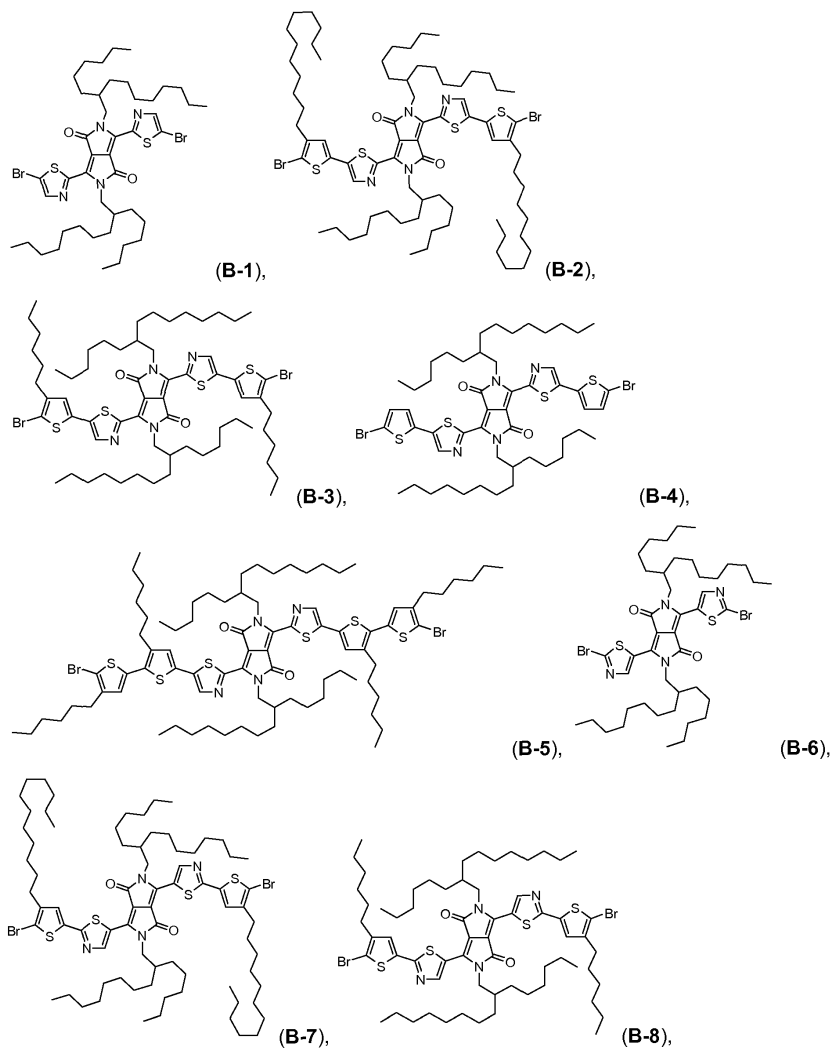
은 배제되고, 여기서 X<sup>12</sup>는 -B(OH)<sub>2</sub>,

-B(OY<sup>30</sup>)<sub>2</sub>, , -BF<sub>3</sub>Na, -BF<sub>3</sub>N(Y<sup>33</sup>)<sub>4</sub> 또는 -BF<sub>3</sub>K이고, Y<sup>30</sup>은 각 경우에 독립적으로 C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>알킬 기이고, Y<sup>31</sup>은 각 경우에 독립적으로 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>알킬렌 기이고, Y<sup>33</sup>은 H이거나, 또는 O가 임의로 개재될 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬 기이다.

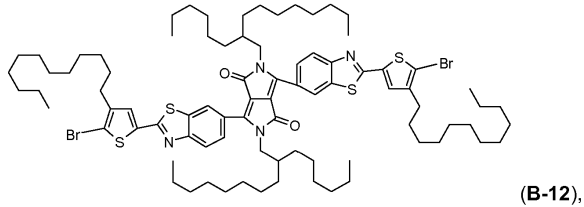
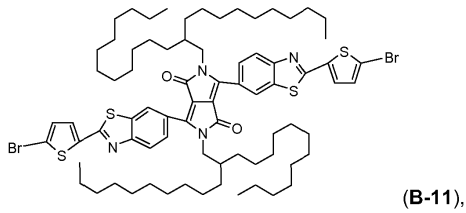
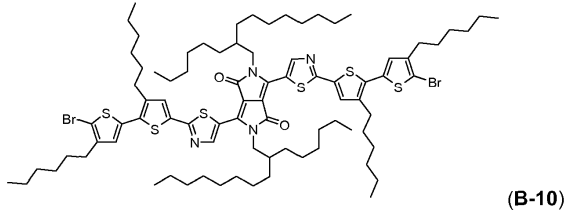
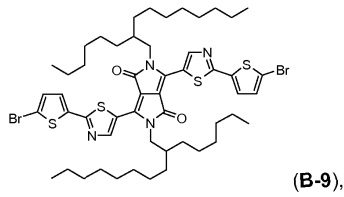
[0178]

본 발명의 바람직한 실시양태에서, Ar<sup>1</sup> (및 선택적으로 Ar<sup>4</sup>)은 1개 이상의 기에 의해 임의로 치환될 수 있는, 1개 이상의 티아졸 고리를 함유하는 환상 (방향족) 헤테로시클릭 고리계이다.

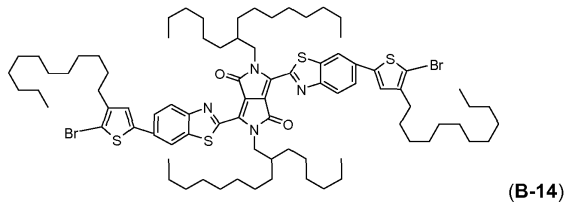
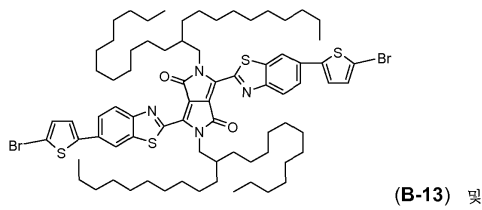
[0179] 화학식 I의 화합물의 제조를 위해 특히 적합한 중간체는, 예를 들어 아래 보여지는 화합물이다.



[0180]

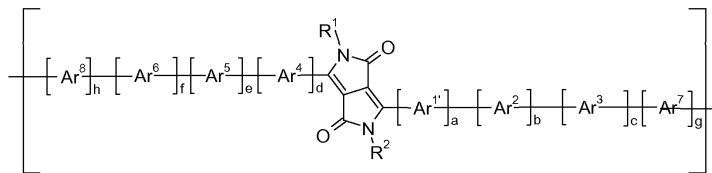


[0181]



[0182]

[0183] 화학식 L의 화합물은 중합체를 제조하는데 사용될 수 있다. 화학식



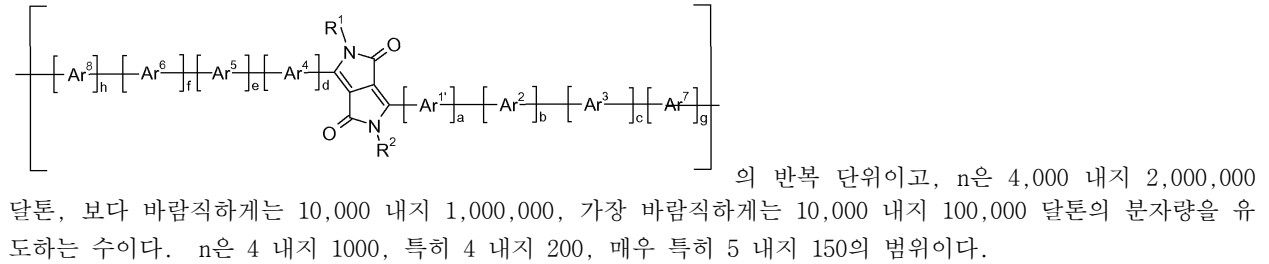
의 반복 단위를 포함하는 중합체는 신규하며, 본 발명의 추가의 대상이 되고, 여기서  $Ar^{1'}$ 은 1개 이상의 기에 의해 임의로 치환될 수 있는, 1개 이상의 티아졸 고리를 함유하는 환상 (방향족) 헤테로시클릭 고리계이고, a, b, c, d, e, f, g, h,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$  및  $Ar^8$ 은 상기 정의된 바와 같다.

[0184]

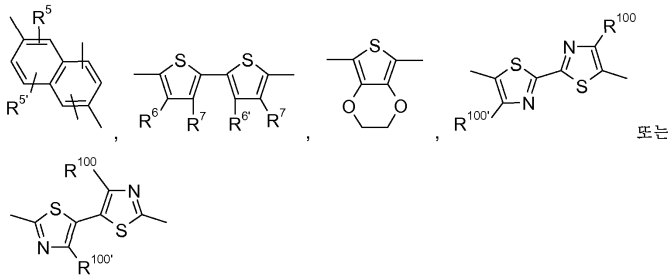
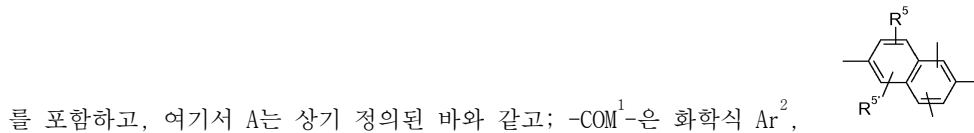
용어 중합체는 중합체뿐만 아니라 올리고머를 포함한다. 본 발명의 올리고머는 < 4,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는다. 본 발명의 중합체는 바람직하게는 4,000 달톤 이상, 특히 4,000 내지 2,000,000 달톤, 보다 바람직하게는 10,000 내지 1,000,000, 가장 바람직하게는 10,000 내지 100,000 달톤의 중량 평균 분자량을 갖는다.

분자량은 폴리스티렌 표준물을 사용한 고온 겔 투과 크로마토그래피 (HT-GPC)에 따라 측정된다. 본 발명의 중합체는 바람직하게는 1.01 내지 10, 보다 바람직하게는 1.1 내지 3.0, 가장 바람직하게는 1.5 내지 2.5의 다분산도를 갖는다.

[0185] 본 발명의 바람직한 실시양태에서 중합체는 화학식  $^*-[A]_n^*$ 의 단독중합체이고, 여기서 A는 화학식

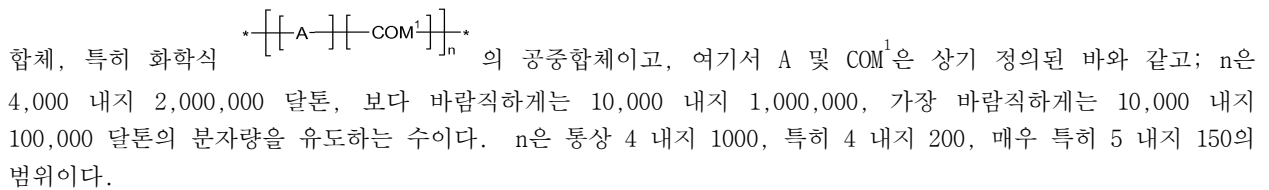


[0186] 추가의 바람직한 실시양태에서 중합체는 화학식  $^*-[A]_n^*$  및  $^*-[COM^1]_m^*$  (II)의 1개 이상의 (반복) 단위(들)

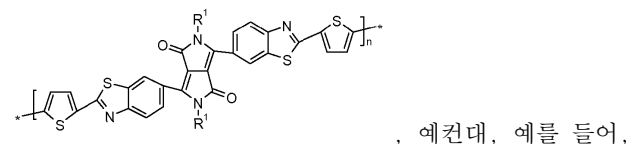


[0187] 로부터 선택되는 반복 단위이고, 여기서 a, b, c, d, e, f, g, h,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{100}$ ,  $Ar^2$ ,  $Ar^3$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^5$ ,  $Ar^6$ ,  $Ar^7$  및  $Ar^8$ 은 상기 정의된 바와 같고,  $R^{6'}$  및  $R^{7'}$ 은  $R^6$ 의 의미를 갖고,  $R^{5'}$ 은  $R^5$ 의 의미를 갖고,  $R^{100'}$ 은  $R^{100}$ 의 의미를 갖는다.

[0188] 본 발명의 바람직한 실시양태에서 중합체는 하기 화학식  $^*-[A]_n-[COM^1]_m^*$  (VII)의 반복 단위를 포함하는 공중

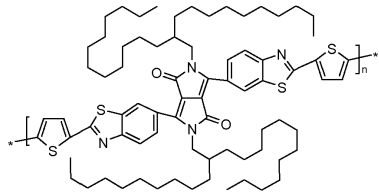


[0189] 바람직한 중합체의 예를 하기에 나타내었다.

