

	(19) 대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)	(11) 공개번호 10-2013-0131774 (43) 공개일자 2013년12월04일
(51) 국제특허분류(Int. Cl.) C07D 495/04 (2006.01) C07D 517/04 (2006.01) C07D 493/04 (2006.01) C07D 487/04 (2006.01)	(71) 출원인 경상대학교산학협력단 경상남도 진주시 진주대로 501 (가좌동)	(72) 발명자 김윤희 경상남도 진주시 평거동 들말홍한아파트 110-1301 윤희준 경남 진주시 가좌동 660 가좌주공2차아파트 212동 1405호 권순기 경상남도 진주시 가좌동 주공그린빌아파트 101-1103
(21) 출원번호 10-2012-0055585 (22) 출원일자 2012년05월24일 심사청구일자 2012년05월24일	(74) 대리인 김종관, 권오식, 박창희	

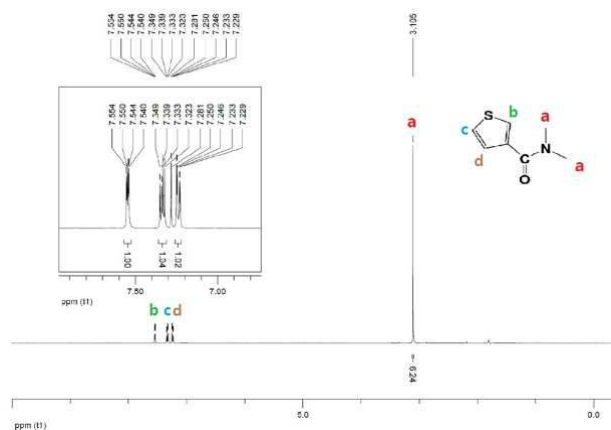
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **길만시약 화합물을 이용한 헤테로 융합고리 화합물의 신규한 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 유기 전자재료 OLED, OPV, OTFT의 기본재료 물질로 사용되는 헤테로 융합고리 화합물의 새로운 제조방법에 관한 것으로, 본 발명에 따른 4, 8-다이온-벤조디티오펜 유도체의 제조방법은 길만시약 존재 하에 탄소-탄소 짝지음 반응을 시킴으로 인해 반응의 공정을 대폭 축소하고 그에 따라 반응 수율을 월등히 높이는 효과를 가져온다. 또한 본 발명에 따른 4, 8-다이온-벤조디티오펜 유도체들은 유기 전자재료 OLED, OPV, OTFT의 기본재료 물질로 유용하게 사용되며, OLED, OPV, OTFT등 유기 전자재료의 개발 및 제조에 있어서 시간 및 비용을 절감할 수 있는 효과를 가져올 수 있다.

대표도 - 도1



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	2011-0732
부처명	지식경제부
연구사업명	차세대 정보 디스플레이 기술개발사업
연구과제명	EPD용 TFT의 용액공정제작에 필요한 유기반도체 재료 개발 (3단계-4차년도)
기 여 율	1/2
주관기관	경상대학교
연구기간	2011.06.01 ~ 2012.05.31이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호	2012-0147
부처명	교육과학기술부
연구사업명	중견연구자 지원사업
연구과제명	저탄소 녹색성장용 고효율 유기반도체 재료개발 (2단계 1차년도)
기 여 율	1/2
주관기관	경상대학교
연구기간	2012.03.01 ~ 2012.08.31

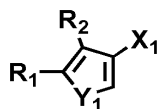
특허청구의 범위

청구항 1

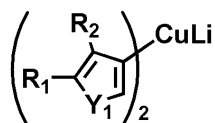
하기 화학식 2의 화합물을 유기리튬 화합물 및 할라이드구리와 반응시켜 하기 화학식 3의 길만시약 화합물을 제조하는 단계; 및

하기 화학식 3의 길만시약 화합물과 하기 화학식 4의 화합물을 탄소-탄소 짝지음 반응시켜 하기 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 하기 화학식 1의 헤테로 융합고리 화합물의 제조방법.

[화학식 2]



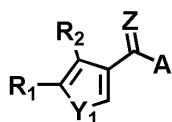
[화학식 3]



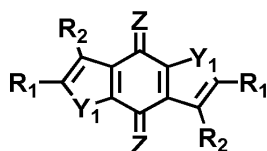
[화학식 4]



[화학식 5]



[화학식 1]



[상기 화학식에서,

R₁ 내지 R₂는 수소, 할로겐, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C2-C30)알킬렌 또는 (C2-C30)알케닐렌으로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 융합고리의 탄소 원자는 질소, 산소, 셀레늄 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고;

X₁ 내지 X₂는 할로젠이며;

Y₁은 S, Se, O, NR₁₁, 또는 SiR₁₂R₁₃이고;

Z는 S, Se, O 또는 NR₁₄이며;

A는 $NR_{15}R_{16}$, $SiR_{17}R_{18}R_{19}$, SR_{20} 또는 OR_{21} 이고;

R_{11} 내지 R_{21} 은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬 또는 (C3-C30)시클로알킬이며;

상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.]

