



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098580
(43) 공개일자 2018년09월04일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07D 405/14 (2006.01) C07D 409/14 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/42 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07D 405/14 (2013.01)
C07D 409/14 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7020033
- (22) 출원일자(국제) 2016년12월30일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2018년07월12일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/082901
- (87) 국제공개번호 WO 2017/114938
국제공개일자 2017년07월06일
- (30) 우선권주장
10 2015 123 006.2 2015년12월30일 독일(DE)
16181347.2 2016년07월26일
유럽특허청(EPO)(EP)

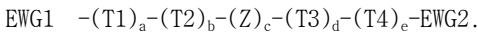
- (71) 출원인
헬리아텍 게이메베하
독일 드레스덴 트라이틀러슈트라쎄 3 (우:01139)
- (72) 발명자
힐데브란트, 디르크
독일 89077 울름 세단슈트라쎄 14 헬리아텍 게이메베하
게르테스, 올라
독일 89077 울름 세단슈트라쎄 14 헬리아텍 게이메베하
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인 남앤드남

전체 청구항 수 : 총 34 항

(54) 발명의 명칭 유기 반도체 재료 및 유기 디바이스에서의 이의 용도

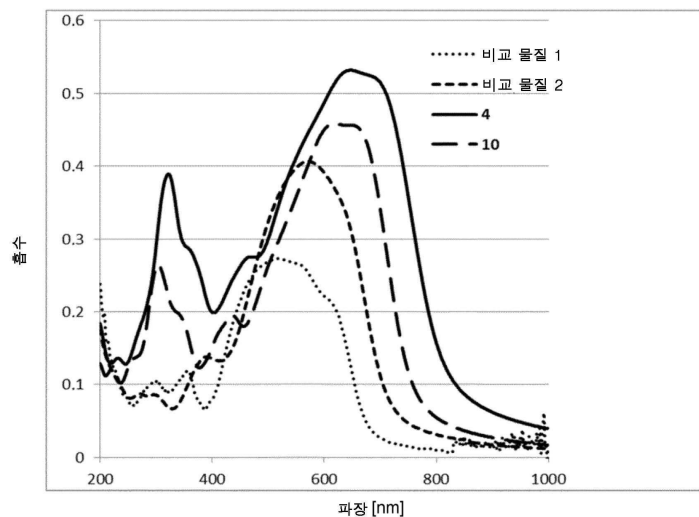
(57) 요약

본 발명은 일반식 I의 화합물에 관한 것이다:



상기 화합물은 유기 전자 디바이스에서 기능성 컴포넌트로서 사용될 수 있으며, 유기 태양전지에서 흡수를 개선하거나 전하 캐리어 이동도를 증가시킨다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

H01L 51/0065 (2013.01)

H01L 51/0067 (2013.01)

H01L 51/0068 (2013.01)

H01L 51/4253 (2013.01)

Y02E 10/549 (2013.01)

(72) 발명자

피츠너, 로렌트

독일 89077 울름 세단슈트라쎄 14 헬리아텍 게엠베하

디수자, 다니엘

독일 01139 드레스덴 트라이들러슈트라쎄 3 헬리아텍 게엠베하

매터스티그, 군터

독일 89077 울름 세단슈트라쎄 14 헬리아텍 게엠베하

마이스, 안드레

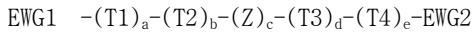
독일 01139 드레스덴 트라이들러슈트라쎄 3 헬리아텍 게엠베하

명세서

청구범위

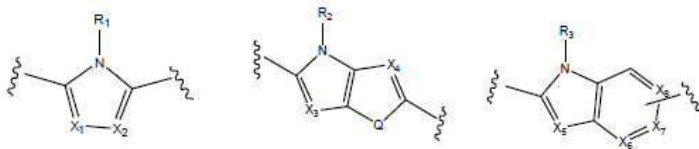
청구항 1

일반식 I의 화합물:



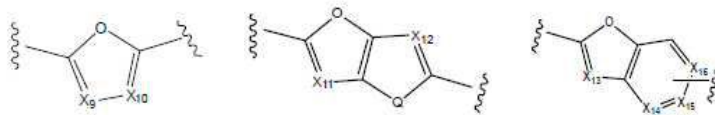
- 파라미터 a, b, d 및 e는 각각 서로 독립적으로 0 또는 1이고,
- 파라미터 c는 1, 2, 3, 4 또는 5이고,
- 일반 그룹 Z는 *-M-N* 또는 *-N-M*으로 연결된, 2개의 그룹 M 및 N의 블록이고, 여기서 *는 그룹 T1 내지 T4 또는 EWG1 및 EWG2에 대한 부착점을 나타내고,
- 그룹 M은 각각 서로 독립적으로 하기로부터 선택되고:

화학식 1 화학식 2 화학식 3



- 그룹 N은 각각 서로 독립적으로 하기로부터 선택되고:

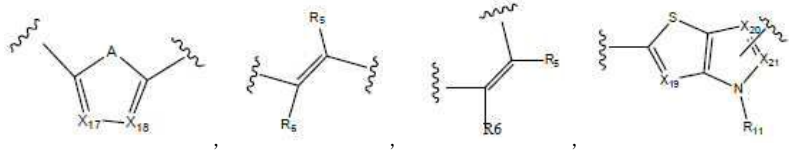
화학식 4 화학식 5 화학식 6



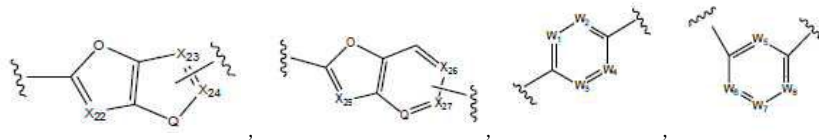
- M 및 N은 그룹 M의 적어도 하나의 N 원자 및 그룹 N의 하나의 O 원자가 각각 2개의 C 원자를 통해 서로 연결되도록 각각 연결되며, wavy lines are used to indicate attachment points to other groups in the general formula I, and
- X₁ 내지 X₁₆은 서로 독립적으로 N 또는 C-R로부터 선택되고, 단 화학식 3 및 화학식 6의 그룹에서, 각각의 경우에 그룹 X₈/X₇ 및 X₁₆/X₁₅로부터의 한 그룹은 일반식 I의 화합물에서 다른 그룹에 대한 부착점을 나타내고,
- 각각의 R은 서로 독립적으로 H, 할로젠, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있고, C₁-C₂₀ 알킬의 C 원자는 헤테로원자로 대체될 수 있음); C₂-C₂₀ 알케닐, O-알킬, S-알킬, O-알케닐, S-알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴(이들 그룹 모두에서 수소 원자는 치환될 수 있음); CN, NR'R''(R' 및 R''는 각각 서로 독립적으로 H, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있고, C₁-C₂₀ 알킬의 C 원자는 헤테로원자로 대체될 수 있음)로부터 선택됨)로 구성된 그룹으로부터 선택되고,
- R₁ 내지 R₃은 각각 서로 독립적으로 H, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있고, C₁-C₂₀ 알킬의 C 원자는 헤테로원자로 대체될 수 있음); 치환되거나 치환되지 않은 C₂-C₂₀ 알케닐, 치환되거나 치환되지 않은 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴, CN으로 구성된 그룹으로부터 선택되고,

- 각각의 Q는 서로 독립적으로 S, O, Se, NR''(여기서 R''는 R₁ 내지 R₃에서와 같이 정의됨)로부터 선택되고,
- 전자-끄는 그룹 EWG1 및 EWG2는 서로 독립적으로 적어도 하나의 C=C 이중 결합을 갖는 전자-끄는 그룹이고,
- 그룹 T1, T2, T3 및 T4는 각각 서로 독립적으로 하기로부터 선택되고:

화학식 10 화학식 11 화학식 11* 화학식 12



화학식 13 화학식 14 화학식 15 화학식 16

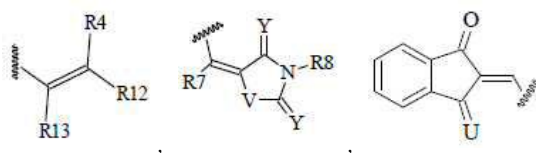


- 는 일반식 I의 화합물에서 다른 그룹에 대한 부착점을 나타내고,
- R5 및 R6은 각각 서로 독립적으로 하기 그룹으로부터 선택되고: H, CN, F, 아릴, 헤테로아릴, C₂-C₂₀ 알케닐, 알키닐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있음), 여기서 치환체 R₁₃이 화학식 I의 화합물에 존재한다면, R5와 R₁₃ 또는 R6과 R₁₃ 사이의 폐환이 가능하며, 단 R5 및 R₁₃ 사이 또는 R6 및 R₁₃ 사이에서 각각의 경우에 화학식 11로부터의 이중 결합이 위치하는 것이 가능하며,
- W₁ 내지 W₆은 각각 서로 독립적으로 N, CR로부터 선택되고, 여기서 R은 상기 기재된 바와 같이 정의되고,
- X₁₇ 내지 X₂₇은 서로 독립적으로 C-R로부터 선택되고, 여기서 R은 상기 기재된 바와 같이 정의되고, 단 화학식 12, 13 및 14의 그룹에서, 각각의 경우에 그룹 X₂₀/X₂₁, X₂₃/X₂₄ 및 X₂₆/X₂₇로부터의 한 그룹은 일반식 I의 화합물에서 다른 그룹에 대한 부착점 을 나타내고,
- A는 S, O, NR'', Se이고
- Q는 S, O, NR'', Se이고
- 그룹 A 및 Q에 대해, 치환체 R''는 각각의 경우에 서로 독립적으로 H, CN, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 H 원자는 치환될 수 있음); C₂-C₂₀ 알케닐, O-알킬, S-알킬, O-알케닐, S-알케닐, 알키닐, 치환되거나 치환되지 않은 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴로부터 선택됨.

청구항 2

제1항에 있어서, 전자-끄는 그룹 EWG1 및 EWG2는 서로 독립적으로 하기로부터 선택되는, 화학식 I의 화합물:

화학식 7 화학식 8 화학식 9

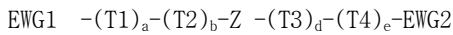


(는 일반식 I의 화합물에서 그룹 T1 내지 T4 또는 Z에 대한 부착점을 나타내고,

- R₄ 및 R₁₂는 각각 서로 독립적으로 H, CN, COOR로부터 선택되고, 단 R₄ 및 R₁₂는 둘 모두 H일 수 없고,
- R은 R₁ 내지 R₃의 경우에 정의된 것과 동일한 그룹의 화합물로부터 선택되고,
- 각각의 R₁₃은 서로 독립적으로 하기 그룹으로부터 선택되고: H, CN, F, 아릴, 헤테로아릴, C₂-C₂₀ 알케닐, 알키닐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있음), 여기서 치환체 R₅ 또는 R₆이 화학식 I의 화합물에 존재하는 경우, R₅와 R₁₃ 또는 R₆과 R₁₃ 사이에 폐환이 가능하며, 단 화학식 11로부터의 이중 결합이 각각의 경우에 R₅ 및 R₁₃ 사이 또는 R₆ 및 R₁₃ 사이에서 위치하며,
- V는 O, S이고, Y는 O, S, C(CN)₂이고; U는 O, S, C(CN)₂이고,
- R₇ 및 R₈은 각각 서로 독립적으로 그룹 H, CN, F, 아릴, 헤테로아릴, C₂-C₂₀ 알케닐, 알키닐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있음)로부터 선택되고, 각각의 그룹 EWG1 및 EWG2에 대해, 각각 서로 독립적으로 각각의 경우에 각각의 C=C 이중 결합에 대해, E-이성질체 및 Z-이성질체 둘 모두 존재할 수 있음).

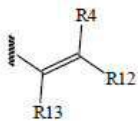
청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, c는 1이고, 하기 일반식을 갖는, 화학식 I의 화합물:



청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 전자-끌리는 그룹 EWG1 또는 EWG2는 하기 그룹인, 화학식 I의 화합물:

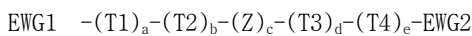


청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, R₄ 및 R₁₂는 CN인, 화합물.