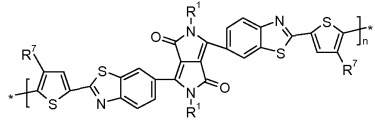


[0190]

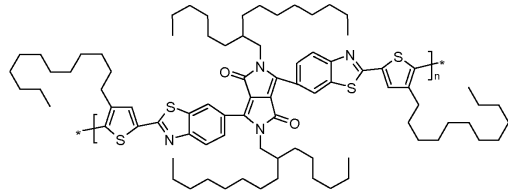




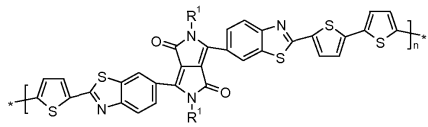
[0191] (C-1) ,



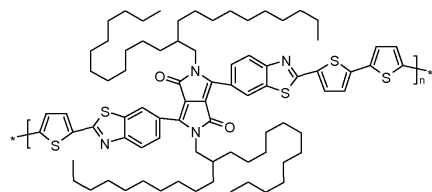
[0192] , 예컨대, 예를 들어,



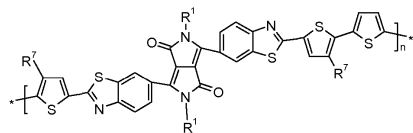
[0193] (C-2) ,



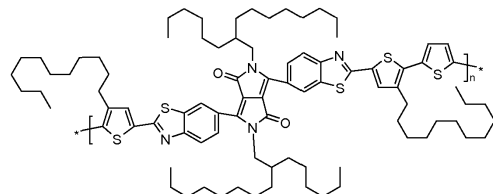
[0194] , 예컨대, 예를 들어,



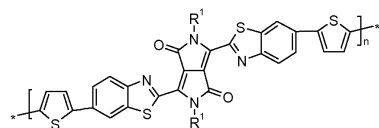
[0195] (C-3) ,



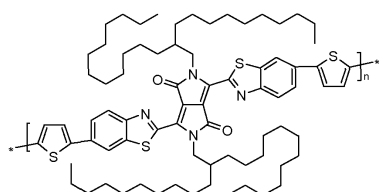
[0196] , 예컨대, 예를 들어,



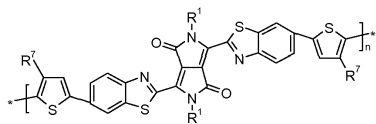
[0197] (C-4) ,



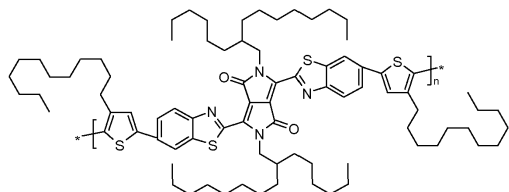
[0198] , 예컨대, 예를 들어,



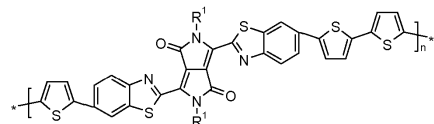
[0199] (C-5) ,



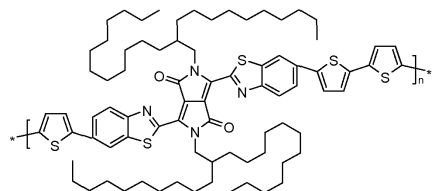
[0200] , 예컨대, 예를 들어,



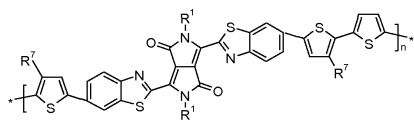
[0201] (C-6) ,



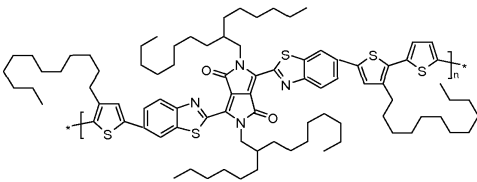
[0202] , 예컨대, 예를 들어,



[0203] (C-7) , 및



[0204] , 예컨대, 예를 들어,



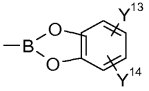
[0205] (C-8)

[0206] (상기 식에서, R<sup>1</sup> 및 R<sup>7</sup>은 상기 정의된 바와 같음). 바람직하게는, R<sup>1</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub>알킬이고, R<sup>7</sup>은 C<sub>1</sub>-C<sub>25</sub>알킬이다. 중합체 C-5 내지 C-8은 중합체 C-1 내지 C-4보다 더 바람직하다.

[0207] 화학식  $\left[ \text{---A---} \right]_n \left[ \text{---COM}^1 \right]_m$ 의 공중합체는, 예를 들어 스즈끼(Suzuki) 반응에 의해 수득될 수 있다. 방향족 보로네이트와 할로게니드, 특히 브로마이드의 축합 반응 (일반적으로 "스즈끼 반응"으로서 언급됨)은, 문헌 [N. Miyaura and A. Suzuki in Chemical Reviews, Vol. 95, pp. 457-2483 (1995)]에서 보고된 바와 같이 다양한 유기 관능기의 존재를 견뎌낸다. 바람직한 축합제는 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디-알콕시비페닐/팔라듐(II)아세테이트, 트리-알킬-포스포늄 염/팔라듐(0) 유도체 및 트리-알킬포스핀/팔라듐(0) 유도체이다. 특히 바람직한 축합제는 2-디시클로헥실포스포노-2',6'-디-메톡시비페닐 (sPhos)/팔라듐(II)아세테이트, 및 트리-tert-부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트 ((t-Bu)<sub>3</sub>P<sup>+</sup> HBF<sub>4</sub><sup>-</sup>)/트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>) 및 트리-tert-부틸포스핀 (t-Bu)<sub>3</sub>P/트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>)이다. 이 반응은 고분자량 중합체 및 공중합체를 제조하는데 적용될 수 있다.

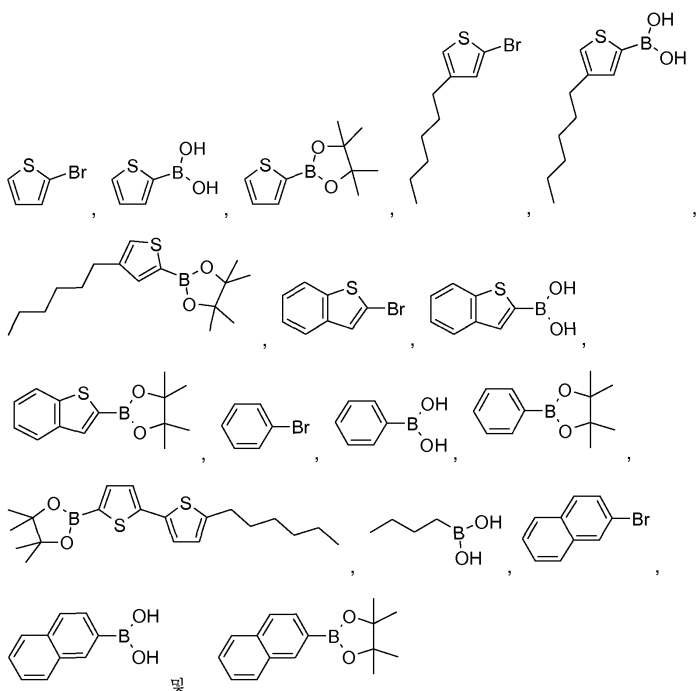
[0208] 화학식  $\left[ \text{---A---} \right]_n \left[ \text{---COM}^1 \right]_m$ 에 상응하는 중합체를 제조하기 위해, 화학식 X<sup>20</sup>---A---X<sup>20</sup>의 디할로게니드를 등몰량의 화학식 X<sup>21</sup>---COM<sup>1</sup>---X<sup>21</sup>에 해당하는 디보론산 또는 디보로네이트와 반응시키거나, 또는

[0209]

화학식  $X^{20}[-COM]_n-X^{20}$ 의 디할로게니드를 등몰량의 화학식  $X^{21}-A-X^{21}$ 에 상응하는 디보론산 또는 디보로네이트와 반응시키고 (용매 중에서 또한 촉매의 존재 하에), 여기서  $X^{20}$ 은 할로젠, 특히 Br이고,  $X^{21}$ 은 각 경우에 독립적으로  $-B(OH)_2$ ,  $-B(OY^1)_2$ ,  또는  $-B(OY^2)_2$ 이고, 여기서  $Y^1$ 은 각 경우에 독립적으로  $C_1-C_{10}$ 알킬 기이고,  $Y^2$ 는 각 경우에 독립적으로  $C_2-C_{10}$ 알킬렌기, 예컨대  $-CY^3Y^4-CY^5Y^6-$  또는  $-CY^7Y^8-CY^9Y^{10}-CY^{11}Y^{12}-$ 이고, 여기서  $Y^3$ ,  $Y^4$ ,  $Y^5$ ,  $Y^6$ ,  $Y^7$ ,  $Y^8$ ,  $Y^9$ ,  $Y^{10}$ ,  $Y^{11}$  및  $Y^{12}$ 는 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1-C_{10}$ 알킬 기, 특히  $-C(CH_3)_2C(CH_3)_2-$ ,  $-C(CH_3)_2CH_2C(CH_3)_2-$  또는  $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$ 이고,  $Y^{13}$  및  $Y^{14}$ 는 서로 독립적으로 수소 또는  $C_1-C_{10}$ 알킬 기이다. 반응은 전형적으로 방향족 탄화수소 용매, 예컨대 톨루엔, 크실렌 중에서 약 0℃ 내지 180℃에서 수행된다. 또한, 다른 용매, 예컨대 디메틸포름아미드, 디옥산, 디메톡시에탄 및 테트라히드로푸란을 단독으로, 또는 방향족 탄화수소와의 혼합물로 사용할 수 있다. 수성 염기, 바람직하게는 탄산나트륨 또는 중탄산나트륨, 인산칼륨, 탄산칼륨 또는 중탄산칼륨을 보론산, 보로네이트에 대한 활성화제로서 또한 HBr 스캐빈저로서 사용한다. 중합 반응에는 0.2 내지 100시간이 걸릴 수 있다. 유기 염기, 예컨대, 예를 들어 테트라알킬암모늄 히드록시드, 및 상이동 촉매, 예컨대 TBAB가 붕소의 활성을 촉진시킬 수 있다 (예를 들어, 문헌 [Leadbeater & Marco; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 42 (2003) 1407] 및 그에 인용된 참고문헌 참조). 반응 조건에 대한 다른 변화는 문헌 [T. I. Wallow and B. M. Novak in J. Org. Chem. 59 (1994) 5034-5037]; 및 [M. Remmers, M. Schulze, and G. Wegner in Macromol. Rapid Commun. 17 (1996) 239-252]에 의해 제공된다. 분자량의 조절은 과량의 디브로마이드, 디보론산 또는 디보로네이트, 또는 사슬 종결제의 사용에 의해 가능하다.

[0210]

원하는 경우에, 일관능성 할라이드, 보로네이트, 예컨대, 예를 들어, 일관능성 아릴 할라이드 또는 아릴 보로네이트는 말단 아릴 기를 형성하게 될 이러한 반응에서 사슬-종결제로서 이용될 수 있다.



[0211]

[0212]

스즈키 반응에서 단량체 공급물의 순서 및 조성을 조절함으로써 생성된 공중합체 중의 단량체 단위의 배열을 조절할 수 있다.

[0213]

본 발명의 중합체는 또한, 스틸(Stille) 커플링에 의해 합성할 수 있다 (예를 들어, 문헌 [Babudri et al., J. Mater. Chem., 2004, 14, 11-34; J. K. Stille, Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 1986, 25, 508] 참조). 화학식 II에 상응하는 중합체를 제조하기 위해, 팔라듐-함유 촉매의 존재 하에 0℃ 내지 200℃ 범위의 온도에서 불

활성 용매 중에서, 화학식  $X^{20}-A-X^{20}$ 의 디할로게니드를 등몰량의 화학식  $X^{21'}-[COM^1]_n-X^{21'}$ 에 상응하는 유기 주석 화합물과 반응시키거나, 또는 화학식  $X^{20}-[COM^1]_n-X^{20}$ 의 디할로게니드를 등몰량의 화학식  $X^{21'}-A-X^{21'}$ 에 상응하는 유기 주석 화합물과 반응시킨다 (여기서,  $X^{21'}$ 은 각 경우에 독립적으로  $-SnR^{207}R^{208}R^{209}$ 이며, 여기서  $R^{207}$ ,  $R^{208}$  및  $R^{209}$ 는 동일하거나 상이하고, H 또는  $C_1-C_6$ 알킬이거나, 또는 기  $R^{207}$ ,  $R^{208}$  및  $R^{209}$  중 2개는 고리를 형성하고, 이들 기는 임의로 분지화됨). 여기서는 사용된 모든 단량체의 전체가 매우 균형잡힌 비율의 유기주석 기능 대 할로젠 기능을 갖도록 보장되어야 한다. 또한, 일관능성 시약으로의 말단-캡핑에 의해 반응 종결시 임의의 과량의 반응성 기를 제거하는 것이 유리한 것으로 나타날 수 있다. 공정을 수행하기 위해, 바람직하게는 주석 화합물 및 할로젠 화합물을 1종 이상의 불활성 유기 용매 중에 도입하고, 0 내지 200℃, 바람직하게는 30 내지 170℃의 온도에서 1시간 내지 200시간 동안, 바람직하게는 5시간 내지 150시간 동안 교반하였다. 조 생성물은 당업자에게 공지된, 각각의 중합체에 대해 적절한 방법, 예를 들어 반복된 재-침전에 의해 또는 심지어 투석에 의해 정제될 수 있다.

[0214] 기재된 방법에 적합한 유기 용매는, 예를 들어, 에테르, 예를 들어 디에틸 에테르, 디메톡시에탄, 디에틸렌 글리콜 디메틸 에테르, 테트라히드로푸란, 디옥산, 디옥솔란, 디이소프로필 에테르 및 tert-부틸 메틸 에테르, 탄화수소, 예를 들어 헥산, 이소헥산, 헵탄, 시클로헥산, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌, 알콜, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 1-프로판올, 2-프로판올, 에틸렌 글리콜, 1-부탄올, 2-부탄올 및 tert-부탄올, 케톤, 예를 들어 아세톤, 에틸 메틸 케톤 및 이소부틸 메틸 케톤, 아마이드, 예를 들어 디메틸포름아미드 (DMF), 디메틸아세트아미드 및 N-메틸피롤리돈, 니트릴, 예를 들어 아세토니트릴, 프로피오니트릴 및 부티로니트릴, 및 이들의 혼합물이다.