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 R_1 내지 R_2 는 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬, (C6-C18)아릴, (C3-C18)헤테로아릴, (C3-C10)시클로알킬, 5원

내지 7원의 헤테로시클로알킬, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이거나,  로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고;

X_1 내지 X_2 는 할로젠이며;

Y_1 은 S, Se, O, NR_{11} , 또는 $SiR_{12}R_{13}$ 이고;

Z는 S, Se, O 또는 NR_{14} 이며;

A는 $NR_{15}R_{16}$ 이고;

Y_{11} 은 C, S, Se, O, 또는 NR_{22} 이며;

R_{11} 내지 R_{16} 및 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬 또는 (C6-C18)아릴이고;

상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 화학식 3의 길만시약 화합물의 제조는 -80 내지 -60℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 헤테로 융합고리 화합물의 제조방법.

청구항 4

제 1항에 있어서,

상기 화학식 5의 화합물의 제조는 상기 화학식 3의 길만시약 화합물과 상기 화학식 4의 화합물을 1: 2 내지 10의 몰(mol)비로 반응시켜 제조되는 것을 특징으로 하는 헤테로 융합고리 화합물의 제조방법.

청구항 5

제 1항에 있어서,

상기 화학식 5의 화합물의 제조는 -80 내지 30℃에서 수행되는 것을 특징으로 하는 헤테로 융합고리 화합물의 제조방법.

청구항 6

제 1항에 있어서,

상기 화학식 5의 화합물을 유기리튬시약의 존재하에 반응시키는 단계를 더 포함하는 헤테로 융합고리 화합물의 제조방법.

청구항 7

제 6항에 있어서,

상기 유기리튬시약은 상기 화학식 5의 화합물 1몰에 대하여 0.5 내지 2몰 투입하는 것을 특징으로 하는 헤테로 융합고리 화합물의 제조방법.

청구항 8

제 6항에 있어서,

상기 유기리튬시약의 투입은 실온에서 수행되는 것을 특징으로 하는 헤테로 융합고리 화합물의 제조방법.

청구항 9

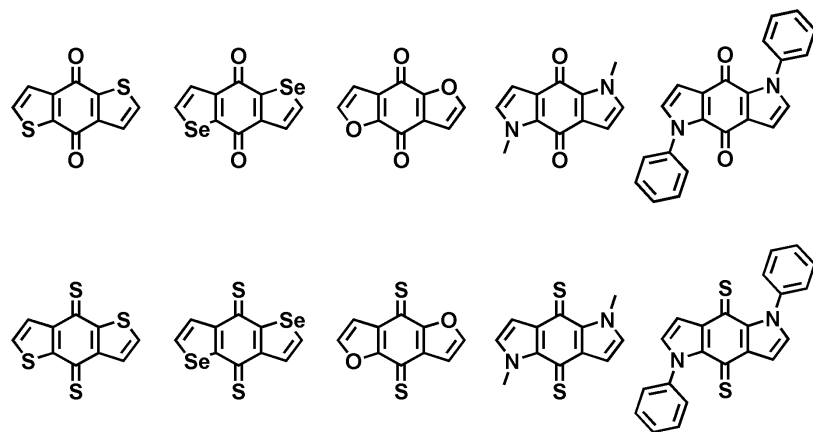
제 6항에 있어서,

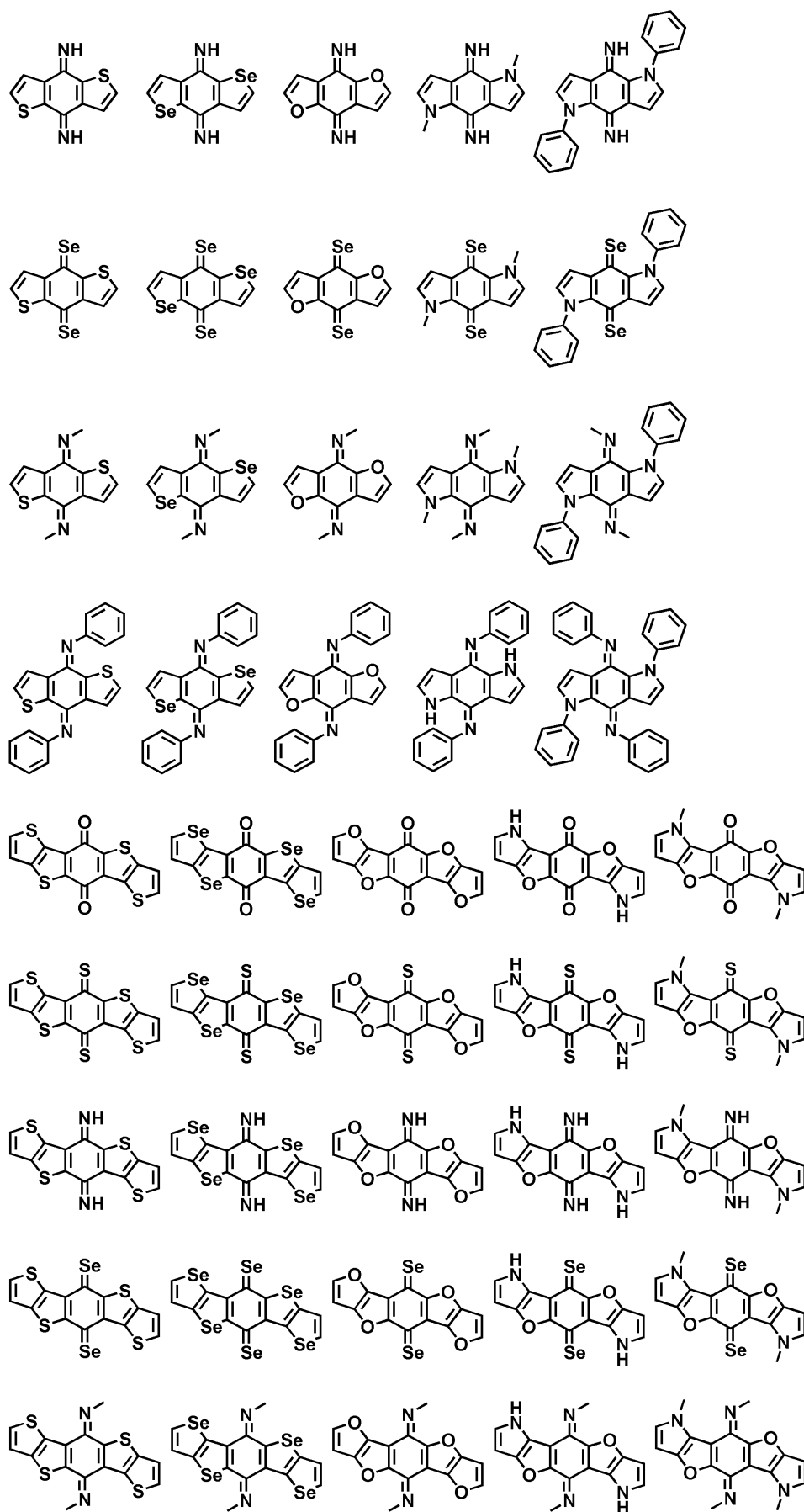
상기 유기리튬시약은 말단에 리튬이 치환된 (C1-C10)알킬또는 (C3-C10)시클로알킬인 것을 특징으로 하는 헤테로 융합고리 화합물의 제조방법.