청구항 6

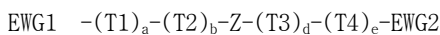
제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 일반식을 갖는, 화합물:



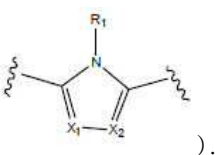
(여기서 지표 a, b, d 및 e 중 하나는 0임).

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 하기 일반식의, c = 1인, 화학식 I의 화합물:



(여기서 Z = *-M-N-* 또는 *-N-M-*이고, M은 화학식 1의 그룹임:

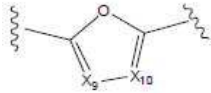


청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, X_1 및 X_2 는 서로 독립적으로 C-R로부터 선택되고, 여기서 각각의 R은 서로 독립적으로 H, 할로젠, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C_1-C_{20} 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택되는, 화학식 I의 화합물.

청구항 9

제7항 또는 제8항에 있어서, 그룹 N은 하기 화학식 4의 일반 그룹인, 화학식 I의 화합물:

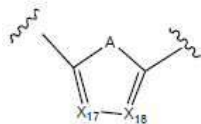


청구항 10

제9항에 있어서, X_9 및 X_{10} 은 서로 독립적으로 C-R로부터 선택되고, 여기서 각각의 R은 서로 독립적으로 H, 할로젠, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C_1-C_{20} 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택되는, 화합물.

청구항 11

제6항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서, b는 1이고, T2는 화학식 10의 일반 그룹인, 화학식 I의 화합물:



청구항 12

제11항에 있어서, 화학식 10의 A는 S 또는 O인, 일반식 I의 화합물.

청구항 13

제12항에 있어서, X_{17} 및 X_{18} 은 C-R이며, 여기서 R은 각각의 경우에 독립적으로 H, 할로젠, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C_1-C_{20} 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택되는, 화합물.

청구항 14

제6항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서, d = 1이고, 그룹 T3은 화학식 10 또는 화학식 11의 그룹으로부터 선택되는, 화학식 I의 화합물:



청구항 15

제14항에 있어서, 제13항의 화학식 10에 대해 A = S 또는 O인 경우인, 일반식 I의 화합물.

청구항 16

제15항에 있어서, X_{17} 및 X_{18} 은 C-R이며, 여기서 R은 각각의 경우에 독립적으로 H, 할로젠, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C_1-C_{20} 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택되며, R_5 및 R_6 은 각각 서로 독립적으로 H, CN, F, 아릴, 헤테로아릴, C_2-C_{20} 알케닐, 알키닐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C_1-C_{20} 알킬(여기서 C_1-C_{20} 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있음)로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 여기서 치환체 R_5 및 R_6 이 화합물에 존재하는 경우, R_5 와 R_{13} 또는 R_6 과 R_{13} 사이에 폐환이 가능하며, 단 화학식 11 또는 화학식 11*로부터의 이중

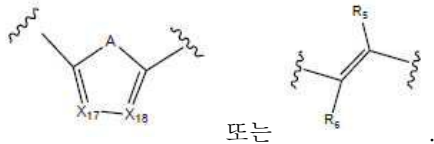
결합은 R₅ 및 R₁₃ 사이 또는 R₆ 및 R₁₃ 사이에 위치하는, 화합물.

청구항 17

제16항에 있어서, 치환체 R₅와 R₁₃ 또는 R₆과 R₁₃ 사이에 폐환이 선택적으로 치환된 사이클로펜테닐 환 또는 선택적으로 치환된 사이클로헥세닐 환의 형태로 존재하는, 일반식 I의 화합물.

청구항 18

제6항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서, d = 1이고, 그룹 T4은 화학식 10 또는 화학식 11의 그룹인, 화학식 I의 화합물:



청구항 19

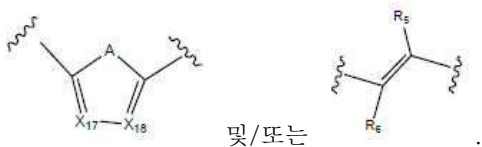
제18항에 있어서, 제15항의 화학식 10에서 A = O 또는 S인, 일반식 I의 화합물.

청구항 20

제19항에 있어서, X₁₇ 및 X₁₈은 C-R이며, 여기서 R은 서로 독립적으로 H, 할로겐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택되는, 화합물.

청구항 21

제6항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서, a = 1이고, 그룹 T1은 화학식 10 및/또는 화학식 11의 그룹으로부터 선택되는, 화합물:



청구항 22

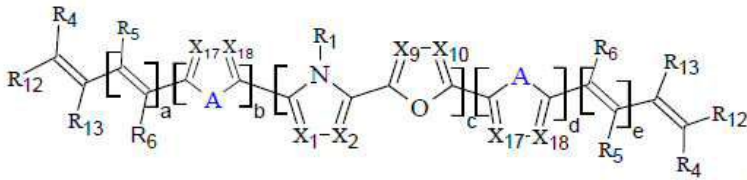
제21항에 있어서, 제16항의 화학식 10에 대해 A = S 또는 O인, 화합물.

청구항 23

제22항에 있어서, X₁₇ 및 X₁₈은 C-R이며, 여기서 R은 각각의 경우에 독립적으로 H, 할로겐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택되며, R₅ 및 R₆은 각각 H, CN, F, 아틸, 헤테로아틸, C₂-C₂₀ 알케닐, 알키닐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있음)로부터 서로 독립적으로 선택되고, 여기서 치환체 R₅ 및 R₆이 화합물에 존재하는 경우, R₅와 R₁₃ 사이 및 또한 R₆과 R₁₃ 사이에 폐환이 가능하며, 단 화학식 11 또는 화학식 11*로부터의 이중 결합은 R₅ 및 R₁₃ 사이 또는 R₆ 및 R₁₃ 사이에 위치하는, 화합물.

청구항 24

제1항 또는 제2항에 있어서, 하기 일반 구조식 II를 갖는, 화합물:



청구항 25

제24항에 있어서, A는 A에 대해 서로 독립적으로 O 또는 S인, 화합물.