[0215] 팔라듐 및 포스핀 성분은 스즈키 변형에 대해 기재된 것과 유사하게 선택되어야 한다.

[0216] 별법으로, 본 발명의 중합체는 또한, 아연 시약  $A-(ZnX^{22})_2$  (여기서,  $X^{22}$ 는 할로젠 및 할라이드임) 및  $COM^1-(X^{23})_2$  (여기서,  $X^{23}$ 은 할로젠 또는 트리플레이트임)를 사용하거나 또는  $A-(X^{23})_2$  및  $COM^1-(ZnX^{23})_2$ 를 사용하는 네기시 (Negishi) 반응에 의해 합성할 수 있다. 예를 들어, 문헌 [E. Negishi et al., Heterocycles 18 (1982) 117-22]를 참조한다.

[0217] 별법으로, 본 발명의 중합체는 또한, 유기규소 시약  $A-(SiR^{210}R^{211}R^{212})_2$  (여기서,  $R^{210}$ ,  $R^{211}$  및  $R^{212}$ 는 동일하거나 상이하고, 할로젠,  $C_1-C_6$ 알킬임) 및  $COM^1-(X^{23})_2$  (여기서,  $X^{23}$ 은 할로젠 또는 트리플레이트임)를 사용하거나, 또는  $A-(X^{23})_2$  및  $COM^1-(SiR^{210}R^{211}R^{212})_2$ 를 사용하는 히야마(Hiyama) 반응에 의해 합성될 수 있다. 예를 들어, 문헌 [T. Hiyama et al., Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1471-1478] 및 [T. Hiyama et al., Synlett (1991) 845-853]을 참조한다.

[0218] 유형 (A)<sub>n</sub>의 단독중합체는 디할라이드  $X^{20}-A-X^{20}$ 의 야마모토 커플링에 의하여 수득될 수 있으며, 여기서  $X^{20}$ 은 할로젠, 바람직하게는 브로마이드이다. 선택적으로 유형 (A)<sub>n</sub>의 단독중합체는 단위  $X^{20'}-A-X^{20'}$ 과, 예를 들어 산화제로서의 FeCl<sub>3</sub>과의 산화적 중합에 의하여 수득될 수 있으며, 여기서  $X^{20'}$ 은 수소이다.

[0219] 상기 사용된 일반 용어는 하기 의미를 갖는다.

[0220] 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기는 25개 이하의 탄소 원자 ( $C_1-C_{25}$ 알킬 기)를 갖는 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐 또는 알키닐(alkynyl) (또한 alkynyl로도 씀) 기이다.

[0221]  $C_1-C_{25}$ 알킬 ( $C_1-C_{18}$ 알킬) 기에 대한 예는 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, sec.-부틸, 이소부틸, tert.-부틸, n-펜틸, 2-펜틸, 3-펜틸, 2,2-디메틸프로필, 1,1,3,3-테트라메틸펜틸, n-헥실, 1-메틸헥실, 1,1,3,3,5,5-헥사메틸헥실, n-헵틸, 이소헵틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 1-메틸헵틸, 3-메틸헵틸, n-옥틸, 3,7-디메틸-옥틸, 1,1,3,3-테트라메틸부틸, 2-에틸헥실, 2-n-부틸-헥실, n-노닐, 데실, 2-헥실-데실, 운데실, 도데실, 트리데실, 테트라데실, 2-데실-테트라데실, 펜타데실, 헥사데실, 헵타데실, 옥타데실, 에이코실, 헤네이코실, 도코실, 테트라코실 및 펜타코실이고, 이들 중 2-데실-테트라데실이  $R^1$  및  $R^2$ 의 의미로서 특히 바람직하

다.

[0222]  $C_2$ - $C_{25}$ 알케닐 기에 대한 예는 비닐, 알릴, 메탈릴, 이소프로페닐, 2-부테닐, 3-부테닐, 이소부테닐, n-펜타-2,4-디에닐, 3-메틸-부트-2-에닐, n-옥트-2-에닐, n-도데스-2-에닐, 이소도데세닐, n-도데스-2-에닐 또는 n-옥타데스-4-에닐이다.

[0223]  $C_{2-25}$ 알키닐 기에 대한 예는 에티닐, 1-프로핀-3-일, 1-부틴-4-일, 1-펜틴-5-일, 2-메틸-3-부틴-2-일, 1,4-펜타디인-3-일, 1,3-펜타디인-5-일, 1-헥신-6-일, 시스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 트랜스-3-메틸-2-펜텐-4-인-1-일, 1,3-헥사디인-5-일, 1-옥틴-8-일, 1-노닌-9-일, 1-데신-10-일 또는 1-테트라코신-24-일이다.

[0224] 지방족 탄화수소 기와 대조적으로, 지방족 기는 임의의 비시클릭 치환기에 의해 치환될 수 있으나, 바람직하게는 비치환될 수 있다. 바람직한 치환기는 아래에 추가로 예시된 것과 같은  $C_1$ - $C_8$ 알콕시 또는  $C_1$ - $C_8$ 알킬티오 기이다. 용어 "지방족 기"는 또한 특정 비-인접한 탄소 원자가 산소에 의해 대체된 알킬 기, 예컨대  $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 을 포함한다. 후자의 기는  $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 에 의해 치환된 메틸로 간주할 수 있다.

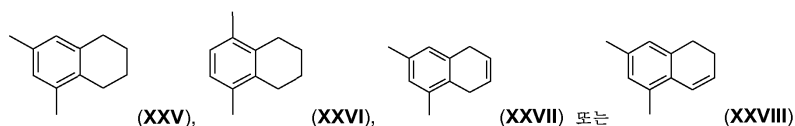
[0225] 시클로알킬 기는 전형적으로  $C_5$ - $C_{12}$ 시클로알킬, 예컨대 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸, 시클로옥틸, 시클로노닐, 시클로데실, 시클로운데실, 시클로도데실, 바람직하게는 시클로펜틸, 시클로헥실, 시클로헵틸이고, 이는 비치환되거나 1개 이상의 지방족 및/또는 시클로지방족 탄화수소 기에 의해 치환될 수 있고/거나 본원에 정의된 바와 같은 페닐 기와 축합될 수 있고/거나 페닐 기와 축합될 수 있다.

[0226] 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족 탄화수소 기인  $R^5$ 는 상기 예시한 바와 같은, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬, 알케닐 또는 알키닐(alkynyl) (또한 alkynyl로도 씀) 기이다.

[0227] 알킬렌은 2가 알킬, 즉 (1 대신) 2의 자유 원자기를 갖는 알킬, 예를 들어 트리메틸렌 또는 테트라메틸렌이다.

[0228] 알케닐렌은 2가 알케닐, 즉 (1 대신) 2의 자유 원자기를 갖는 알케닐, 예를 들어  $-CH_2-CH=CH-CH_2-$ 이다.

[0229] 2개의 이웃자리 기  $R^5$ 가 함께 7개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내고, 화학식 II의 기에 존재하는 2개의 기  $R^5$ 가 서로 상이할 수 있는 화학식 II의 2가 기는, 예를 들어 화학식



[0230] (XXV), (XXVI), (XXVII) 또는 (XXVIII)의 기이다.

[0231] 예를 들어,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$  및  $R^{21}$  내지  $R^{26}$ 으로 표시된  $C_1$ - $C_{25}$ 알콕시 ( $C_1$ - $C_{18}$ 알콕시)는, 예를 들어 메톡시, 에톡시, n-프로폭시, 이소프로폭시, n-부톡시, sec.-부톡시, 이소부톡시, tert.-부톡시, n-펜톡시, 2-펜톡시, 3-펜톡시, 2,2-디메틸프로폭시, n-헥소키, n-헵톡시, n-옥톡시, 1,1,3,3-테트라메틸부톡시, 2-에틸헥소키, n-노녹시, 데코키, 운데코키, 도데코키, 트리데코키, 테트라데코키, 펜타데코키, 헥사데코키, 헵타데코키 및 옥타데코키, 바람직하게는  $C_1$ - $C_4$ 알콕시이다. 용어 "알킬티오 기"는 에테르 결합의 산소 원자가 황 원자에 의해 대체된 것을 제외하고는 알콕시 기와 동일한 기를 의미한다.

[0232]  $C_6$ - $C_{24}$ 아릴은, 예를 들어 치환되거나 또는 바람직하게는 비치환된 페닐, 인데닐, 아줄레닐, 나프틸, 비페닐, as-인다세닐, s-인다세닐, 아세나프틸레닐, 플루오레닐, 페난트릴, 플루오르안테닐, 트리페닐레닐, 크리세닐, 나프타센, 피세닐, 페틸레닐, 펜타페닐, 헥사세닐, 피레닐 또는 안트라세닐, 바람직하게는 페닐, 1-나프틸, 2-나프틸, 3- 또는 4-비페닐, 9-페난트릴, 2- 또는 9-플루오레닐, 3- 또는 4-비페닐이고, 이들은 모두, 예를 들어 알킬 또는 알콕시에 의해 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0233] 예를 들어  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{12}$ ,  $R^{13}$ ,  $R^{15}$ ,  $R^{16}$ ,  $R^{17}$ ,  $R^{18}$ ,  $R^{19}$ ,  $R^{20}$ ,  $R^{21}$ ,  $R^{27}$  또는  $R^{28}$ 에 의해 표시되는  $C_7$ - $C_{25}$ 아르알킬은, 예를 들어 페닐-알킬, 예컨대 벤질, 2-벤질-2-프로필,  $\beta$ -페닐-에틸,  $\alpha$ ,  $\alpha$ -디메틸벤질, 3-페닐-프로필,  $\omega$ -페닐-부틸,  $\omega$ ,  $\omega$ -디메틸- $\omega$ -페닐-부틸,  $\omega$ -페닐-도데실,  $\omega$ -페닐-옥타데실,  $\omega$ -페닐-에이코실 및  $\omega$ -페닐-도코실이고, 여기서 페닐 잔기는, 예를 들어 알킬, 알콕시 또는 할로젠에 의해 치환되거나 또는 비치환될 수

있다.  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^{27}$  또는  $R^{28}$ 로 표시되는  $C_7$ - $C_{25}$ 알킬에 대한 바람직한 의미는, 예를 들어 3-페닐-프로필이다. 49개 이하, 바람직하게는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 헤테로방향족 기는 하기 정의된 바와 같은 헤테로아릴 기이지만, 49개 이하, 바람직하게는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는다. 헤테로아릴은, 예를 들어  $C_2$ - $C_{26}$ 헤테로아릴, 즉 5 내지 7개의 고리 원자를 갖는 고리 또는 축합 고리계이고, 여기서는 질소, 산소 또는 황은 가능한 헤테로원자이고, 이는 전형적으로 6개 이상의 공액  $\pi$ -전자를 갖는 5 내지 30개의 원자 (탄소 및 헤테로 원자 둘 다 포함)를 갖는 불포화 헤테로시클릭 기, 예컨대 티에닐, 벤조[b]티에닐, 디벤조[b,d]티에닐, 티안트레닐, 푸릴, 푸르푸릴, 2H-피라닐, 벤조푸라닐, 이소벤조푸라닐, 디벤조푸라닐, 페녹시티에닐, 피롤릴, 이미다졸릴, 피라졸릴, 피리디닐, 비피리디닐, 트리아지닐, 피리미디닐, 피라지닐, 피리다지닐, 인돌리지닐, 이소인돌릴, 인돌릴, 인다졸릴, 퓨리닐, 퀴놀리지닐, 키놀릴, 이소키놀릴, 프탈라지닐, 나프티리디닐, 키녹살리닐, 키나졸리닐, 신놀리닐, 프테리디닐, 카르바졸릴, 카르볼리닐, 벤조트리아졸릴, 벤조사졸릴, 페난트리디닐, 아크리디닐, 피리미디닐, 페난트롤리닐, 페나지닐, 이소티아졸릴, 페노티아지닐, 이속사졸릴, 푸라자닐 또는 페녹사지닐이고, 이는, 예를 들어 알킬에 의해 치환되거나 비치환될 수 있다.

[0234] 지방족 탄화수소 기와 대조적으로, 지방족 기는 임의의 비시클릭 치환기에 의해 치환될 수 있으나, 바람직하게는 비치환될 수 있다. 바람직한 치환기는 아래에 추가로 예시된 것과 같은  $C_1$ - $C_8$ 알콕시 또는  $C_1$ - $C_8$ 알킬티오 기이다. 용어 "지방족 기"는 또한 특정 비-인접한 탄소 원자가 산소에 의해 대체된 알킬 기, 예컨대  $-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 을 포함한다. 후자의 기는  $-O-CH_2-CH_2-O-CH_3$ 에 의해 치환된 메틸로 간주할 수 있다.

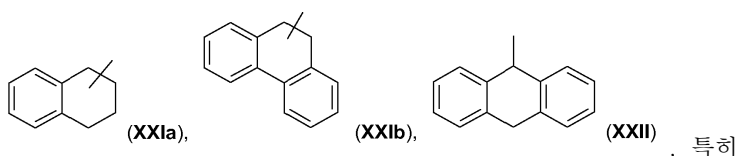
[0235] 시클로지방족 탄화수소 기는, 1개 이상의 지방족 및/또는 시클로지방족 탄화수소 기에 의해 치환될 수 있는 시클로알킬 또는 시클로알케닐 기이다.