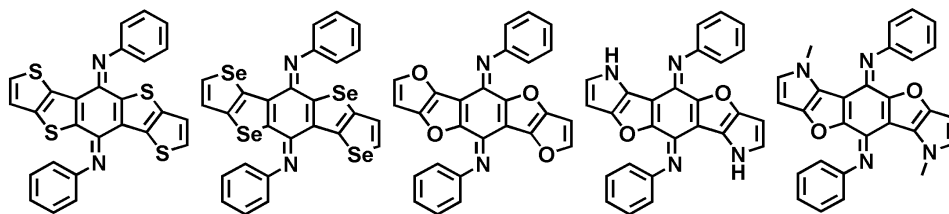
청구항 10

제 1항에 있어서,

상기 화학식 1의 헤테로 융합고리 화합물은 하기 화합물로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 헤테로 융합고리 화합물의 제조방법.







명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 유기 전자재료 OLED, OPV, OTFT의 기본재료 물질로 사용되는 헤테로 융합고리 화합물의 새로운 제조 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 21세기 정보통신의 발달과 개인 휴대용 통신기기에 대한 욕구는 크기가 작고, 중량이 가볍고, 두께가 얇고, 사용하기 편리한 정보통신기기를 가능하게 하는 초미세 가공, 초고집적회로를 제작할 수 있는 고성능 전기전자재료, 신개념의 디스플레이를 가능케 하는 새로운 정보통신 재료를 필요로 하고 있다.

[0003] 최근, 유기 반도체 재료를 이용한 유기 박막 트랜지스터가 활발하게 연구 및 개발되고 있다. 유기 반도체 재료는 웨트 공정, 예컨대 인쇄, 스핀 코팅 등과 같은 용이한 공정에 의해 용이하게 박막으로 형성할 수 있다. 유기 반도체 재료를 이용한 박막 트랜지스터는 또한 무기 반도체 재료를 이용한 박막 트랜지스터에 비해 제조 공정 온도를 낮출 수 있다는 이점이 있다. 따라서, 일반적으로 내열성이 낮은 플라스틱 기판 상에 막을 증착시킬 수 있어, 디스플레이 소자와 같은 전자 소자를 경량화시키고 저비용화할 수 있다. 또한, 플라스틱 기판의 유연성의 이점을 살려 전자 소자를 폭넓게 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

[0004] 지금까지, 저분자 화합물의 유기 반도체 재료로서 펜타센과 같은 아센계 재료가 보고되어 있다(특허문헌 1 및 비특허문헌 1). 유기 반도체 층에 펜타센을 이용한 유기 박막 트랜지스터는 비교적 높은 전계 효과 이동도를 갖는 것으로 보고되어 있다. 그러나, 아센계 재료는 범용 용매에 대한 용해성이 매우 낮다. 따라서, 이러한 아센계 재료를 유기 박막 트랜지스터의 얇은 유기 반도체 층의 형성에 사용하는 경우, 진공 증착 단계를 실시할 필요가 있다. 즉, 코팅, 인쇄 등과 같은 용이한 공정에 의해 박막을 증착시킬 수 없어, 아센계 재료는 유기 반도체 재료에 대한 기대를 항상 충족시키지는 않는다.

[0005] 최근에는 비치환 벤조디티오펜 및 벤조디셀레노펜 기재 분자의 유기 박막 반도체로서의 용도가 발견되었다(비특허문헌 2).