청구항 26

제24항 또는 제25항에 있어서, 서로 독립적으로 X₁₇, X₁₈, X₁, X₂, X₉ 및 X₁₀은 C-R이며, 여기서 R은 각각의 경우에 독립적으로 H, 할로겐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택되며, R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립적으로 H, CN, F, 아릴, 헤테로아릴, C₂-C₂₀ 알케닐, 알키닐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있음)로부터 선택되고, 여기서 치환체 R₅ 및 R₆이 존재하는 경우, R₅와 R₁₃ 또는 R₆과 R₁₃ 사이에 폐환이 형성할 수 있는, 화합물.

청구항 27

제24항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서, c는 1인, 화합물.

청구항 28

제24항 내지 제27항 중 어느 한 항에 있어서, b는 1인, 화합물.

청구항 29

제24항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서, e는 1인, 화합물.

청구항 30

제24항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서, R₄ 및 R₁₂는 각각 서로 독립적으로 H 및 CN으로부터 선택되고, 단 R₄ 및 R₁₂ 둘 모두가 H일 수는 없는, 화합물.

청구항 31

유기 전자 컴포넌트에서의 제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 청구된 하나 이상의 화합물의 용도.

청구항 32

제31항에 있어서, 유기 광활성 요소에서, 바람직하게는 태양전지에서의 용도.

청구항 33

제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 청구된 하나 이상의 화합물을 포함하는 유기 전자 디바이스.

청구항 34

제33항에 있어서, 전극 및 상대 전극, 및 전극과 상대 전극 사이에 적어도 하나의 유기 광활성 층을 포함하고, 여기서 유기 광활성 층은 제1항 내지 제30항 중 어느 한 항에 청구된 화합물 중 적어도 하나를 포함하는, 유기 전자 디바이스.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 화학식 I의 유기 물질 및 반도체 컴포넌트에서의 이의 용도에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 전자 장치는 전기 전도성 중합체 또는 작은 유기 분자의 상호 연결을 사용한다. 이러한 맥락에서 유기-전자 컴포넌트는, 예를 들면, 특히 전계-효과 트랜지스터를 포함하는 디스플레이, 데이터 메모리 또는 트랜지스터일 수 있다. 이러한 컴포넌트는 또한 유기-광전자 컴포넌트, 예를 들면 태양전지 및 광검출기와 같은 유기 광활성 컴포넌트를 포함하며, 이는 입사 방사선이 전하 캐리어, 예를 들면, 결합된 전자-정공 쌍(엑시톤)을 생성하는 광활성 층을 포함한다. 추가의 광전자 컴포넌트는 전류가 이를 통해 흐를 때 빛을 방출하는 발광 전계 발광 컴포넌트이다. 광전자 컴포넌트는 적어도 2개의 전극을 포함하며, 하나의 전극은 기판 상에 적용되고, 다른 하나는 상대 전극으로서 작용한다. 적어도 하나의 광활성 층, 바람직하게는 유기 광활성 층은 전극 사이에 위치한다. 추가의 층, 예를 들면 수송 층이 전극 사이에 배치될 수 있다.

[0003] 적합한 혁신적인 유기 물질을 사용함으로써 여러 혁신적인 컴포넌트를 제공할 수 있다. 그러므로 얇고, 유연하고, 가볍고, 또한 색상 변동성(color variability)을 갖고, 게다가 저렴한 신규 애플리케이션이 개발되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

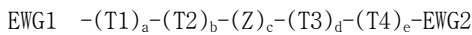
[0004] 유기 전자 컴포넌트에 사용될 때 컴포넌트의 특성이 개선되는 유기 반도체 재료에 대한 연구가 계속되고 있다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0005] 본 발명에 따르면 이 문체는 제1항에 청구된 일반식 I의 화합물에 의해 해결된다. 화합물의 추가로 유리한 구현 예, 및 또한 본 발명의 화합물의 유리한 용도, 및 이러한 화합물을 포함하는 유기 전자 컴포넌트가 추가 청구 대상이다.

[0006] 제1항에 청구된 본 발명의 대상은 일반식 I의 화합물이다:

[0007] [화학식 I]



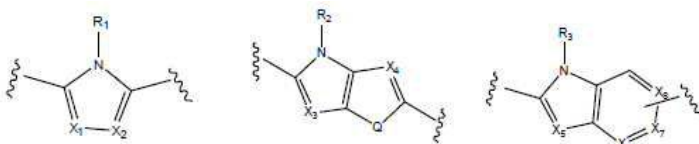
[0009] - 파라미터 a, b, d 및 e는 각각 서로 독립적으로 0 또는 1이고,

[0010] - 파라미터 c는 1, 2, 3, 4 또는 5이고,

[0011] - 일반 그룹 Z는 *-M-N-* 또는 *-N-M-*으로 연결된, 2개의 그룹 M 및 N의 블록이고, 여기서 *는 그룹 T1 내지 T4 또는 EWG1 또는 EWG2에 대한 부착점을 나타내고,

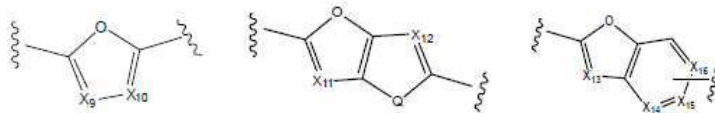
[0012] - 그룹 M은 각각 서로 독립적으로 하기로부터 선택되고:

[0013] 화학식 1 화학식 2 화학식 3





[0014] , , ,
 [0015] - 그룹 N은 각각 서로 독립적으로 하기로부터 선택되고:

[0016] 화학식 4 화학식 5 화학식 6



[0017] , , ,

[0018] - M 및 N은 그룹 M의 적어도 하나의 N 원자 및 그룹 N의 하나의 O 원자가 각각 2개의 C 원자를 통해 서로 연결되도록 각각 연결되며, 는 일반식 I의 화합물에서 다른 그룹에 대한 부착점을 나타내고,

[0019] - X₁ 내지 X₁₆은 서로 독립적으로 N 또는 C-R로부터 선택되고, 단 화학식 3 및 화학식 6의 그룹에서, 각각의 경우에 그룹 X₈/X₇ 및 X₁₆/X₁₅로부터의 한 그룹은 일반식 I의 화합물에서 다른 그룹에 대한 부착점 을 나타내고,