[0236] 시클로지방족-지방족 기는 시클로지방족 기에 의해 치환된 지방족 기이고, 여기서 용어 "시클로지방족" 및 "지방족"은 본원에 주어진 의미를 갖고, 자유 원자가는 지방족 잔기로부터 연장된다. 따라서, 시클로지방족-지방족 기는, 예를 들어 시클로알킬-알킬 기이다.

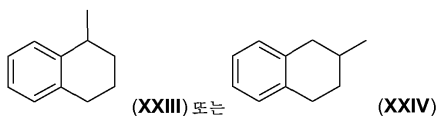
[0237] 시클로알킬-알킬 기는 시클로알킬 기에 의해 치환된 알킬 기, 예를 들어 시클로헥실-메틸이다.

[0238] "시클로알케닐 기"는 1개 이상의 이중 결합을 함유하는 불포화 시클로지방족 탄화수소 기, 예컨대 시클로펜테닐, 시클로헥타디에닐, 시클로헥세닐 등을 의미하고, 이는 1개 이상의 지방족 및/또는 시클로지방족 탄화수소 기에 의해 치환 또는 비치환될 수 있고/거나 페닐 기와 축합될 수 있다.

[0239] 예를 들어, 시클로알킬 또는 시클로알케닐 기, 특히 시클로헥실 기는  $C_1$ - $C_4$ -알킬로 1 내지 3회 치환될 수 있는 페닐과 1 또는 2회 축합될 수 있다. 이러한 축합된 시클로헥실 기의 예는 하기 화학식의 기이다.



[0240]



[0241]

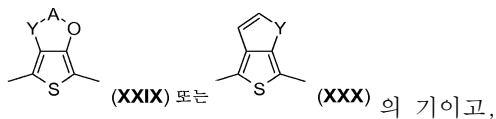
[0242] (이는 페닐 잔기에서  $C_1$ - $C_4$ -알킬로 1 내지 3회 치환될 수 있음).

[0243] 치환된 시클로지방족 탄화수소 기의 바람직한 치환기는, 예를 들어  $C_1$ - $C_8$ 알콕시 또는  $C_1$ - $C_8$ 알킬티오 기이다.

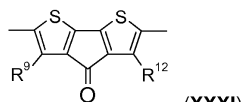
[0244] 산소에 인접하지 않은 탄소 원자가 산소에 의해 대체될 수 있는  $C_2$ - $C_{18}$ 알킬렌디옥시는, 예를 들어 화학식  $-O-CH_2-O-CH_2-CH_2-O-$ 의 기이다.

[0245] 화학식 XI의 기의 치환기  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ 으로서, 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 지방족, 시클로지방족, 시클로지방족-지방족, 방향족, 방향족-지방족, 헤테로방향족 또는 헤테로방향족-지방족 기는 상기 정의된 의미를 갖는다. 화학식 XI의 바람직한 기는 4-비페닐 기이고, 이는 상기 용어의 범주 내에서 치환 또는 비치환될 수 있다.

[0246]  $R^6$  및  $R^7$ 이 함께, 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 둘 다 결합될 수 있고 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내는 화학식 IV의 2가 기는, 예를 들어 화학식



[0247] 상기 식에서, A는 25개 이하의 탄소 원자를 갖는 선형 또는 분지형 알킬렌, 바람직하게는 1개 이상의 알킬 기에 의해 치환될 수 있는 에틸렌 또는 프로필렌을 나타내고, Y는 산소 또는 황을 나타낸다. 예를 들어, 화학식 -Y-A-O-의 2가 기는 -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- 또는 -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-를 나타낸다.



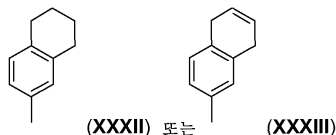
[0248]  $R^{10}$  및  $R^{11}$ 이 함께 옥소를 나타내는 화학식 VI의 2가 기는 화학식

[0249] 산소에 인접하지 않은 탄소 원자가 산소에 의해 대체될 수 있는 C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>알콕시는, 예를 들어 화학식 -O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OCH<sub>3</sub>, -O-(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, -O-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -O-[CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O]<sub>n'</sub>-CH<sub>3</sub> (여기서 n' = 1-10), -O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> 및 -O-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub> 중 하나의 기이다.

[0250] 용어 "카르바모일 기"는 전형적으로는 C<sub>1-18</sub>카르바모일 라디칼, 바람직하게는 C<sub>1-8</sub>카르바모일 라디칼 (이는 비치환 또는 치환될 수 있음), 예컨대, 예를 들어, 카르바모일, 메틸카르바모일, 에틸카르바모일, n-부틸카르바모일, tert-부틸카르바모일, 디메틸카르바모일옥시, 모르폴리노카르바모일 또는 피롤리디노카르바모일이다.

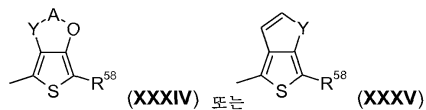
[0251] 할로젠은 플루오로, 클로로, 브로모 또는 요오도이다.

[0252] 서로 이웃자리에 있는 2개의 기  $R^{22}$  내지  $R^{26}$ 이 함께 8개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타



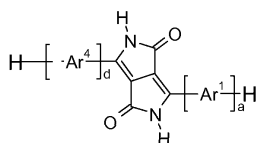
기서 상기 화학식 XXXII의 기에서  $R^{23}$  및  $R^{24}$ 는 함께 1,4-부틸렌을 나타내고, 상기 화학식 XXXIII의 기에서  $R^{23}$  및  $R^{24}$ 는 함께 1,4-부트-2-엔-일렌을 나타낸다.

[0253]  $R^{27}$  및  $R^{28}$ 이 함께, 산소 및/또는 황을 통해 티에닐 잔기에 둘 다 결합될 수 있고 25개 이하의 탄소 원자를 가질 수 있는 알킬렌 또는 알케닐렌을 나타내는 화학식 XII의 기는, 예를 들어 화학식



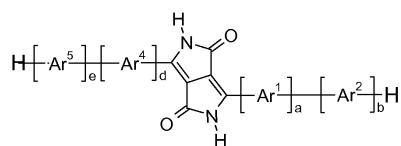
알킬렌, 바람직하게는 1개 이상의 알킬 기에 의해 치환될 수 있는 에틸렌 또는 프로필렌을 나타내고, Y는 산소 또는 황을 나타낸다. 예를 들어, 화학식 -Y-A-O-의 2가 기는 -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O- 또는 -O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-를 나타낸다.

[0254] 화학식 I의 화합물은 공지된 방법에 의해 제조할 수 있다.



[0255] 가능한 제조 경로는 화학식





(XXXV) (여기서, a 및 d는 1을

주어진 의미를 가진)의 화합물 또는 화학식

나타내고, b 및 e는 1을 나타내고,  $Ar^1$ ,  $Ar^4$ ,  $Ar^2$  및  $Ar^5$ 는 상기 주어진 의미를 가진)의 화합물로부터 출발한다.

[0256]

상기 화학식 XXXIV 및 XXXV의 출발 화합물은 US4,579,949에 기재된 바와 같이, 1몰의 디숙시네이트, 예컨대 디메틸 숙시네이트를 1몰의 화학식  $H-Ar^1-CN$  (XXXVI) 또는  $H-Ar^4-CN$  (XXXVII)의 니트릴, 또는 1몰의 화학식  $H-Ar^2-Ar^1-CN$  (XXXVIII) 또는  $H-Ar^5-Ar^4-CN$  (XXXIX)의 니트릴과 (강염기의 존재 하에) 반응시킴으로써 수득할 수 있다.

[0257]

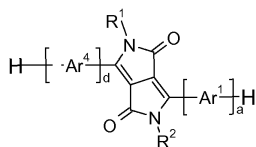
별법으로, 상기 화학식 XXXIV 및 XXXV의 출발 화합물은 니트릴을 적합한 에스테르, 예컨대 피롤리논-3-카르복실 에스테르 유도체와 반응시킴으로써 미국 특허 4,659,775에 기재된 바와 같이 수득할 수 있다.

[0258]

후속으로, 이에 따라 수득한 화학식 XXXIV의 화합물, 또는 이에 따라 수득한 화학식 XXXV의 화합물은, 예를 들어 적합한 용매, 예컨대 N-메틸-피롤리돈 중에서 적합한 염기, 예컨대 탄산칼륨의 존재하에 화학식  $R^1-Br$  또는  $R^2-Br$ 의 브롬화물과 반응시킴으로써 기  $R^1$  및  $R^2$ 의 도입을 위해 N-알킬화된다. 반응은 약 실온 내지 약 180°C의 온도, 바람직하게는 약 100°C 내지 약 170°C, 예를 들어 140°C에서 수행된다.

[0259]

이에 따라 수득된 화학식 XL의 화합물:

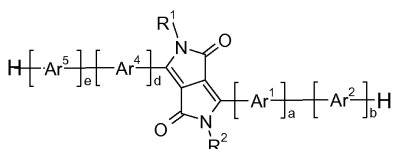


(XL)

[0260]

[0261]

(상기 식에서, a 및 d는 1을 나타내고,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $Ar^1$  및  $Ar^4$ 는 상기 주어진 의미를 가진) 및 이에 따라 수득된 화학식 XLI의 화합물:

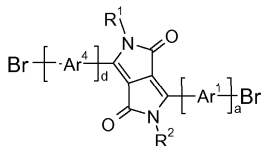


(XLI)

[0262]

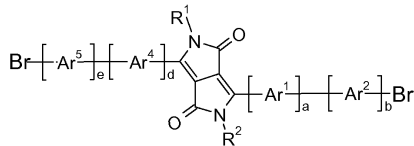
[0263]

(상기 식에서, a 및 d는 1을 나타내고, b 및 e는 1을 나타내고,  $R^1$ ,  $R^2$ ,  $Ar^2$  및  $Ar^5$ 는 상기 주어진 의미를 가진)을 이어서 적합한 브롬화제, 예컨대 N-브로모-숙신이미드와 반응시켜, 각각 화학식



(XLII)

및



(XLIII)

의 화합물을 수득하였다.

[0264]

브롬화는 적합한 용매, 예컨대 클로로포름 중에서 2당량의 N-브로모-숙신이미드를 사용하여 -30°C 내지 +50°C의 온도, 바람직하게는 -10°C 내지 실온, 예를 들어 0°C에서 수행된다.

[0265]

이어서, 화학식 XLII 또는 XLIII의 화합물은, 추가의 기  $Ar^2-H$ ,  $Ar^5-H$ ,  $Ar^3-R^3$  및  $Ar^6-R^4$ 를 단계적으로 첨가함으로써 "측쇄-연장"될 수 있다. 이러한 기의 단계적 첨가는, 예를 들어 화학식 XLII 또는 XLIII의 화합물을 화학식  $(R^{59})_3Sn-Ar$  (XLIV)의 적절한 주석 화합물과 반응시킴으로써 초래될 수 있다 (여기서  $R^{59}$ 는  $C_{1-7}$ 알킬, 예컨대



부틸을 나타내고, Ar은  $\text{Ar}^2\text{-H}$ ,  $\text{Ar}^5\text{-H}$ ,  $\text{Ar}^3\text{-R}^3$  또는  $\text{Ar}^6\text{-R}^4$ 를 나타냄).

[0266] 반응은 적합한 용매, 예를 들어 방향족 탄화수소 용매, 예컨대 톨루엔 중에서 적합한 팔라듐 촉매, 예컨대  $\text{Pd}(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_4$ 의 존재 하에 약 50℃ 내지 180℃의 온도에서, 예를 들어 환류 하에, 특히 건조 용매의 사용을 비롯한 불활성 조건 하에 수행된다. 냉각된 후, 반응 혼합물은, 예를 들어 여과하고 (예를 들어, 이중층 실리카 겔/하이플로(Hyflo)<sup>®</sup> 상에서), 농축시킬 수 있으며, 예를 들어 메탄올의 첨가에 의해 목적 화합물이 침전될 수 있다.

[0267] 또한, 추가의 티에닐 잔기를 갖는 화학식 XLII 또는 XLIII의 화합물의 "측쇄-연장"은, 예를 들어 테트라히드로 푸란 중 2-티에닐보론산 피나콜 에스테르,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ [트리스(디벤질리덴아세톤)-디-팔라듐] 및 트리-tert-부틸-포스포늄-테트라플루오로보레이트의 혼합물과 반응시킴으로써 달성될 수 있다.

[0268] 2-티에닐보론산 피나콜 에스테르는, 예를 들어 n-부틸-리튬 및 디이소프로필아민으로부터 제조한 혼합물에 치환 또는 비치환된 티오펜을 첨가함으로써, 및 이에 따라 수득한 혼합물에 2-이소프로폭시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란을 첨가함으로써 수득할 수 있다.

[0269] 유사하게, 추가의 페닐 또는 비페닐 잔기를 갖는 화학식 XLII 또는 XLIII의 화합물의 "측쇄-연장"을 페닐-보론산 피나콜 에스테르 또는 비페닐-보론산 피나콜 에스테르를 사용하여 달성할 수 있다.