[0006] 그러나 기존의 방법으로는 출발물질로부터 총 5단계의 공정을 거쳐 벤조디티오펜화합물을 제조하게 되고, 각 단계의 공정마다 물질을 합성 및 정제하는 과정에서 합성 수율이 많이 떨어지게 되는 한계점이 있었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0007] (특허문헌 0001) [특허문헌 1] 일본 공개특허 제1993-055568호

(특허문헌 0002) [특허문헌 2] 대한민국 공개특허 제2010-0135834호 (2010. 12. 27)

비특허문헌

[0008] (비특허문헌 0001) [비특허문헌 1] Appl. Phys. Lett. 72, p. 1854 (1998)

(비특허문헌 0002) [비특허문헌 2] JACS. 126, p 5084 (2004)

발명의 내용

해결하려는 과제

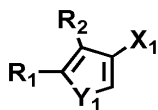
[0009] 본 발명의 목적은 유기 전자재료물질로 유용하게 사용되는 헤테로 융합고리 화합물의 제조방법에 있어서 반응공정이 단순하고 반응수율이 높아 경제성이 있는 헤테로 융합고리 화합물의 신규한 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0010] 본 발명은 하기 화학식 2의 화합물을 유기리튬 화합물 및 할라이드구리와 반응시켜 하기 화학식 3의 길만시약 화합물을 제조하는 단계; 및

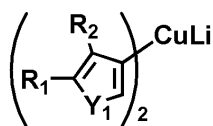
[0011] 하기 화학식 3의 길만시약 화합물과 하기 화학식 4의 화합물을 탄소-탄소 짝지음 반응시켜 하기 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계;를 포함하는 하기 화학식 1의 헤테로 융합고리 화합물의 제조방법을 제공한다.

[0012] [화학식 2]



[0013]

[0014] [화학식 3]



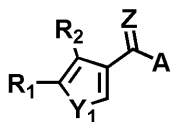
[0015]

[0016] [화학식 4]



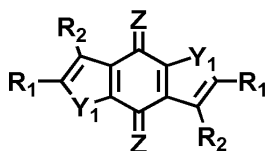
[0017]

[0018] [화학식 5]



[0019]

[0020] [화학식 1]



[0021]

[0022] 상기 화학식에서 R₁ 내지 R₂는 수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, (C3-C30)시클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이거나, 인접한 치환체와 융합고리를 포함하거나 포함하지 않는 (C2-C30)알킬렌 또는 (C2-C30)알케닐렌으로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있으며, 상기 형성된 융합고리의 탄소 원자는 질소, 산소, 셀레늄 및 황으로부터 선택되는 하나 이상의 헤테로원자로 치환될 수 있고; X₁ 내지 X₂는 할로젠이며; Y₁은 S, Se, O, NR₁₁, 또는 SiR₁₂R₁₃이고; Z는 S, Se, O 또는 NR₁₄이며; A는 NR₁₅R₁₆, SiR₁₇R₁₈R₁₉, SR₂₀ 또는 OR₂₁이고; R₁₁ 내지 R₂₁은 각각 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C30)알킬, (C6-C30)아릴, (C3-C30)헤테로아릴, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬 또는 (C3-C30)시클로알킬이며; 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

[0023] 본 발명에 기재된 「알킬」 및 그 외 「알킬」 부분을 포함하는 치환체는 직쇄 또는 분쇄 형태를 모두 포함하고, 「시클로알킬」은 단일 고리계 뿐만 아니라 아다만틸 또는 (C7-C30)바이시클로알킬과 같은 여러 고리계 탄화수

소도 포함한다. 본 발명에 기재된 「아릴」은 하나의 수소 제거에 의해서 방향족 탄화수소로부터 유도된 유기 라디칼로, 각 고리에 적절하게는 4 내지 7개, 바람직하게는 5 또는 6개의 고리원자를 포함하는 단일 또는 융합 고리계를 포함하며, 다수개의 아릴이 단일결합으로 연결되어 있는 형태까지 포함한다. 본 발명에 기재된 「헤테로아릴」은 방향족 고리 골격 원자로서 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택되는 1 내지 4개의 헤테로원자를 포함하고 나머지 방향족 고리 골격 원자가 탄소인 아릴 그룹을 의미하는 것으로, 5 내지 6원 단환 헤테로아릴, 및 하나 이상의 벤젠 환과 축합된 다환식 헤테로아릴이며, 부분적으로 포화될 수도 있다. 또한, 본 발명에서의 헤테로아릴은 하나 이상의 헤테로아릴이 단일결합으로 연결된 형태도 포함한다.

[0024] 보다 상세하게 상기 R_1 내지 R_2 는 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬, (C6-C18)아릴, (C3-C18)헤테로아릴, (C3-C10)시



클로알킬, 5원 내지 7원의 헤테로시클로알킬, 시아노, 나이트로 또는 하이드록시이거나, * 로 연결되어 융합고리를 형성할 수 있고; X_1 내지 X_2 는 할로젠이며; Y_1 은 S, Se, O, NR_{11} , 또는 $SiR_{12}R_{13}$ 이고; Z는 S, Se, O 또는 NR_{14} 이며; A는 $NR_{15}R_{16}$ 이고; Y_{11} 은 C, S, Se, O, 또는 NR_{22} 이며; R_{11} 내지 R_{16} 및 R_{22} 는 각각 독립적으로 수소, 할로젠, (C1-C10)알킬 또는 (C6-C18)아릴이고; 상기 헤테로시클로알킬 및 헤테로아릴은 B, N, O, S, P(=O), Si 및 P로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 포함한다.

[0025] 본 발명에 있어서, 길만시약은 $(R_{21})_2CuLi$ 의 구조를 가지는 것으로써, 탄소-탄소 짝지음 반응을 유발하는 특징을 가지고 있다.

[0026] 상기 R_{21} 은 (C1-C10)알킬, (C6-C18)아릴 또는 (C3-C18)헤테로아릴일 수 있다.