[0020] - 각각의 R은 서로 독립적으로 H, 할로젠, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬(open-chain) C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있고, 치환체는 특히 할로젠, 예를 들면, F일 수 있고, C₁-C₂₀ 알킬의 C 원자는 헤테로원자, 예를 들면 O 또는 S로 대체될 수 있음); C₂-C₂₀ 알케닐, O-알킬, S-알킬, O-알케닐, S-알케닐, 알키닐, 아릴, 헤테로아릴(이들 그룹 모두에서 수소 원자는 치환될 수 있음)(치환된 O-알킬 그룹이 바람직함); CN, NR'R"(R' 및 R"는 각각 서로 독립적으로 H, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는, 예를 들면, 할로젠에 의해 치환될 수 있고, C₁-C₂₀ 알킬의 C 원자는 헤테로원자, 예를 들면 O 또는 S로 대체될 수 있음)로부터 선택됨)로 구성된 그룹으로부터 선택되고,

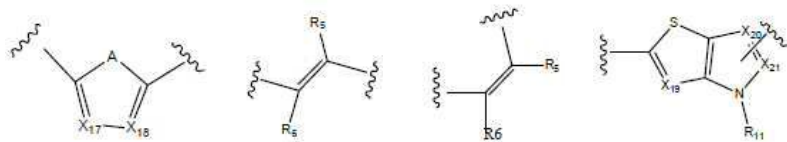
[0021] - R₁, R₂, R₃은 각각 서로 독립적으로 H, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는, 바람직하게는 할로젠에 의해 치환될 수 있고, C₁-C₂₀ 알킬의 C 원자는 헤테로원자, 예를 들면 O 또는 S로 대체될 수 있음); 치환되거나 치환되지 않은 C₂-C₂₀ 알케닐, 치환되거나 치환되지 않은 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴, CN으로 구성된 그룹으로부터 선택되고,

[0022] - 각각의 Q는 서로 독립적으로 S, O, Se, NR'''(여기서 R'''는 R₁ 내지 R₃에서와 같이 정의됨)로부터 선택되고,

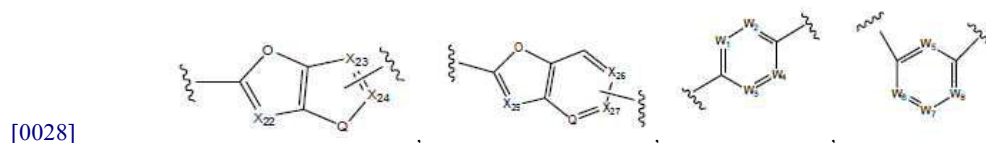
[0023] - 전자-끄는 그룹 EWG1 및 EWG2는 서로 독립적으로 적어도 하나의 C=C 이중 결합을 갖는 전자-끄는 그룹이고,


[0024] - 그룹 T1, T2, T3 및 T4는 각각 서로 독립적으로 하기로부터 선택되고:

[0025] 화학식 10 화학식 11 화학식 11* 화학식 12



[0026] 화학식 13 화학식 14 화학식 15 화학식 16



[0029] - 는 일반식 I의 화합물에서 다른 그룹에 대한 부착점을 나타내고,

[0030] - R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립적으로 하기 그룹으로부터 선택되고: H, CN, F, 아릴, 헤테로아릴, C₂-C₂₀ 알케닐, C₂-C₂₀ 알키닐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는, 예를 들면, 할로젠에 의해 치환될 수 있음), 여기서 치환체 R₁₃이 화학식 I의 화합물에 존재하는 경우, R₅와 R₁₃ 또는 R₆과 R₁₃ 사이에 폐환이 가능하며, 단 R₅ 및 R₁₃ 사이 또는 R₆ 및 R₁₃ 사이에서 각각의 경우에 화학식 11 또는 11*로부터의 이중 결합이 위치하는 것이 가능하며,

[0031] - W₁ 내지 W₈은 각각 서로 독립적으로 N, CR로부터 선택되고, 여기서 R은 상기 기재된 바와 같이 정의되고,

[0032] - X₁₇ 내지 X₂₇은 서로 독립적으로 C-R로부터 선택되고, 여기서 R은 상기 기재된 바와 같이 정의되고, 단 화학식 12, 13 및 14의 그룹에서, 각각의 경우에 그룹 X₂₀/X₂₁, X₂₃/X₂₄ 및 X₂₆/X₂₇로부터의 한 그룹은 일반식 I의 화합물

에서 다른 그룹에 대한 부착점 \sim 을 나타내고,

[0033]

- A는 S, O, NR^m, Se이고

[0034]

- Q는 S, O, NR^m, Se이고

[0035]

- 그룹 A 및 Q에 대해, 치환체 R^m는 각각의 경우에 서로 독립적으로 H, CN, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 H 원자는 치환될 수 있고, 특히 할로젠, 예를 들면, F로 치환될 수 있음); C₂-C₂₀ 알케닐, O-알킬, S-알킬, O-알케닐, S-알케닐, 알키닐, 치환되거나 치환되지 않은 아릴, 치환되거나 치환되지 않은 헤테로아릴로부터 선택된다.

[0036]

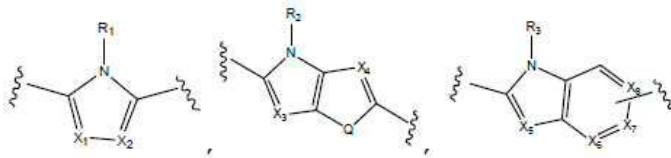
놀랍게도, 본 발명의 화합물의 경우에, 공여체 블록 Z의 일반적인 구조 요소에 의해, 적어도 하나의 그룹 M 및 하나의 그룹 N은, 그룹 M의 적어도 하나의 N 원자 및 그룹 N의 하나의 O 원자가 각각의 경우에 2개의 C 원자를 통해 서로 연결되도록 하는 방식으로 각각 연결되고, 이들 화합물은 유기 광활성 컴포넌트에서 효율을 상승시킬 수 있는 것인, 방사선, 특히 빛을 광범위하고 강하게 흡수한다는 것을 확인하였다. 더욱이, 이런 화합물은 또한 전하 캐리어 이동도를 향상시키며, 따라서 본 발명의 화합물을 포함하는, 트랜지스터와 같은 유기 전자 컴포넌트도 개선된 전기 값을 나타낼 수 있다.