[0270] 
$$\text{R}^4 - \left[ \text{Ar}^8 \right]_h \left[ \text{Ar}^6 \right]_f \left[ \text{Ar}^5 \right]_e \left[ \text{Ar}^4 \right]_d \quad (\text{XLV}) \quad \text{및} \quad -\text{Ar}^1 - \left[ \text{Ar}^2 \right]_b \left[ \text{Ar}^3 \right]_c \left[ \text{Ar}^7 \right]_g \text{R}^3 \quad (\text{XLVI})$$
의 측쇄가 서로 동일한 화학식 I의 화합물의 제조를 위해, 먼저 완전한 측쇄를 구축하고, 이어서 화학식 
$$\text{N} \equiv \left[ \text{Ar}^1 \right]_a \left[ \text{Ar}^2 \right]_b \left[ \text{Ar}^3 \right]_c \left[ \text{Ar}^7 \right]_g \text{R}^3 \quad (\text{XLVII})$$
의 니트릴을 적절한 디숙시네이트, 예를 들어 디-tert-아밀 숙시네이트와 반응시키는 것이 또한 가능하다. 예를 들어, 염화철(III) ( $\text{FeCl}_3$ ), 나트륨 및 tert-아밀알코올의 혼합물을 60 내지 160℃, 예컨대 110℃로 가열한 후, 화학식 XLVII의 니트릴과 디-tert-아밀 숙시네이트의 혼합물을 적가할 수 있다. 반응이 완료될 때까지, 예를 들어 110℃에서 약 19시간 동안 반응 혼합물을 교반한 후, 반응 혼합물을 물-메탄올 혼합물에 붓는다.

[0271] 
$$\text{H} - \left[ \text{Ar}^1 \right]_a \left[ \text{Ar}^2 \right]_b \left[ \text{Ar}^3 \right]_c \left[ \text{Ar}^7 \right]_g \text{R}^3 \quad (\text{XLVa})$$
 및 
$$\text{R}^4 - \left[ \text{Ar}^8 \right]_h \left[ \text{Ar}^6 \right]_f \left[ \text{Ar}^5 \right]_e \left[ \text{Ar}^4 \right]_d \text{H} \quad (\text{XLVla})$$
의 화합물은, 예를 들어 먼저 화학식  $\text{Br-Ar}^1$  등의 브로모 유도체를 디에틸 에테르 중 마그네슘과 반응시킨 후, 이에 따라 수득한 그리냐르(Grignard) 용액을 디에틸 에테르 중  $\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2$  및 화학식  $\text{Br-Ar}^2$  또는  $\text{Br-Ar}^2\text{-Br}$ 의 모노- 또는, 바람직한 경우 디브로모 화합물의 용액에 첨가하는 것 등으로써 각각 제조할 수 있다.

[0272] 예를 들어, 화학식 XLVIa의 화합물의 화학식 XLVII의 니트릴로의 전환은, 예컨대 톨루엔 중 화학식 XLVIa의 화합물의 용액을, 트리플산 무수물을 예를 들어 톨루엔 중 N-포르밀메틸아닐린의 용액에 첨가하여 수득한 반응 혼합물에 첨가하고, 수득한 화학식 
$$\text{H} - \left[ \text{Ar}^1 \right]_a \left[ \text{Ar}^2 \right]_b \left[ \text{Ar}^3 \right]_c \left[ \text{Ar}^7 \right]_g \text{R}^3 \quad (\text{XLVIII})$$
의 알데히드를, 예를 들어 디메틸 포름아미드 중 히드록실아민 술페이트와 반응시킴으로써 수행할 수 있다.

[0273] 이어서, 이에 따라 수득한 화학식 I의 화합물 (여기서,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 수소임)은 N-알킬화, 예를 들어 상기 기재된 바와 유사한 N-알킬화에 의해, 또는 디메틸 포름아미드 중 탄산칼륨과 그의 용액을 가열한 후  $\text{R}^1\text{-Br}$  또는  $\text{R}^2\text{-Br}$ 를 첨가함으로써, 또는 화학식  $\text{R}^1\text{-I}$  또는  $\text{R}^2\text{-I}$ 의 적합한 요오다이드와 반응시킴으로써 화학식 I의 바람직한 최종 생성물 (여기서,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는, 예를 들어 지방족, 시클로지방족, 시클로지방족-지방족 또는 방향족-지방족 기, 예컨대 특히 탄화수소 기임)로 변환될 수 있다. 예를 들어, N-메틸-피롤리돈 중 화학식 I의 화합물 (여기서,  $\text{R}^1$  및  $\text{R}^2$ 는 수소임)의 혼합물을 바람직하게는 냉각 하에 (예를 들어, 약 0℃ 내지 10℃의 온도, 예를 들어 약 5

℃로) 적합한 강염기, 예를 들어 적합한 수소화물, 예컨대 알칼리 금속 수소화물, 예컨대 수소화나트륨으로 처리한다. 이어서, 화학식  $R^1-I$  또는  $R^2-I$ 의 요오다이드를 첨가한다.  $R^1$  및  $R^2$ 는 바람직하게는 동일하다.

- [0274] 본 발명은 또한 신규한 출발 물질, 특히  $R^1$  및  $R^2$  중 하나 또는 둘 다가 수소인 화학식 I의 화합물, 바람직하게는 화학식 I의 최종 생성물이 또한 반도체 장치의 반도체 층으로서 사용될 수 있는 것과 같은 상기 화합물에 관한 것이다.
- [0275] 화학식 I의 화합물은 명백한 p-형 트랜지스터 거동을 나타내며, 반도체 장치의 반도체 층으로서 사용될 수 있다. 따라서, 본 발명은 또한 반도체 유효 수단으로서 하기 화학식 I의 화합물을 포함하는 반도체 장치에 관한 것이다.
- [0276] 본 발명은 특히 청구항 제10항에 도시된, 화학식 A-1 내지 A-54의 화합물로부터 각각 선택되는 실시예에 기재된 화학식 I의 화합물을 반도체 유효 수단으로서 포함하는 반도체 장치에 관한 것이다.
- [0277] 바람직하게는, 본 발명은 청구항 제10항에 도시된, 화학식 A-1 내지 A-54의 화합물로부터 각각 선택되는 화학식 I의 화합물을 반도체 유효 수단으로서 포함하는 반도체 장치에 관한 것이다.
- [0278] 바람직하게는, 상기 반도체 장치는 다이오드, 포토다이오드, 센서, 유기 전계 효과 트랜지스터 (OFET), 플렉서블 디스플레이용 트랜지스터 또는 태양 전지, 또는 다이오드 및/또는 유기 전계 효과 트랜지스터 및/또는 태양 전지가 내장된 장치이다. 수많은 유형의 반도체 장치가 존재한다. 모두에 대하여 공통적인 것은 하나 이상의 반도체 물질이 존재한다는 것이다. 반도체 장치는, 예를 들어, 문헌 [S. M. Sze in Physics of Semiconductor Devices, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley and Sons, New York (1981)]에 기재되어 있다. 이러한 장치에는 정류기, 트랜지스터 (p-n-p, n-p-n을 비롯한 다양한 유형의 트랜지스터, 및 박막 트랜지스터), 발광 반도체 장치 (예를 들어, 디스플레이 응용장치에서의 유기 발광 다이오드, 또는 예를 들어 액정 디스플레이에서의 백라이트), 광전도체, 전류 제한기, 태양 전지, 서미스터, p-n 접합체, 전계-효과 다이오드, 쇼트키(Schottky) 다이오드 등이 포함된다. 각각의 반도체 장치에서, 반도체 물질은 하나 이상의 금속 및/또는 절연체와 조합되어 장치를 형성한다. 반도체 장치는, 예를 들어 문헌 [Peter Van Zant in Microchip Fabrication, Fourth Edition, McGraw-Hill, New York (2000)]에 기재된 것들과 같은 공지된 방법에 의해 제조 또는 생산할 수 있다. 특히, 유기 전자 부품은 문헌 [D.R. Gamota et al. in Printed Organic and Molecular Electronics, Kluwer Academic Publ., Boston, 2004]에 기재된 바와 같이 제조할 수 있다.
- [0279] 특히 유용한 유형의 트랜지스터 장치인 박막 트랜지스터 (TFT)는 일반적으로, 게이트 전극, 게이트 전극 상의 게이트 유전체, 게이트 유전체에 인접한 소스 전극 및 드레인 전극, 및 게이트 유전체에 인접하고 소스 전극 및 드레인 전극에 인접한 반도체 층을 포함한다 (예를 들어, 문헌 [S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2<sup>nd</sup> edition, John Wiley and Sons, page 492, New York (1981)] 참조). 이러한 구성요소는 다양한 구성으로 조립될 수 있다. 보다 구체적으로는, 유기 박막 트랜지스터 (OTFT)는 유기 반도체 층을 갖는다.
- [0280] 전형적으로는, 기관은 제조, 시험 및/또는 사용 중에 OTFT를 지지한다. 임의로, 기관은 OTFT에 대해 전기적 기능을 제공할 수 있다. 유용한 기관 물질에는 유기 및 무기 물질이 포함된다. 예를 들어, 기관은 각종 적절한 형태의 규소를 포함하는 규소 물질, 무기 유리, 세라믹 호일, 중합체 물질 (예를 들어, 아크릴, 폴리에스테르, 에폭시, 폴리아미드, 폴리카르보네이트, 폴리아미드, 폴리케톤, 폴리(옥시-1,4-페닐렌옥시-1,4-페닐렌카르보닐-1,4-페닐렌) (중중 폴리(에테르 에테르 케톤) 또는 PEEK로서 지칭됨), 폴리노르보르넨, 폴리페닐렌옥사이드, 폴리(에틸렌 나프탈렌디카르복실레이트) (PEN), 폴리(에틸렌 테레프탈레이트) (PET), 폴리(페닐렌 술피드) (PPS)), 충전된 중합체 물질 (예컨대, 섬유-강화된 플라스틱 (FRP)) 및 코팅된 금속성 호일을 포함할 수 있다.
- [0281] 게이트 전극은 임의의 유용한 전도성 물질일 수 있다. 예를 들어, 게이트 전극은 도핑된 규소, 또는 금속, 예컨대 알루미늄, 크롬, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금, 탄탈 및 티타늄을 포함할 수 있다. 전도성 산화물, 예를 들어 산화인듐주석 (ITO), 또는 임의로 중합체 결합체를 함유하며 카본 블랙/흑연 또는 콜로이드성 은 분산액으로 이루어진 전도성 잉크/페이스트가 또한 사용될 수 있다. 전도성 중합체, 예를 들어 폴리아닐린 또는 폴리(3,4-에틸렌디옥시티오펜)/폴리(스티렌 술포네이트) (PEDOT:PSS)가 또한 사용될 수 있다. 또한, 이들 물질의 합금, 조합물 및 다층이 유용할 수 있다. 일부 OTFT에서, 동일한 물질은 게이트 전극 기능을 제공할 수 있고, 또한 기관의 지지체 기능을 제공할 수 있다. 예를 들어, 도핑된 규소는 게이트 전극으로서 기능하고 OTFT를 지지할 수 있다.
- [0282] 게이트 유전체는 일반적으로 게이트 전극 상에 제공된다. 이 게이트 유전체는 OTFT 장치의 균형으로부터 게이

트 전극을 전기적으로 절연시킨다. 게이트 유전체로 유용한 물질은, 예를 들어 무기 전기 절연체를 포함할 수 있다.