[0027] 본 발명은 헤테로 융합고리 화합물의 제조에 있어서 할라이드헤테로고리 화합물을 유기리튬 화합물 및 할라이드 구리와 먼저 반응시켜 길만시약 화합물로 제조하고, 제조된 길만시약 화합물을 이용하여 탄소-탄소 짝지음 반응을 유발함으로써 기존에 비해 헤테로 융합고리 화합물의 제조 공정단계가 월등히 간편해짐에 따라 반응 수율도 높일 수 있는 효과가 나타남을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

[0028] 본 발명에 따르는 길만시약 화합물의 제조는 -80 내지 -60°C에서 수행될 수 있으며, 보다 상세하게 -80 내지 -60°C의 유기용매 존재 하에 상기 화학식 2의 할라이드헤테로고리 화합물과 유기리튬화합물을 먼저 반응시킨 후, 할라이드구리를 투입하여 본 발명에 따르는 길만시약 화합물을 제조할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서 상기 유기리튬 화합물은 화합물의 말단에 리튬이 치환된 유기화합물이라면 제한없이 사용 가능하지만, 본 발명의 일 실시예에 있어서 n-부틸리튬(n-BuLi)을 사용할 수 있다. 본 발명의 일 실시예에 있어서 상기 할라이드구리는 요오드화구리(CuI)를 사용할 수 있다.

[0029] 본 발명은 길만시약 화합물을 반응에 참여시킴으로써 기존에 5단계의 공정으로 제조되던 헤테로 융합고리 화합물의 제조를 3단계로 줄여서 제조할 수 있게 되고, 반응 공정이 짧고 간편해짐에 따라 목적 화합물의 수율을 월등히 높일 수 있는 효과를 가져온다.

[0030] 본 발명에 따라 상기 화학식 3의 길만시약 화합물과 상기 화학식 4의 화합물을 탄소-탄소 짝지음 반응시켜 상기 화학식 5의 화합물을 제조하는 단계는 -80 내지 30°C에서 12 내지 20시간동안 수행될 수 있으며, 보다 상세하게는 -80 내지 30°C에서 13 내지 18시간동안 수행되는 것이 반응의 수율을 높이고 과반응되어 불순물이 생기지 않아서 좋을 수 있다.

[0031] 상기 화학식 3의 길만시약 화합물과 화학식 4의 화합물의 반응은 상기 화학식 3의 길만시약 화합물과 화학식 4의 화합물을 1: 2 내지 10의 몰(mol)비로 투입하여 반응시킬 수 있다. 상기 화학식 5의 화합물에 제조에 있어서 상기 화학식 4의 화합물이 길만시약 화합물 1몰에 대하여 2몰 미만으로 투입이 되는 경우 상기 길만시약 화합물의 리튬(Li)이온이 본 발명에서 원하는 위치에 반응하여 결합하지 않아 본 발명의 범주에 벗어나는 부산물이 생성될 수 있으며, 그에 따라 반응 수율이 낮아지는 점이 발생할 수 있다.

[0032] 본 발명에 따라 길만시약 화합물의 존재 하에 제조된 상기 화학식 5의 화합물은 유기리튬시약의 존재하에 반응시켜 상기 화학식 1의 헤테로 융합고리 화합물로 제조될 수 있다. 상기 유기리튬시약은 말단에 리튬이 치환된 (C1-C10)알킬 또는 (C3-C10)시클로알킬의 구조를 가지는 화합물이라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 본 발명의 일 실시예에 있어서 유기리튬시약으로 노말부틸리튬(n-BuLi)을 사용할 수 있다.

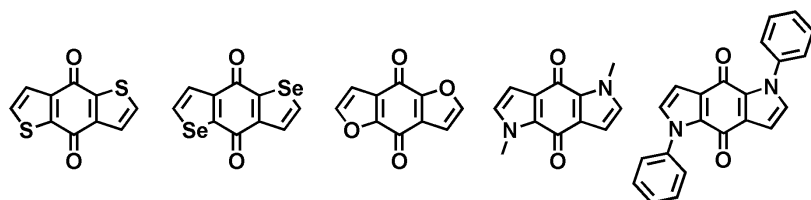
[0033] 상기 유기리튬시약은 상기 화학식 5의 화합물 1몰에 대하여 0.5 내지 2몰 투입하여 반응에 참여될 수 있다. 유

기리튬시약이 과량 첨가될 경우 과반응에 의해 부산물이 생성되어 반응 수율이 감소할 수 있고, 유기리튬시약이 소량 첨가되는 경우 반응공정시간이 길어지게 되는 점이 발생할 수 있다.

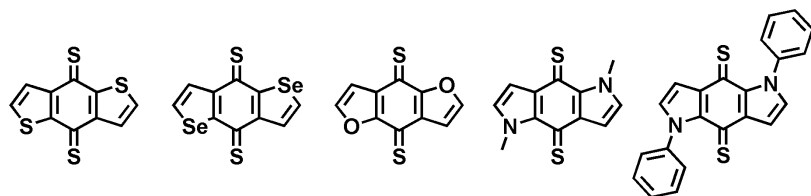
[0034] 본 발명에 있어서 상기 화학식 5의 화합물과 유기리튬시약의 반응은 상온의 할라이드가 포함되지 않은 유기용매라면 제한 없이 사용할 수 있으며, 보다 상세하게는 테트라하이드로퓨란(THF), 디에틸에테르(ether), 헥산(Hexane), 사이클로헥산(Cyclohexane), 톨루엔(Toluene) 또는 이들의 혼합용매 하에서 수행되는 것을 특징으로 하며, 예를 들면 상온의 테트라하이드로퓨란(THF)용매 하에서 수행할 수 있다.