[0037]

본 발명의 화합물은 특히 또한 전하 캐리어 수송 층, 예를 들면, p-전도 물질로서 사용될 수 있다. 흡수 스펙트럼 및 방출 스펙트럼은 더 낮은 UV로부터 출발하여 적외선 스펙트럼 범위까지 확장될 수 있다.

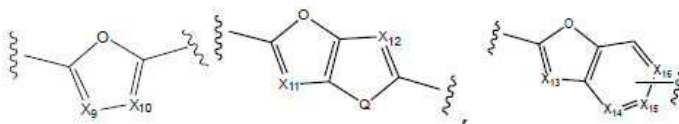
[0038]

상기-기재된 적어도 하나의 그룹 M은 하기 일반식 1 내지 3의, 적어도 하나의 N 원자를 갖는 피롤 구조 또는 융합된 피롤 스캐폴드로부터 선택된다:



[0039]

이 그룹 M은 하기 일반식 3 내지 5의, 적어도 하나의 O 원자를 갖는 푸란 구조 또는 융합된 푸란 스캐폴드로부터 선택되는 적어도 하나의 그룹 N에 직접 연결된다:



[0041]

여기에서는, 중간 그룹 Z에서, 파라미터 c가 1 초과인 경우, M-N 및/또는 N-M 블록으로 구성된 일련의 복수의 이중 그룹, 예를 들면, *-M-N-M-N-M-N-*, *-M-N-N-M-M-N-* 또는 *-N-M-N-M-N-M-N-M-*이 또한 존재할 수 있다.

[0043]

본 발명의 화합물은, 이러한 구조적 특징 (*-M-N-*)_c 또는 (*-N-M-*)_c에 근거하여, 상기-기재된 구조 요소를 갖지 않는 본 발명이 아닌 화합물과 비교하여 바람직하게는 가시광선 스펙트럼 범위에서 높은 광학 밀도, 및 특히 흡수 스펙트럼에서의 광학 밀도에 대한 높은 적분을 갖는다. 여기서 "적분"은 유기 감광성 물질로서 물질의 적합성에 중요한 특징인, 흡수 스펙트럼에서의 곡선 아래 면적 함량을 의미한다.

[0044]

일반식 I의 본 발명의 화합물은, 항상 존재하는 전자 공여체 그룹 Z 이외에, 추가의 전자 공여체 그룹 T1, T2, T3 및 T4를 가질 수 있으며, 이는 Z를 통해 이미 존재하는 공액 π-전자 시스템을 추가로 확장시킨다. 전자 공여체 그룹은 말단 전자 수용체 그룹 EWG1 및 EWG2에 의해 측면에 배치된다.

[0045]

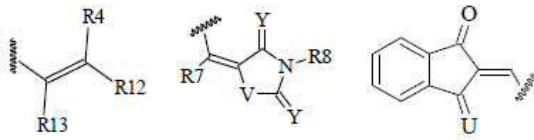
본 발명의 화합물은, 특히, 100 g/mol 내지 2000 g/mol의 몰 질량을 갖는 비중합성, 올리고머, 유기 분자를 의미하는, "소분자"로 불리는 것이며, 이는 특히 단분산될 수도 있다.

[0046]

전자-π는 그룹 EWG1 및 EWG2는 바람직하게는 서로 독립적으로 하기로부터 선택될 수 있다:

[0047]

화학식 7 화학식 8 화학식 9



[0048]

[0049] - 는 일반식 I의 화합물에서 그룹 T1 내지 T4 또는 Z에 대한 부착점을 나타내고,

[0050] - R₄ 및 R₁₂는 각각 서로 독립적으로 H, CN, COOR로부터 선택되고, 단 R₄ 및 R₁₂는 둘 모두 H일 수 없고,

[0051] - R은 R₁ 내지 R₃의 경우에 정의된 것과 동일한 그룹의 화합물로부터 선택되고,

[0052] - 각각의 R₁₃은 서로 독립적으로 하기 그룹으로부터 선택되고: H, CN, F, 아릴, 헤테로아릴, C₂-C₂₀ 알케닐, 알키닐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있음), 여기서 치환체 R₅ 또는 R₆이 화학식 I의 화합물에 존재하는 경우, R₅와 R₁₃ 또는 R₆과 R₁₃ 사이에 폐환이 가능하며, 단 화학식 11 또는 화학식 11*로부터의 이중 결합이 각각의 경우에 R₅ 및 R₁₃ 사이 또는 R₆ 및 R₁₃ 사이에서 위치하며,

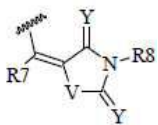
[0053] - V는 O, S이고

[0054] - Y는 O, S, C(CN)₂이고

[0055] - U는 O, S, C(CN)₂이고

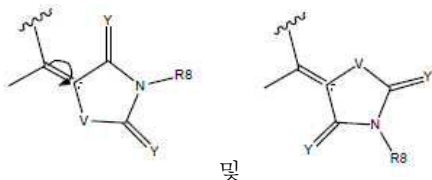
[0056] - R₇ 및 R₈은 각각 서로 독립적으로 그룹 H, CN, F, 아릴, 헤테로아릴, C₂-C₂₀ 알케닐, 알키닐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있음)로부터 선택되고, 각각의 그룹 EWG1 및 EWG2에 대해, 각각 서로 독립적으로 각각의 경우에 각각의 C=C 이중 결합에 대해, E-이성질체 및 Z-이성질체 둘 모두 존재할 수 있다.