- [0283] 게이트 유전체 (절연체)는 옥사이드, 니트라이드 등의 물질일 수 있거나, 또는 이는 강유전성 절연체 계열 (예를 들어, 유기 물질, 예컨대 폴리(비닐리덴 플루오라이드)/트리플루오로에틸렌 또는 폴리(m-크실릴렌 아디파미드))로부터 선택된 물질일 수 있거나, 또는 이는, 예를 들어 문헌 [J. Veres et al., Chem. Mat. 2004, 16, 4543] 또는 [A. Facchetti et al., Adv. Mat. 2005, 17, 1705]에 기재된 바와 같은 유기 중합체 절연체 (예를 들어, 폴리(메타크릴레이트), 폴리(아크릴레이트), 폴리이미드, 벤조시클로부텐 (BCB), 파릴렌, 폴리비닐알콜, 폴리비닐페놀 (PVP), 폴리스티렌, 폴리에스테르, 폴리카르보네이트)일 수 있다. 게이트 유전체로 유용한 물질의 구체적인 예로는,  $PbZr_xTi_{1-x}O_3$  (PZT),  $Bi_4Ti_3O_{12}$ ,  $BaMgF_4$ ,  $Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$  (BZT)을 비롯한 (이들로 제한되지는 않음), 스트론티에이트, 탄탈레이트, 티타네이트, 지르코네이트, 산화알루미늄, 산화규소, 산화탄탈, 산화티타늄, 질화규소, 티탄산바륨, 티탄산바륨스트론튬, 티탄산지르콘산바륨, 셀렌화아연 및 황화아연이 포함된다. 또한, 이들 물질의 합금, 하이브리드 물질 (예를 들어, 폴리실록산 또는 나노입자-충전 중합체) 조합물 및 다층이 게이트 유전체에 사용될 수 있다. 유전체 층의 두께는, 예를 들어 약 10 내지 1000 nm이고, 보다 특정한 두께는 약 100 내지 500 nm로, 0.1 내지 100 나노패럿 (nF) 범위의 정전용량을 제공한다.
- [0284] 소스 전극 및 드레인 전극은 게이트 유전체에 의해 게이트 전극으로부터 분리되고, 유기 반도체 층은 소스 전극 및 드레인 전극의 위 또는 아래에 존재할 수 있다. 소스 전극 및 드레인 전극은 유리하게 반도체 층에 저저항 접촉을 제공하는 임의의 유용한 전도성 물질일 수 있다. 유용한 물질로는, 게이트 전극용으로 상기한 물질, 예를 들어 알루미늄, 바륨, 칼슘, 크롬, 금, 은, 니켈, 팔라듐, 백금, 티타늄, 폴리아닐린, PEDOT:PSS, 기타 전도성 중합체, 이들의 합금, 이들의 조합물 및 이들의 다층의 대부분이 포함된다. 이들 물질 중의 일부는, 당업계에 공지된 바와 같이, n-형 반도체 물질과 함께 사용하기에 적절하고, 나머지는 p-형 반도체 물질과 함께 사용하기에 적절하다.
- [0285] 박막 전극 (즉, 게이트 전극, 소스 전극 및 드레인 전극)은 임의의 유용한 수단, 예컨대 물리적 기상 증착 (예컨대, 열증착 또는 스퍼터링) 또는 (잉크 젯) 인쇄 방법에 의해 제공될 수 있다. 이들 전극의 패터닝은 공지된 방법, 예컨대 새도우 마스크(shadow masking), 부가 포토리소그래피, 감쇄 포토리소그래피, 인쇄, 미세접촉 인쇄 및 패턴 코팅에 의해 달성될 수 있다.
- [0286] 본 발명은 하기를 포함하는 박막 트랜지스터 장치를 추가로 제공한다:
- [0287] 기판 상에 증착된 다수의 전기 전도성 게이트 전극;
- [0288] 상기 전기 전도성 게이트 전극 상에 배치된 게이트 절연체 층;
- [0289] 각각의 세트가 각각의 상기 게이트 전극과 정렬되도록 상기 절연체 층 상에 배치된 다수 세트의 전기 전도성 소스 전극 및 드레인 전극; 및
- [0290] 실질적으로 상기 게이트 전극과 겹치는 상기 절연체 층 상의 소스 전극과 드레인 전극 사이의 채널에 배치된 유기 반도체 층 (여기서, 상기 유기 반도체 층은 화학식 I의 화합물을 포함함).
- [0291] 본 발명은 추가로 하기 단계를 포함하는, 박막 트랜지스터 장치의 제조 방법을 제공한다:
- [0292] 다수의 전기 전도성 게이트 전극을 기판 상에 증착시키는 단계;
- [0293] 게이트 절연체 층을 상기 전기 전도성 게이트 전극 상에 증착시키는 단계;
- [0294] 각각의 세트가 각각의 상기 게이트 전극과 정렬되도록 상기 층 상에 다수 세트의 전기 전도성 소스 전극 및 드레인 전극을 증착시키는 단계; 및
- [0295] 화학식 I의 화합물을 포함하는 층이 실질적으로 상기 게이트 전극과 겹치도록 상기 절연체 층 상에 화학식 I의 화합물을 포함하는 층을 증착시켜, 박막 트랜지스터 장치를 제조하는 단계.
- [0296] 상기 언급한 화학식 I의 화합물을 포함하는 층은 적어도 또 다른 물질을 부가적으로 포함할 수 있다. 다른 물질은 또 다른 화학식 I의 화합물, 반도체 중합체, 중합체 결합체, 화학식 I의 화합물과 상이한 유기 소분자, 탄소 나노튜브, 풀러렌 유도체, 무기 입자 (양자 도트, 양자 로드, 양자 트리포드,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  등), 전도성 입자 (Au, Ag 등), 및 게이트 유전체용으로 기재된 것과 같은 절연체 (PET, PS 등)일 수 있지만, 이에 제한되지는 않는다. 상기 언급한 바와 같이, 반도체 층은 또한 1개 이상의 화학식 I의 소분자와 중합체 결합체의 혼합물로

이루어질 수 있다. 중합체 결합체에 대한 화학식 I의 소분자의 비는 5 내지 95%로 가변적일 수 있다. 바람직하게는, 중합체 결합체는 반결정질 중합체, 예컨대 폴리스티렌 (PS), 고-밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 폴리프로필렌 (PP) 및 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)이다. 이러한 기술로, 전기 성능의 감소를 피할 수 있다 (WO 2008/001123 A1 참조).

- [0297] 이중접합 태양 전지 (벌크 이중접합 태양 전지)에 대해, 활성 층은 바람직하게는 1:1 내지 1:3의 중량비의 화학식 I의 화합물과 폴리렌의 혼합물, 예컨대 [60]PCBM (= 6,6-페닐-C<sub>61</sub>-부티르산 메틸 에스테르) 또는 [70]PCBM을 포함한다. 메타노폴러렌 페닐-C<sub>61</sub>-부티르산-메틸-에스테르 ([60]PCBM), 즉 1-[3-(메톡시카르보닐)프로필]-1-페닐-[6.6]C<sub>61</sub>-3'H-시클로프로파[1,9][5,6]폴러렌-C<sub>60</sub>-1h-3'-부탄산 3'-페닐 메틸 에스테르는 효과적인 용액 가공 가능한 n-형 유기 반도체이다. 이는 나노-입자, 예컨대 C<sub>60</sub>을 함유하는 공액 중합체와 블렌딩된다.
- [0298] 임의의 적합한 기판을 사용하여 화학식 I의 화합물의 박막을 제조할 수 있다. 바람직하게는, 상기 박막을 제조하는데 사용되는 기판은 금속, 규소, 플라스틱, 종이, 코팅지, 직물, 유리 또는 코팅된 유리이다.
- [0299] 별법으로, TFT는, 예를 들어 열적으로 증대된 산화물 층으로 피복된 고도로 도핑된 규소 기판 상에 화학식 I의 화합물의 용액 증착에 이어, 소스 전극 및 드레인 전극의 진공 증착 및 패터닝에 의해 제조된다.
- [0300] 또 다른 접근법에서, TFT는 소스 전극 및 드레인 전극을 열적으로 증대된 산화물로 피복된 고도로 도핑된 규소 기판 상에 증착시킨 다음, 화학식 I의 화합물의 용액 증착으로 박막을 형성시킴으로써 제조된다.
- [0301] 게이트 전극은 또한 기판 상의 패터닝 금속 게이트 전극 또는 전도성 물질, 예컨대 전도성 중합체일 수 있고, 이는 이어서 용액 코팅 또는 진공 증착에 의해 패터닝된 게이트 전극 상에 도포되는 절연체로 코팅된다.
- [0302] 임의의 적합한 용매를 사용하여 화학식 I의 화합물을 용해시키고/거나 분산시킬 수 있으나, 단 이는 불활성이고, 통상적인 건조 수단 (예를 들어, 열 적용, 감압, 기류 등)으로 기판으로부터 부분적으로 또는 완전히 제거될 수 있다. 본 발명의 반도체를 가공하는데 적합한 유기 용매에는 방향족 또는 지방족 탄화수소, 할로젠화 (예컨대, 염소화 또는 불화)된 탄화수소, 에스테르, 에테르, 아미드, 예컨대 클로로포름, 테트라클로로에탄, 테트라히드로푸란, 톨루엔, 테트라린, 아니솔, 자일렌, 에틸 아세테이트, 메틸 에틸 케톤, 디메틸 포름아미드, 디클로로벤젠, 트리클로로벤젠, 프로필렌 글리콜 모노메틸 에테르 아세테이트 (PGMEA) 및 이들의 혼합물이 포함되나, 이들로 한정되지는 않는다. 이어서 용액 및/또는 분산액을 스핀-코팅, 침지-코팅, 스크린 인쇄, 미세접촉 인쇄, 닥터 블레이딩(doctor blading) 또는 당업계에 공지된 기타 용액 도포 기술과 같은 방법으로 기판 상에 도포하여, 반도체 물질의 박막을 수득하였다.
- [0303] 용어 "분산액"은 용매에 완전히 용해되지 않는 화학식 I의 화합물을 포함하는 모든 조성물을 포함한다. 분산은 적어도 화학식 I의 화합물, 또는 화학식 I의 화합물을 함유하는 혼합물, 및 용매를 포함하는 조성물을 선택하고 (여기서, 중합체는 실온의 용매 중에서 낮은 용해도를 나타내지만 승온의 용매 중에서 보다 큰 용해도를 나타내며, 교반 없이 승온이 제1 저온으로 강하될 경우에 조성물은 겔화됨);
- [0304] - 승온에서 화학식 I의 화합물의 적어도 일부를 용매에 용해시키고; 조성물의 온도를 승온에서 제1 저온으로 강하시키고; 조성물을 교반하여 임의의 겔화를 파괴하고 (여기서, 교반은 조성물의 승온을 제1 저온으로 강하시키기 전 임의의 시간에, 강하와 동시에 또는 강하 후에 개시함); 조성물 층을 증착시키고 (여기서, 조성물은 승온보다 낮은 제2 저온에 있음); 층을 적어도 부분적으로 건조시켜 수행될 수 있다.
- [0305] 분산액은 또한 (a) 용매, 결합제 수지, 및 임의로 분산제를 포하는 연속 상 및 (b) 본 발명의 화학식 I의 화합물, 또는 화학식 I의 화합물을 함유하는 혼합물을 포함하는 분산 상으로 구성될 수 있다. 용매 중 화학식 I의 화합물의 용해도 정도는, 예를 들어 0.5% 내지 약 20% 용해도, 특히 1% 내지 약 5% 용해도로 가변적일 수 있다.
- [0306] 바람직하게는, 유기 반도체 층의 두께는 약 5 내지 약 1000 nm 범위이며, 특히 두께는 약 10 내지 약 100 nm 범위이다.
- [0307] 화학식 I의 화합물은 반도체 장치의 유기 반도체 층으로서 단독으로 또는 조합물로 사용될 수 있다. 층은 임의의 유용한 수단, 예컨대 기상 증착 및 인쇄 기술에 의해 제공될 수 있다. 유기 용매 중에 충분히 가용성인 화학식 I의 화합물은 (예를 들어, 스핀 코팅, 침지 코팅, 잉크젯 인쇄, 그라비아 인쇄, 플렉소 인쇄, 오프셋 인쇄, 스크린 인쇄, 미세접촉 (웨이브)-인쇄, 드롭 또는 구역 캐스팅(zone casting) 또는 기타 공지된 기술에 의해) 용액 증착 및 패터닝될 수 있다.
- [0308] 화학식 I의 화합물은 복수의 OTFT를 포함하는 집적회로 뿐만 아니라, 각종 전자 제품에 사용될 수 있다. 이러



한 물품에는, 예를 들어 무선 주파수 식별 (RFID) 태그, 플렉서블 디스플레이용 (예컨대, 퍼스널 컴퓨터, 휴대폰 또는 휴대용 장치에 사용하기 위한) 백플레인(backplane), 스마트 카드, 메모리 장치, 센서 (예컨대, 광-, 이미지-, 바이오-, 화학-, 기계적- 또는 온도 센서), 특히 포토다이오드, 또는 보안 장치 등이 포함된다. 그의 양극성으로 인해, 물질은 또한 유기 발광 트랜지스터 (OLET)에 사용될 수 있다.

[0309] 본 발명은 화학식 I의 화합물을 포함하는 유기 광전압 (PV) 장치 (태양 전지)를 제공한다.

[0310] PV 장치는 하기를 하기 제시된 순서로 포함한다:

[0311] (a) 캐소드 (전극),

[0312] (b) 임의로 전이 층, 예컨대 알칼리 할로게니드, 특히 불화리튬,

[0313] (c) 광활성 층,

[0314] (d) 임의로 평활 층,

[0315] (e) 애노드 (전극),

[0316] (f) 기판.

[0317] 광활성 층은 화학식 I의 화합물을 포함한다. 바람직하게는, 광활성 층은 전자 공여체로서의 화학식 I의 화합물 및 전자 수용자로서의 수용자 물질, 예컨대 풀러렌, 특히 관능화된 풀러렌 PCBM으로 이루어진다. 상기에 언급된 바와 같이, 광활성 층은 또한 중합체 결합제를 함유할 수 있다. 중합체 결합제에 대한 화학식 I의 소분자의 비는 5 내지 95%로 가변적일 수 있다. 바람직하게는, 중합체 결합제는 반결정질 중합체, 예컨대 폴리스티렌 (PS), 고-밀도 폴리에틸렌 (HDPE), 폴리프로필렌 (PP) 및 폴리메틸메타크릴레이트 (PMMA)이다.

[0318] 본 발명에서 유용한 풀러렌은 광범위한 범위의 크기 (분자 당 탄소 원자의 수)를 가질 수 있다. 본원에 사용된 용어 풀러렌은 buckminsterfullerene(Buckminsterfullerene) ( $C_{60}$ ) 및 관련 "구형" 풀러렌 뿐만 아니라 탄소 나노튜브를 비롯한 순수한 탄소의 각종 케이지형 분자를 포함한다. 풀러렌은, 예를 들어  $C_{20}$ - $C_{1000}$  범위의 당업계에 공지된 것들로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는, 풀러렌은  $C_{60}$  내지  $C_{96}$ 의 범위로부터 선택된다. 가장 바람직하게는, 풀러렌은  $C_{60}$  또는  $C_{70}$ , 예컨대 [60]PCBM 또는 [70]PCBM이다. 화학적으로 개질된 풀러렌을 사용할 수도 있으며, 단 개질된 풀러렌은 수용자-유형 및 전자 이동 특성을 유지한다. 수용자 물질은 또한 화학식 I의 또 다른 중합체 또는 임의의 반도체 중합체 (단, 중합체는 수용자 유형 및 전자 이동 특성을 유지함), 유기 소분자, 탄소 나노튜브, 무기 입자 (양자점, 양자 로드, 양자 트리포드,  $TiO_2$ ,  $ZnO$  등)로 이루어진 군으로부터 선택된 물질일 수 있다.