[0035] 본 발명에 따른 헤테로 융합고리 화합물의 제조방법은 할라이드헤테로고리 화합물을 유기리튬 화합물 및 할라이드구리와 반응시켜 길만시약 화합물을 제조하여 반응에 투입시킴으로 인해 반응의 공정을 대폭 축소하고 그에 따라 기존에 15% 미만이었던 헤테로 융합고리 화합물의 제조 수율을 35 내지 70%로 높이는 효과를 가져올 수 있다.

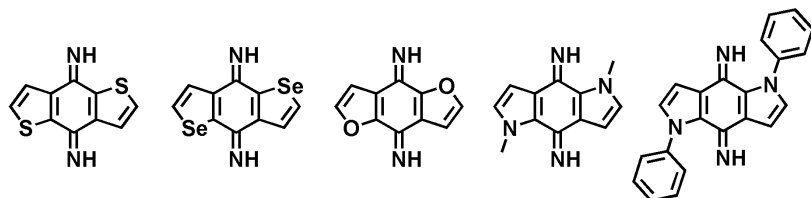
[0036] 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 헤테로 융합고리 화합물 화합물은 대표적으로 하기의 화합물을 들 수 있으나 이에 한정되는 것은 아니다.



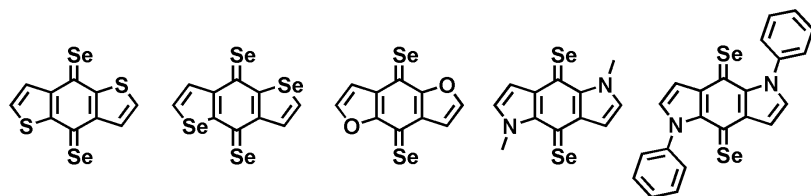
[0037]



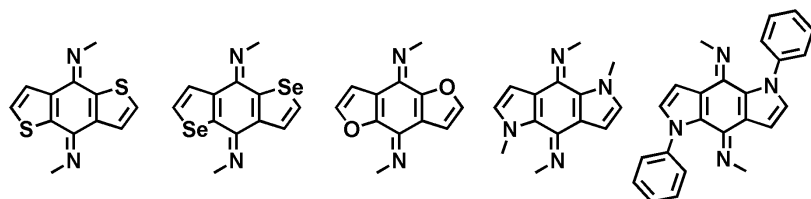
[0038]



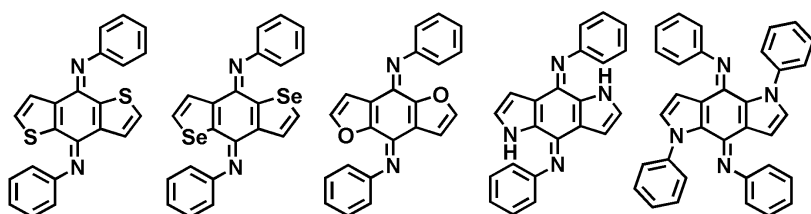
[0039]



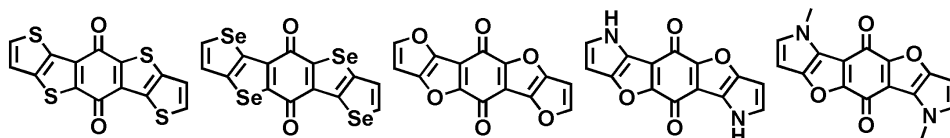
[0040]



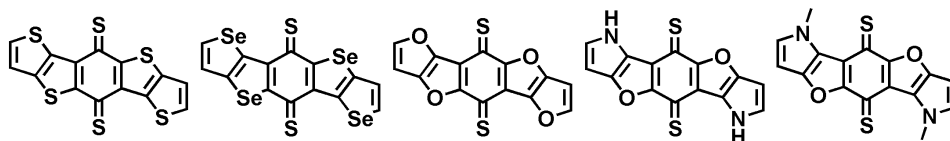
[0041]



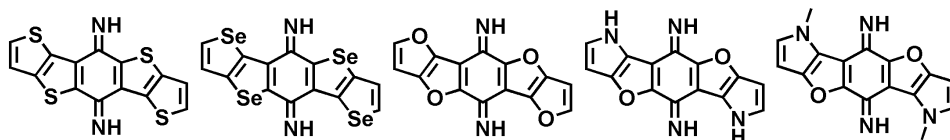
[0042]



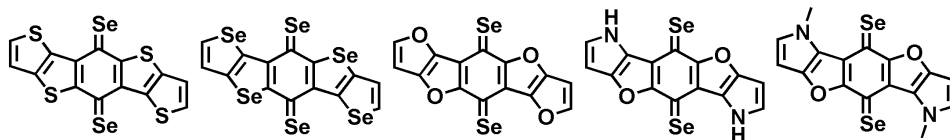
[0043]



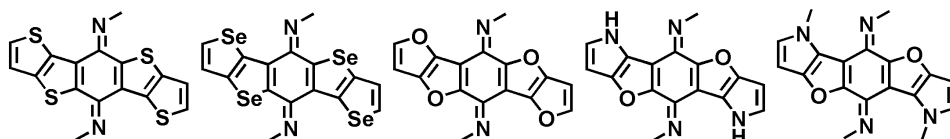
[0044]