[0057] 그러므로, 화학식 7, 8 및 9에서 각각의 C=C 이중 결합에 대해, E-이성질체("E" = 독일어 엔트게겐(entgegen) = 반대; 즉 트랜스 배열) 및 Z 이성질체("Z" = 독일어 추삼멘(zusammen) = 함께; 즉, 시스 배열) 둘 모두 존재할 수 있으며, 이들 이성질체는 C=C 이중 결합의 축에 대해 180°의 가상 회전에 의해 형성된다. 이는 화학식 8의 라디칼을 예로써 사용하여 아래에 설명될 것이다:



[0058]

[0059] 서로 분리되어 존재할 수 있는 두 이성질체는 C=C 이중 결합에 대한 가상 회전에 의해 서로 전환될 수 있으며 (이중 결합 상에 화살표로 표시됨), 따라서 화학식 8의 그룹에 대해 다음 2개의 이성질체가 생성된다:



[0060]

[0061] 또한, 특히, EWG1은 EWG2와 동일할 수 있다.

[0062] 일반식 I의 본 발명의 화합물에서, 아릴 그룹 및 헤테로아릴 그룹은 바람직하게는 C₅-C₁₀ 아릴 및 C₅-C₁₀ 헤테로아릴 그룹일 수 있다. 치환체는 수소 이외의 모든 원자 및 원자의 그룹인 것으로 이해된다. 고려되는 치환체는, 특히, 할로젠, 예를 들면, 불소, 또는 C₁-C₅ 알킬 그룹을 포함하며, 이는 차례로 치환될 수 있다. O-알킬, S-알킬, O-알케닐, S-알케닐 및 알키닐 그룹은 각각 C₁-C₂₀ 그룹, 바람직하게는 C₁-C₅ 그룹일 수 있다.

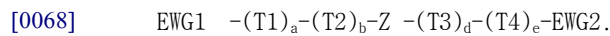
[0063] 본 발명의 화학식 I의 화합물의 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬 그룹은 선형 또는 분지형일 수 있으며, 바람직하게는 C₁-C₅ 알킬 그룹이다. 이러한 알킬 그룹에서 비인접하고 비말단 C 원자는 헤테로원자로 대체될 수 있다.

[0064] 본 발명의 화학식 I의 화합물의 의미에서 "헤테로원자"는, 특히, O, S, Se 또는 NR¹를 의미하며, 치환체 R¹는 상기에서 이미 기재된 치환체 R₁ 내지 R₃과 같이 정의된다.

[0065] 로 표시된 개별 그룹에 대한 결합 위치는 화학식 I의 화합물의 각각의 그룹이 다른 그룹에 부착되는 지점; 즉, 예를 들면, 화학식 I의 화합물에서 전자-끄는 그룹 EWG1에 대해, 공여체 그룹 T1(a = 1인 경우) 또는 T2(a = 0이고, b = 1인 경우), 또는 파라미터 a 및 b 모두 0인 경우 공여체 그룹 Z에 부착되는 지점을 특징으로 한다.

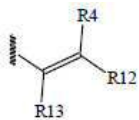
[0066] 이러한 유기 물질은 인쇄, 접착, 코팅, 기상 증착 등에 의해 박막의 형태로 또는 소량으로 포일에 도포된다. 박층의 제조를 위해 고려된 방법은 또한 모두 유리, 세라믹 지지체 또는 반도체 지지체 상의 전자 장치에 또한 사용되는 것들이다.

[0067] 본 발명의 추가의 구현예에 따르면, 하기 일반식을 갖는 화학식 I c = 1의 화합물에서:



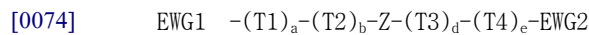
[0069] 본 발명자들은, 하나의 공여체 블록 Z가 구조적으로 상이한 화합물에 비해 증가된 광학 밀도를 얻기에 충분하다는 것을 확인하였다.

[0070] 또한, 전자-끄는 그룹 EWG1 및 EWG2는 서로 독립적으로 하기 화학식 7의 그룹일 수 있다:

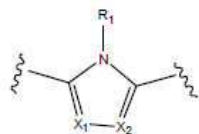


[0071] 이러한 종류의 전자-끄는 그룹 EWG1 및 EWG2는 기상 증착에 의해 기관에 특히 효과적으로 도포될 수 있는 화학식 I의 올리고머 화합물을 유도한다. 특히 바람직하게는, R₄ 및 R₁₂는 CN이며, 따라서 특히 강한 전자-끄는 그룹 디시아노-비닐렌을 생성한다. 더욱이, 치환체 R₁₃은 바람직하게는 H일 수 있다.

[0073] 본 발명의 추가의 구현예에 따르면, 하기 일반식의 c = 1인 화학식 I의 화합물:



[0075] 여기서 Z = *-M-N-* 또는 *-N-M-*는 화학식 1의 그룹 M을 갖는다:



[0076] 추가로 융합된 방향족 π-전자 시스템을 갖지 않는 공여체 블록 M에 대한 이러한 단순한 피롤 구조 단위는 공여체 그룹 N을 또한 가질 때 본 발명의 화합물에 대한 방사선 흡수의 현저한 증가를 이미 초래한다. 그러나, 피롤, 예를 들면 인돌 또는 예를 들면, 일반식 2 또는 3에 포함되는 다른 화합물을 함유하는 공여체 블록 M으로서 융합된 환 시스템을 사용할 수도 있다.

[0078] 용어 "치환된" 및 "치환체"는 본 발명의 의미에서 하나 이상의 H 원자가 임의의 다른 그룹의 원자 또는 또 다른 원자로 교체되었음을 의미하는 것으로 해석되어야 한다. 이러한 의미에서 "치환체"는 특히 할로젠 또는 슈도(pseudo) 할로젠, 예를 들면, 불소 또는 CN, 및 또한 아릴 그룹, 예를 들면, 페닐, 또는 알킬 그룹, 예를 들면, C₁-C₆ 알킬 그룹일 수 있다.