[0319] 전극은 바람직하게는 금속 또는 "금속 대체물"로 구성된다. 본원에서, 용어 "금속"은 기본적으로 순수한 금속, 예를 들어 Mg로 이루어진 물질, 및 또한 2개 이상의 기본적으로 순수한 금속, 예를 들어 Mg 및 Ag로 함께 이루어진 물질로서 Mg:Ag로 나타내는 금속 합금 둘 다를 포함하여 사용된다. 본원에서, 용어 "금속 대체물"은 통상의 정의 내에서는 금속이 아니지만, 적절한 특정 응용에서 바람직한 금속-유사 특성을 갖는 물질을 지칭한다. 전극 및 전하 이동 층에 통상적으로 사용되는 금속 대체물에는 도핑된 와이드-밴드갭 반도체, 예를 들어 투명한 전도성 산화물, 예컨대 산화인듐주석 (ITO), 산화갈륨인듐주석 (GITO) 및 산화아연인듐주석 (ZITO)이 포함된다. 또 다른 적합한 금속 대체물은 투명한 전도성 중합체 폴리아닐린 (PANI) 및 그의 화학적 상대물 또는 PEDOT:PSS이다. 금속 대체물은 추가로 넓은 범위의 비금속성 물질로부터 선택될 수 있고, 여기서 용어 "비금속성"은 넓은 범위의 물질 포함하지만, 단 물질은 그의 화학적으로 조합되지 않은 형태의 금속은 함유하지 않는다. 매우 투명한 비금속성, 저 저항성 캐소드, 또는 고효율성, 저저항성 금속성/비금속성 화합물 캐소드는, 예를 들어 US-B-6,420,031 및 US-B-5,703,436에 개시되어 있다.

[0320] 기판은, 예를 들어 플라스틱 (플렉서블 기판) 또는 유리 기판일 수 있다.

[0321] 본 발명의 또 다른 바람직한 실시양태에서, 평활 층은 애노드와 광활성 층 사이에 위치된다. 이러한 평활 층으로 바람직한 물질은 3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜 (PEDOT) 또는 3,4-폴리에틸렌디옥시티오펜:폴리스티렌-술포네이트 (PEDOT:PSS)의 필름을 포함한다.

[0322] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 광전압 전지는, 예를 들어 US-B-6,933,436에 기재된 바와 같이, 위에 산화인듐/주석 (ITO)으로 제조된 전극 층이 도포되어 있는 투명한 유리 캐리어를 포함한다. 이 전극 층은 일반적으로 비교적 거친 표면 구조를 가져, 도핑을 통해 전기적으로 전도성이 된 중합체 (통상적으로 PEDOT)로 제조된 평활

층으로 피복된다. 광활성 층은 층 두께가, 예를 들어 도포 방법에 따라 100 nm 내지 수  $\mu\text{m}$ 인 2개의 성분으로 이루어지고, 상기 평활 층 상에 도포된다. 광활성 층은 전자 공여체로서의 화학식 I의 화합물 및 전자 수용자로서의 풀러렌, 특히 관능화된 풀러렌 PCBM으로 제조된다. 이들 두 성분은 용매와 혼합되고, 예를 들어 스핀-코팅 방법, 드롭 캐스팅 방법, 랭뮤어-블로젯(Langmuir-Blodgett) ("LB") 방법, 잉크 젯 인쇄 방법 및 적하 방법으로 평활 층 상에 용액으로서 도포된다. 또한, 스퀴지 또는 인쇄 방법을 이용하여 보다 넓은 표면을 상기 광활성 층으로 코팅할 수 있다. 전형적인 톨루엔 대신에, 분산제, 예컨대 클로로벤젠이 용매로서 바람직하게 사용된다. 이들 방법 중, 진공 증착 방법, 스핀-코팅 방법, 잉크 젯 인쇄 방법 및 캐스팅 방법이 작업 용이성 및 비용의 관점에서 특히 바람직하다.

- [0323] 스핀-코팅 방법, 캐스팅 방법 및 잉크 젯 인쇄 방법을 이용하여 층을 형성하는 경우, 코팅은 조성물을 적절한 유기 용매, 예컨대 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 테트라히드로푸란, 메틸테트라히드로푸란, N,N-디메틸포름아미드, 아세톤, 아세토니트릴, 아니솔, 디클로로메탄, 디메틸술폰사이드, 클로로벤젠, 1,2-디클로로벤젠 및 이들의 혼합물 중에 0.01 내지 90 중량%의 농도로 용해시키거나 분산시킴으로써 제조된 용액 및/또는 분산액을 사용하여 수행할 수 있다.
- [0324] 카운터 전극을 도포하기 전에, 전기적으로 절연성이어야 하고 층 두께가, 예를 들어 0.6 nm인 박형 전이 층을 광활성 층에 도포한다. 이러한 예시적 실시양태에서, 상기 전이 층은 알칼리 할로게니드, 즉 불화리튬으로 제조되고, 이는 0.2 nm/분의 속도로  $2 \times 10^{-6}$  torr의 진공에서 기상 증착된다.
- [0325] ITO가 정공 수집 전극으로서 사용되는 경우, 전기 절연성 전이 층 상에 기상 증착된 알루미늄은 전자 수집 전극으로서 이용된다. 전이 층의 전기 절연 특성은, 특히 광활성 층으로부터 전이 층으로의 전이 영역에서 전하 캐리어의 교차를 방해하는 영향이 유효하게 되는 것을 명백하게 방지한다.
- [0326] 본 발명의 추가의 실시양태에서, 하나 이상의 층을 다음 층을 증착시키기 전에 플라즈마로 처리할 수 있다. PEDOT:PSS 층을 증착시키기 전에 애노드 물질에 온화한 플라즈마 처리를 적용시키는 것이 특히 유리하다.
- [0327] PEDOT:PSS의 대체 물질로서, 문헌 [Macromol. Rapid Commun. 20, 224-228 (1999)]에 언급된 바와 같은 트리아릴아민 기재의 가교성 정공 수송 물질이 사용될 수 있다. 트리아릴아민 물질 이외에도, 층은 또한 전자 수송을 향상시키기 위한 전자 수용자를 포함할 수 있다. 이러한 화합물은 US 2004/0004433에 개시되어 있다. 바람직하게는, 전자 수용자 물질은 1종 이상의 유기 용매 중에서 가용성이다. 전형적으로는, 전자 수용자 물질은 트리아릴아민 물질의 0.5 내지 20 중량% 범위로 존재한다.
- [0328] 광전압 (PV) 장치는 또한 태양 스펙트럼을 더욱 흡수하기 위해 서로의 상부에서 처리되는 다수의 접합 태양 전지로 이루어질 수 있다. 이러한 구조는, 예를 들어 문헌 [App. Phys. Let. 90, 143512 (2007), Adv. Funct. Mater. 16, 1897-1903 (2006)] 및 WO 2004/112161에 기재되어 있다.
- [0329] 소위 '탠덤 태양 전지'는 하기를 하기 제시된 순서로 포함한다:
- [0330] (a) 캐소드 (전극),
- [0331] (b) 임의로 전이 층, 예컨대 알칼리 할로게니드, 특히 불화리튬,
- [0332] (c) 광활성 층,
- [0333] (d) 임의로 평활 층,
- [0334] (e) 중간 전극 (예컨대 Au, Al, ZnO, TiO<sub>2</sub> 등),
- [0335] (f) 임의로 에너지 수준을 맞추기 위한 여분 전극,
- [0336] (g) 임의로 전이 층, 예컨대 알칼리 할로게니드, 특히 불화리튬,
- [0337] (h) 광활성 층,
- [0338] (i) 임의로 평활 층,
- [0339] (j) 애노드 (전극),
- [0340] (k) 기관.
- [0341] PV 장치는 또한, 예를 들어 US20070079867 및 US 20060013549에 기재된 바와 같이 섬유 상에서 처리될 수

있다.

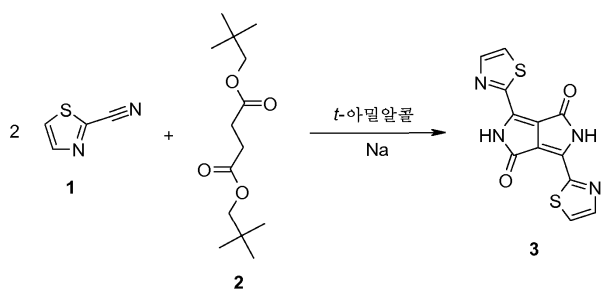
[0342] 이들의 탁월한 자기-조직화 특성으로 인해, 화학식 I의 화합물을 포함하는 물질 또는 필름은 또한 예를 들어 US2003/0021913에 기재된 바와 같이, LCD 또는 OLED 장치에서의 정렬층 내에 또는 정렬층으로서 단독으로 또는 다른 물질과 함께 사용될 수 있다.

[0343] 하기 실시예는 단지 예시 목적으로 포함된 것이고, 이는 특허청구범위의 범주를 제한하지는 않는다. 달리 언급되지 않는 한, 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

[0344] 약어: m.p. 융점; 보고된 NMR 스펙트럼에서 하기 약어를 사용하였다: d: 이중선, dd: 이중선의 이중선, m: 다중선, s: 단일선, t: 삼중선, quint: 오중선, sext:육중선

[0345] 실시예

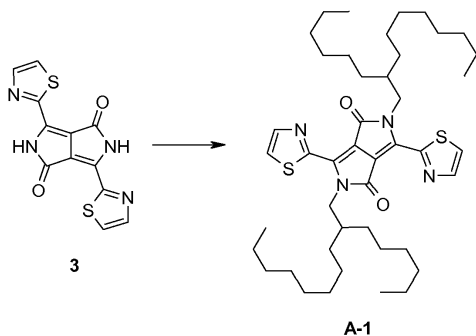
[0346] 실시예 1



[0347]

[0348] a) 삼염화철 ( $\text{FeCl}_3$ ) 5 mg, 나트륨 2.6 g 및 t-아밀알콜 100 ml의 혼합물을 20분 동안  $110^\circ\text{C}$ 로 가열한 후, 화학식 1의 티아졸-2-니트릴 5.0 g 및 화학식 2의 di-tert-아밀 숙시네이트 8.25 g의 혼합물을 적가하였다. 반응 혼합물을 3시간 동안  $110^\circ\text{C}$ 에서 교반한 후, 이를 물-메탄올 혼합물 (200 ml/100 ml) 중의 아세트산 8.15 g 상에 부었다. 뷔흐너 여과 및 메탄올로의 철저한 세척으로부터 5.2 g의 목적인 화학식 3의 1,4-디케토피콜로[3,4-c]피콜 (DPP) 유도체를 암청색 분말로서 수득하였다.

[0349] ESI-MS m/z (% int.): 303.13 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%).

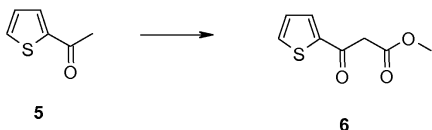


[0350]

[0351] b) 화학식 3의 1,4-디케토피콜로[3,4-c]피콜 (DPP) 유도체 4 g, 물 3 ml 중의 KOH 2.9 g 및 N-메틸-피롤리돈 (NMP) 50 ml 중의 1-브로모-2-헥실-데실 18.5 g의 용액을 6시간 동안  $140^\circ\text{C}$ 로 가열하였다. 혼합물을 물로 세척하고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 실리카 겔 상에서의 칼럼 크로마토그래피 및 클로로포름/메탄올로부터의 침전에 의해 정제를 수행하여, 0.4 g의 목적인 DPP 화합물 A-1을 청색 고체로서 수득하였다.

[0352] ESI-MS m/z (% int.): 751.93 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%).

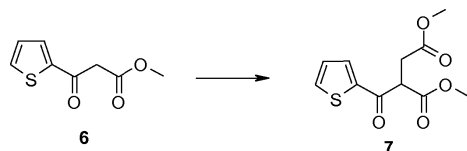
[0353] 실시예 2



[0354]

[0355]

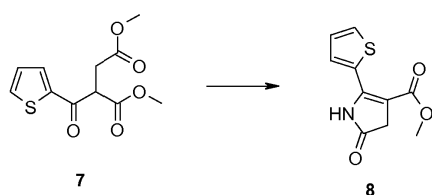
a) 칼륨 tert-부톡시드 554.6 g, 디메틸 카르보네이트 424.2 g 및 무수 톨루엔 3 L를 교반하며 100℃로 가열하였다. 1-아세틸 티오펜 5의 300 g을 3시간 동안 한 방울씩 첨가하고, 15시간 동안 100℃에서 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시키고, 4 L의 얼음 상에 부었다. 수 층을 분리하고, 에틸 아세테이트 200 ml로 2회 추출하였다. 유기 층을 합하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고, 여과하고, 증발시키고, 건조시켜, 363.7 g의 화합물 6을 수득하였다. 조 생성물을 추가의 정제 없이 다음 반응 단계에서 사용하였다.



[0356]

[0357]

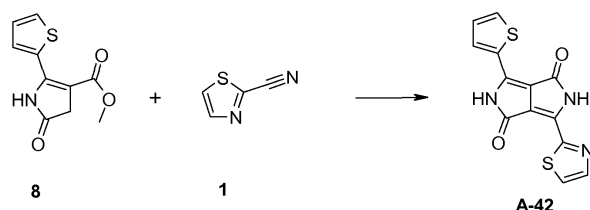
b) 화합물 6의 363.7 g, 메틸 브로모아세테이트 322.7 g, 탄산칼륨 288.7 g, 아세톤 1100 ml 및 1,2-디메톡시에탄 750 ml을 용기에 넣었다. 혼합물을 20시간 동안 80℃에서 교반하였다. 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 이를 여과하고, 건조시켰다. 화합물 7의 460 g을 수득하였다. 조 생성물을 추가의 정제 없이 다음 반응 단계에서 사용하였다.