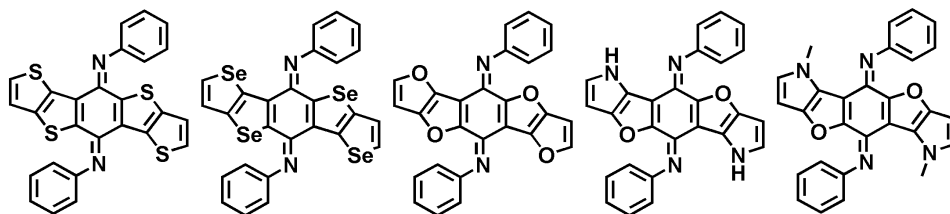
[0045]



[0046]



[0047]



[0048]

발명의 효과

[0049]

본 발명에 따른 헤테로 융합고리 화합물의 제조방법은 제조 공정에 있어서 길만시약 화합물을 먼저 제조하고, 제조된 길만시약 화합물을 직접 반응에 참여시킴으로써 반응의 공정을 대폭 축소하고 그에 따라 반응 수율을 월등히 높이는 효과를 가져온다.

[0050]

또한 본 발명에 따른 헤테로 융합고리 화합물들은 유기 전자재료 OLED, OPV, OTFT의 기본재료 물질로 유용하게 사용되며, OLED, OPV, OTFT등 유기 전자재료의 개발 및 제조에 있어서 시간 및 비용을 절감할 수 있는 효과를 가져온다.

도면의 간단한 설명

[0051]

도 1은 하기 실시예 1의 단계 2에서 제조된 화합물의 ^1H NMR 스펙트럼이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0052]

이하에서, 본 발명의 상세한 이해를 위하여 본 발명의 대표 화합물을 실시예 및 비교예를 들어 상세하게 설명하겠는바, 본 발명에 따른 실시예들은 여러 가지 다른 형태로 변형될 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래에서 상술하는 실시예들에 한정되는 것으로 해석되어서는 안된다. 본 발명의 실시예들은 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 보다 완전하게 설명하기 위해서 제공되어지는 것이다.

[0053]

[실시예 1] 4, 8-다이온-벤조디티오펜의 제조

[0054]

단계 1) Dithiophenecopperlithium 제조

- [0055] 250 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 3-bromothiophene (10.0 g, 61.33 mmol)를 넣고 ether(150 ml)에 녹였다. 온도를 78℃로 낮추고 노말부틸리튬(n-BuLi) (2.5 M in hexane, 26.98 mL, 67.46 mmol)을 천천히 적가하였다. 질소 기류 하에서 40 분 동안 교반한 다음 copper(I) iodide (5.84 g, 30.66 mmol)을 여러 번 나눠서 넣어주었다. 질소 기류 하에서 온도를 78℃를 유지하면서 1시간동안 교반하여 dithiophenecopperlithium의 구조를 가지는 길만시약 화합물(14.4g, 95%)을 제조하였고, 길만시약 화합물의 제조 후 다음 단계로 진행하기까지 -78 ℃를 유지하여 주었다.
- [0056] ^1H NMR (300MHz, CDCl_3) δ 7.52-7.50 (dd, 2 H, $J=2.93$, 1.24 Hz), 7.32-7.29 (dd, 2 H, $J=5.01$, 2.95Hz), 7.22-7.20 (dd, 2H, $J=4.99$, 1.23 Hz)
- [0057] 단계 2) N,N-Dimethylthiophene-3-carboxamide 제조
- [0058] 500 mL 삼구 둥근 바닥 플라스크에 dimethylcarbamy l chloride (7.59 g, 70.53 mmol)을 넣고 ether (200 mL)에 녹이고 온도를 78℃로 내려주었다. 상기 단계1에서 제조한 길만시약 화합물 (14.4g, 95%)을 78℃를 유지하면서 적가해주었다. 이때 케놀러 바늘이나, 주사기를 이용하였다. 그 후에 온도를 78℃로 10분 유지하고 천천히 실온으로 올려서 14시간 교반하였다. Ether로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. n-Hexane/EtOAc(1/1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 갈색 액체 화합물인 N,N-Dimethylthiophene-3-carboxamide (6.66g, 70%)를 수득하였고, 이에대한 ^1H NMR 스펙트럼을 하기 도 1에 나타내었다.
- [0059] 단계 3) 4,8-Dione-Benzodithiophene의 제조
- [0060] 100 mL 이구 둥근 바닥 플라스크에 상기 단계 2에서 제조된 N,N-Dimethylthiophene-3-carboxamide (4 g, 25.77 mmol)을 넣고 THF (40 mL)에 녹였다. 실온에서 n-BuLi (2.5 M in hexane, 11.34 mL, 28.35 mmol)을 천천히 적가하였다. 질소 기류 하에서 10 분 동안 교반한 다음 물을 사용하여 반응을 종결시킨 후 올리브색 침전이 가라앉으면 유리거르개로 거른 다음 과량의 물과 THF로 씻은 후 건조시켜 노란 고체 화합물인 4,8-Dione-Benzodithiophene (5.05g, 89%)를 수득하였다.
- [0061] EI, MS m/z (%): 220 (100, M⁺)
- [0062] ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.71-7.79 (d, 2 H, $J=5.04\text{Hz}$), 7.67-7.65 (d, 2 H, $J=5.03\text{Hz}$)
- [0063] ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 174.5, 144.9, 142.8, 133.6, 126.6
- [0064] **[비교예 1] 4, 8-다이온-벤조디티오펜의 제조**
- [0065] 단계 1) Thiophene-3-carbonitrile 제조
- [0066] 250 mL 이구 둥근 바닥 플라스크에 3-bromothiophene (10.0 g, 61.33 mmol)과 copper (I) cyanide (13.73 g, 0.1534 mol)을 넣고 quinoline (100 mL)에 녹였다. 질소 기류 하에서 2시간 동안 환류시킨 다음 실온으로 온도를 낮추고 CH_2Cl_2 로 추출하였다. 유기층을 2 M HCl과 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. n-Hexane/EtOAc(5/1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리하여 노란색 고체 화합물인 Thiophene-3-carbonitrile을 4.08 g (61%)의 수득율로 얻었다.
- [0067] ^1H -NMR (300 MHz, CDCl_3): δ 7.92 - 7.91 (d, 1 H, $J=3.05$ Hz), 7.42-7.39 (m, 1 H), 7.26 - 7.24 (d, 1H)
- [0068] ^{13}C -NMR (75 MHz, CDCl_3): δ 135.5, 128.7, 127.5, 115.2, 110.6
- [0069] EI, MS m/z(%) 109 (100, M⁺)
- [0070] 단계 2) Thiophene-3-carboxylic acid 제조
- [0071] 100 mL 이구 둥근 바닥 플라스크에 상기 단계 1에서 제조된 Thiophene-3-carbonitrile (10.00 g, 91.62 mmol)과 potassium hydroxide (23.13 g, 0.412 mol)을 넣고 ethylene glycol (170 mL)에 녹였다. 질소 기류 하에서 12시간 동안 환류시킨 다음 실온으로 온도를 낮추고 conc-HCl과 물을 첨가하여 반응을 종결시켰다. ether로 추출한 후 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. 물을 사