[0358]

[0359]

c) 화합물 7의 218 g, 아세트산암모늄 643 g 및 아세트산 680 ml을 3시간 동안 115℃에서 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 냉각시킨 후, 이를 아세톤 3L 중에 부었다. 생성된 고체를 분리하고, 메탄올로 세척하고, 건조시켰다. 화합물 8의 99.6g을 수득하였다.



[0360]

[0361]

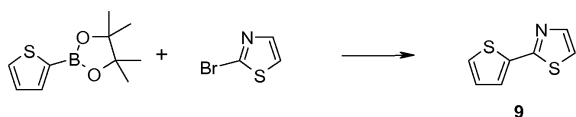
d) a) 삼염화철 (FeCl<sub>3</sub>) 5 mg, 나트륨 2 g 및 t-아밀알콜 40 ml의 혼합물을 20분 동안 110℃로 가열한 후, 3.9 g의 화학식 1의 티아졸-2-니트릴 및 7.82 g의 화합물 8의 혼합물을 조금씩 첨가하였다. 반응 혼합물을 3시간 동안 110℃에서 교반한 후, 이를 물-메탄올 혼합물 (100 ml/100 ml) 중의 아세트산 6.3 g 상에 부었다. 뷔흐너 여과 및 메탄올로의 철저한 세척으로부터 화학식 A-42의 목적한 1,4-디케토피롤로[3,4-c]피롤 (DPP) 유도체 4.5 g을 암청색 분말로서 수득하였다.

[0362]

ESI-MS m/z (% int.): 302.15 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%).

[0363]

실시예 3



[0364]

[0365]

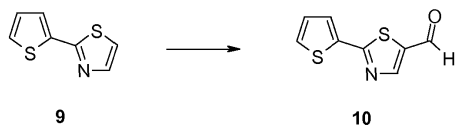
a) 3 목-플라스크에서, (미리 탈기된) 물 110 ml에 용해된 인산칼륨 (K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 83.6 g을 테트라히드로푸란 350 ml 중의 2-티오펜-보론산 20 g, 2-브로모-티아졸 22 g, 트리-tert-부틸포스포늄 테트라플루오로보레이트 ((t-Bu)<sub>3</sub>P

\* HBF<sub>4</sub>) 2.26g 및 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>) 3.57g의 탈기된 용액에 첨가하였다. 반응 혼합물을 밤새 환류 온도에서 가열하였다. 반응 혼합물을 물로 켄칭하고, 에틸아세테이트로 추출하였다. 유기 층을 황산나트륨에 의해서 건조시키고, 감압 하에 증발시켰다. 조 생성물을 디클로로메탄 중에서 플래쉬 칼럼



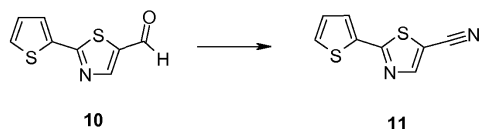
크로마토그래피에 의해 정제하였다. 2-티오펜-2-일-티아졸 (9)의 6.9g을 수득하였다.

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 7.7, 1H, d; 7.5, 1H, d; 7.4 1H, d; 7.3, 1H, d; 7.1, 1H, dd. <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) 170.2 Cq, 162.0 Cq, 143.2 CH, 127.9 CH, 127.6 CH, 126.6 CH, 118,1 CH.



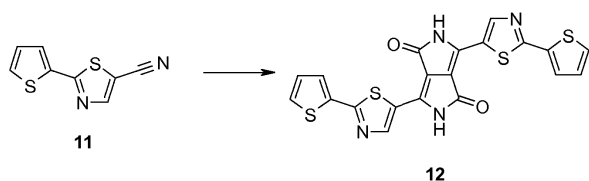
b) 100ml의 3 목-플라스크에서, LDA-용액을 다음과 같이 제조하였다: THF 30 ml 중 디이소프로필아민 5.12g을 -78℃로 냉각시키고, 이어서, 부틸리튬 20.24ml을 10 분에 걸쳐 첨가하였다. 반응 혼합물을 5분 동안 -78℃에서 교반하고, 이어서, 0℃로 가온하고, 15분 동안 교반하였다. 250ml의 3 목-플라스크에서, THF 60 ml 중 2-티오펜-2-일-티아졸 7.694g을 -40℃로 냉각시키고, 이어서, LDA 용액을 1시간에 걸쳐 -40℃에서 첨가하고, 추가적 시간 동안 교반하였다. 디메틸포름아미드 10g을 5분 내에 첨가하고, 추가적 10분 동안 -40℃에서 교반하였다. 반응 혼합물을 실온으로 가열하고, 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 물 250ml에 의해서 켄칭시키고, 에틸아세테이트 150 ml로 추출하였다. 유기 층을 황산나트륨에 의해서 건조시키고, 감압 하에 증발시켰다. 조 생성물을 에틸아세테이트 및 헥산의 구배를 이용하는 플래쉬 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 2-티오펜-2-일-티아졸-5-카르브알데히드 (10)의 7.1g을 수득하였다.

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 10.0, 1H, s, CHO, 8.4, 1H, d; 7.7, 1H, d; 7.6 1H, d; 7.2, 1H, dd.



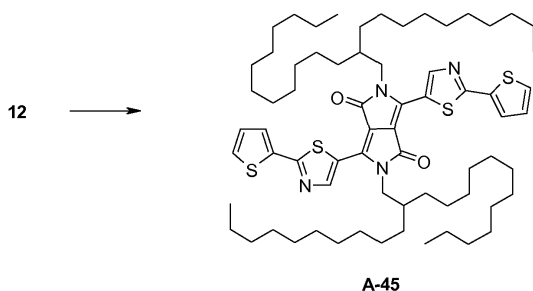
c) 디메틸포름아미드 45 ml 중 히드록실아민 히드로클로라이드 2.8g, 2-티오펜-2-일-티아졸-5-카르브알데히드 6.6 g을 2시간 동안 150℃로 가열하였다. 용매를 감압 하에 제거하였다. 조 생성물을 에틸아세테이트:헥산 =1:5로 플래쉬 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제하였다. 2-티오펜-2-일-티아졸-5-카르보니트릴 (11) 4.7g을 수득하였다.

<sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>): 8.2, 1H, d; 7.6, 1H, d; 7.5 1H, d; 7.1, 1H, dd. <sup>13</sup>C (CDCl<sub>3</sub>) 166.8 Cq, 152.5 Cq, 135.6 CH, 130.7 CH, 129.0 CH, 128.5 CH, 111.9 Cq 104.4 Cq.



d) DPP 화합물 12를 실시예 1a와 유사하게 수득하였다.

MALDI-TOF (pos): 467.05 MH<sup>+</sup>

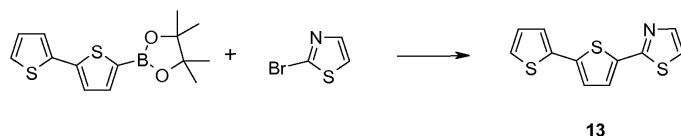


[0377] e) 25ml의 3 목-플라스크에서, 디메틸포름아미드 13 ml 중 화합물 12의 0.28g 및 탄산칼륨 0.2g을 110℃로 가열하고, 1시간 동안 교반하였다. 이 반응 혼합물에 2-테실-테트라테실요오다이드 0.84g을 10분 내에 첨가하고, 110℃에서 21시간 동안 교반하였다. 용매는 감압 하에 제거하였다. 잔기를 클로로포름 25 ml에 용해시키고 물 25 ml로 추출하였다. 합한 유기 층을 물로 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고, 감압 하에 제거하였다. 조 생성물을 클로로포름 중에서 플래쉬 칼럼 크로마토그래피 상에서 추가로 정제하였다. 목적 생성물 A-45의 0.14g을 수득하였다.

$^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>): 9.3, 2H, d; 7.7, 2H, d; 7.6 2H, d; 7.2, 2H, dd; 4.0 4H, d; 1.7, 2H, m, 1.3-1.1 80H, m; 0.9 12H, m.

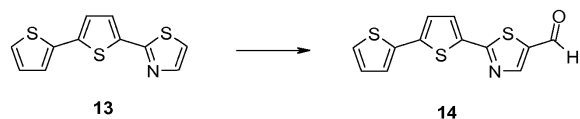
[0378]

[0379] 실시예 4



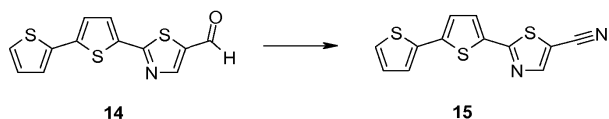
[0380]

[0381] a) 2-[2,2']비티오펜-5-일-티아졸 (13)은 5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보롤란-2-일)-2,2'-비티오펜 및 2-브로모-티아졸을 사용하여 실시예 3a)에서와 유사하게 수득하였다.



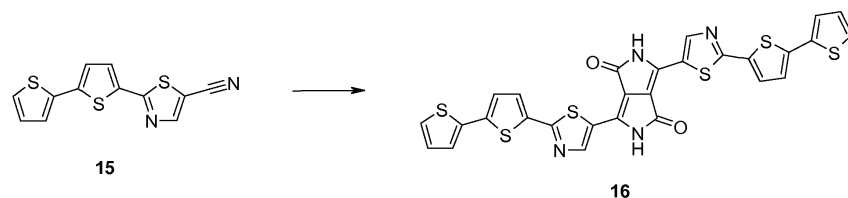
[0382]

[0383] b) 2-[2,2']비티오펜-5-일-티아졸-5-카르보알데히드 (14)는 실시예 3b)와 유사하게 수득하였다.



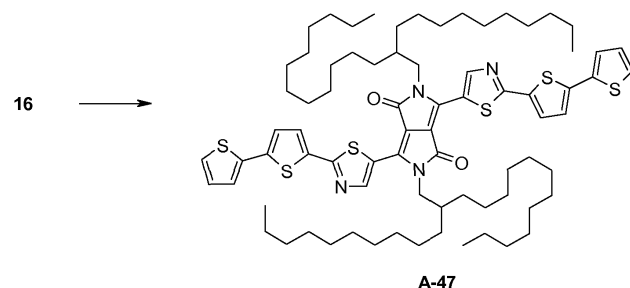
[0384]

[0385] c) 2-[2,2']비티오펜-5-일-티아졸-5-카르보니트릴 (15)는 실시예 3c)와 유사하게 수득하였다.



[0386]

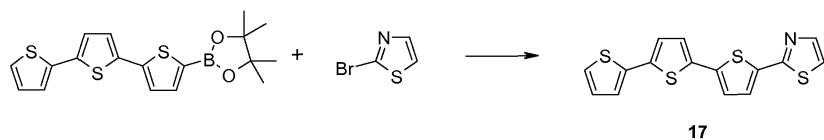
[0387] d) DPP 화합물 16은 실시예 1a)와 유사하게 수득하였다.



[0388]

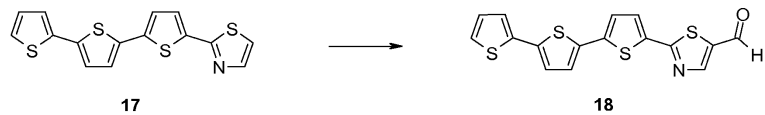
[0389] e) 화합물 A-47은 실시예 3e)와 유사하게 수득하였다.

[0390] 실시예 5



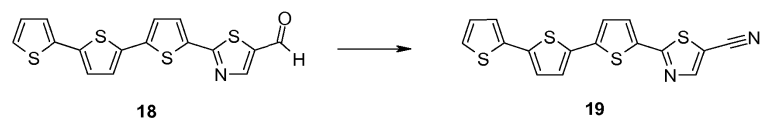
[0391]

[0392] a) 2-[2,2':5',2'']터티오펜-5-일-티아졸 (17)은 실시예 3a)와 유사하게 수득하였다.



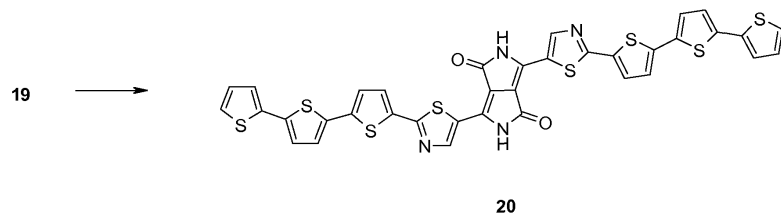
[0393]

[0394] b) 2-[2,2':5',2'']터티오펜-5-일-티아졸-5-카르브알데히드 (18)는 실시예 3b)와 유사하게 수득하였다.



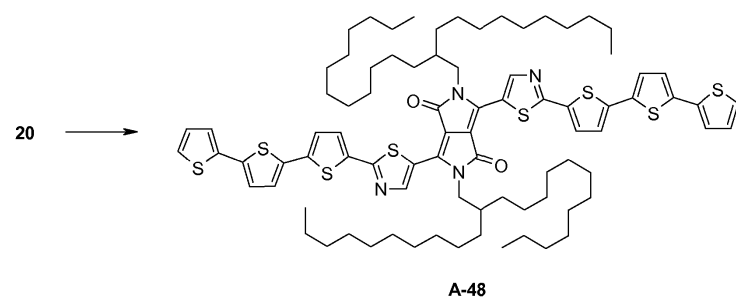
[0395]

[0396] c) 2-[2,2':5',2'']터티오펜-5-일-티아졸-5-카르보니트릴 (19)은 실시예 3c)와 유사하게 수득하였다.



[0397]

[0398] d) 화합물 20은 실시예 1a)와 유사하게 수득하였다.



[0399]

[0400] e) 화합물 A-48은 실시예 3e)와 유사하게 수득하였다.