용해서 재결정하여 살구색 고체 화합물인 Thiophene-3-carboxylic acid를 10.56 g (89%)의 수득율로 얻었다.

[0072] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 8.25 (dd, 1 H, $J=2.9, 1.2$ Hz), 7.54-7.49 (m, 2 H)

[0073] $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 164.2, 135.1, 134.1, 129.0, 127.7

[0074] EI, MS m/z (%): 128.15 (100, M^+)

[0075] 단계 3) Thiophene-3-carbonyl chloride 제조

[0076] 250 mL 이구 둥근 바닥 플라스크에 상기 단계 2에서 제조된 Thiophene-3-carboxylic acid (10.00 g, 78.03 mmol)을 넣고 thionyl chloride (100 mL)에 녹였다. 질소 기류 하에서 6시간 동안 환류시킨 다음 실온으로 온도를 낮추고 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거한 뒤 정제 없이 어두운 갈색 고체 화합물을 얻었다. 정제없이 다음 반응에 사용하였다.

[0077] 단계 4) N,N-Dimethylthiophene-3-carboxamide 제조

[0078] 500 mL 이구 둥근 바닥 플라스크에 상기 단계 2에서 제조된 화합물 (10.00 g, 68.22 mmol)을 넣고 benzene (180 mL)에 녹였다. 실온에서 dimethylamine 과량(4당량)을 천천히 적가하였다. 질소 기류 하에서 12시간 동안 교반하였다. Ether로 추출하고 유기층을 물로 씻어준 다음 MgSO_4 로 건조시킨 후 회전식 증발기를 사용하여 용매를 제거하였다. *n*-Hexane/EtOAc(1/1)용매를 사용하여 컬럼 크로마토그래피로 분리해서 갈색 액체 화합물인 N,N-Dimethylthiophene-3-carboxamide를 4.44 g (42%)의 수득율로 얻었다.

[0079] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.52-7.50 (dd, 1 H, $J=2.93, 1.24$ Hz), 7.34-7.29 (dd, 1 H, $J=5.01, 2.95\text{Hz}$), 7.25-7.22 (dd 1H, $J = 4.99, 1.23$ Hz), 3.10 (s, 6H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 66.9, 136.9, 127.3, 126.4, 125.5

[0080] EI, MS m/z (%): 155 (100, M^+)

[0081] 단계 5) 4,8-Dione-Benzodithiophene의 제조

[0082] 100 mL 이구 둥근 바닥 플라스크에 상기 단계 4에서 제조된 N,N-Dimethylthiophene-3-carboxamide (4 g, 25.77 mmol)을 넣고 THF (40 mL)에 녹였다. 실온에서 *n*-BuLi (2.5 M in hexane, 11.34 mL, 28.35 mmol)을 천천히 적가하였다. 질소 기류 하에서 10 분 동안 교반한 다음 물을 사용하여 반응을 종결시킨 후 올리브색 침전이 가라앉으면 유리거르개로 거른 다음 과량의 물과 THF로 씻은 후 건조시켜 노란 고체 화합물인 4,8-Dione-Benzodithiophene (5.05g, 89%)를 수득하였다.

[0083] $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.71-7.79 (d, 2 H, $J=5.04\text{Hz}$), 7.67-7.65 (d, 2 H, $J=5.03\text{Hz}$)

[0084] $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): δ 174.5, 144.9, 142.8, 133.6, 126.6

[0085] EI, MS m/z (%): 220 (100, M^+)

도면

도면1