[0079] 이러한 일반식 I의 공여체 블록 M에서 일반 그룹 및 치환체는 아래와 같이 정의될 수 있다:

[0080] - X₁ 및 X₂는 서로 독립적으로 C-R로부터 선택되고, 여기서 각각의 R은 서로 독립적으로 H, 할로젠, 분지형 또는

선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

[0081] 구조적 단편 Z에서 추가의 공여체 블록 N은 하기 화학식 4의 일반 그룹일 수 있다:



[0082]

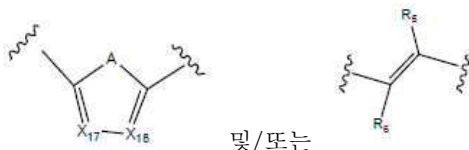
[0083] 추가로 융합된 방향족 π-전자 시스템을 갖지 않는 공여체 블록 N에 대한 이러한 단순한 푸란 구조 단위는 공여체 그룹 M을 또한 가질 때 본 발명의 화합물에 대한 방사선 흡수의 현저한 증가를 이미 초래한다. 그러나, 예를 들면, 벤조푸란 또는 일반식 5 또는 6에 포함되는 다른 화합물과 같이 푸란을 받아들인 융합된 공여체 블록을 사용할 수도 있다.

[0084] 화학식 4에서 일반 그룹 X₉ 및 X₁₀은 바람직하게는, 서로 독립적으로, C-R로부터 선택될 수 있으며, 여기서 각각의 R은 서로 독립적으로 H, 할로겐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

[0085] 본 발명의 화학식 I의 화합물의 공여체 영역의 공액 π-전자 시스템은 적어도 하나의 추가 공여체 블록 T1, T2, T3 또는 T4의 혼입에 의해 그리고 상응하게 화학식 I에서 이러한 공여체 블록과 관련된 파라미터 a, b, d 또는 e를 연속적으로 1로 설정함으로써 공여체 블록 Z를 넘어서 확장될 수 있다.

[0086] 특히, a는 1일 수 있고, 이 경우에 그룹 T1은 바람직하게는 화학식 10 및/또는 화학식 11의 그룹으로부터 선택될 수 있다:

[0087] 화학식 10 화학식 11

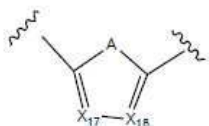


[0088]

[0089] 화학식 10에 대해서는, 특히 하기가 적용될 수 있다: A = S 또는 O.

[0090] 또한, 화학식 10에서, X₁₇ 및 X₁₈은 C-R일 수 있으며, 여기서 R은 각각의 경우에 독립적으로 H, 할로겐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택되며; R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립적으로 H, CN, F, 아릴, 헤테로아릴, C₂-C₂₀ 알케닐, 알키닐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있음)로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 여기서 치환체 R₅ 및 R₆이 화합물에 존재하는 경우, R₅와 R₁₃ 사이 및 R₆과 R₁₃ 사이에 폐환이 가능하며, 단 화학식 11 또는 화학식 11*로부터의 이중 결합은 R₅ 및 R₁₃ 사이 또는 R₆ 및 R₁₃ 사이에 위치한다.

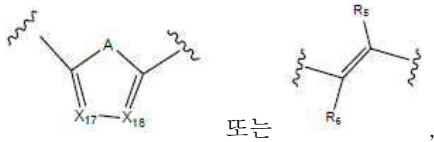
[0091] 공여체 블록 T2가 존재하는 경우, b는 1이고, T2는 바람직하게는 화학식 10의 일반 그룹이다:



[0092]

[0093] 화학식 10에서, 바람직하게는 A는 S 또는 O이다. 더욱이, 화학식 10에서, X₁₇ 및 X₁₈은 C-R일 수 있으며, 여기서 R은 각각의 경우에 독립적으로 H, 할로겐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택된다.

[0094] 공여체 블록 T3이 존재할 때, d는 1이고, 그룹 T3은 바람직하게는 화학식 10 또는 화학식 11의 그룹으로부터 선택된다:



[0095]

[0096] 여기서 화학식 10에 대해서는 다음과 같은 경우가 있을 수 있다: A = S 또는 O.

[0097] 화학식 10에서, 특히, X₁₇ 및 X₁₈은 C-R일 수 있으며, 여기서 R은 각각의 경우에 독립적으로 H, 할로젠, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택되며, R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립적으로 H, CN, F, 아릴, 헤테로아릴, C₂-C₂₀ 알케닐, 알키닐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있음)로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 여기서 치환체 R₅ 및 R₆이 화합물에 존재하는 경우, R₅와 R₁₃ 또는 R₆과 R₁₃ 사이에 폐환이 가능하며, 단 화학식 11 또는 화학식 11*로부터의 이중 결합은 R₅ 및 R₁₃ 사이 또는 R₆ 및 R₁₃ 사이에 위치한다.

[0098] T3과 유사하게, e = 1인 T4는 또한 바람직하게는 화학식 10 또는 화학식 11의 그룹으로부터 선택될 수 있으며, 이 경우에 이러한 화학식에 대한 일반 그룹 및 치환체는 바람직하게는 T3과 정확히 동일한 것으로 선택된다.

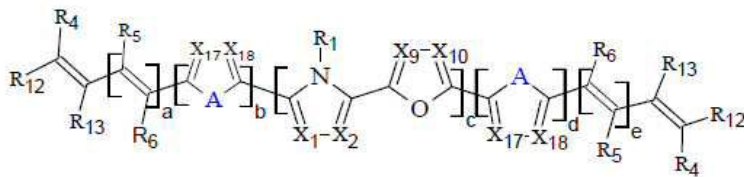
[0099] 본 발명자들은, 특히 푸란 또는 티오펜 잔기일 수 있는 추가의 헤테로사이클릭 그룹, 및 또한 바람직하게는 전자-끄는 그룹 EWG1 및/또는 EWG2 중 적어도 하나에 인접하게 위치하지만, 또한 헤테로사이클릭 그룹 및 중심 공여체 블록 Z 사이에도 위치할 수 있는 이중 결합의 존재를 통해, 이미 언급된 유리한 특성을 갖는 본 발명의 추가의 분자를 제조할 수 있음을 확인하였다.

[0100] 또한, 이중 결합(화학식 11 또는 화학식 11*)은 또한 두 전자-끄는 그룹 EWG1 및 EWG2 모두에 인접하게 존재할 수 있다.

[0101] 화학식 11 또는 화학식 11*의 그룹 R₅와 전자-끄는 그룹 EWG1 및/또는 EWG2의 화학식 7의 그룹 R₁₃ 사이, 또는 화학식 11 또는 화학식 11*의 그룹 R₆과 화학식 7의 R₁₃ 사이에 폐환이 또한 가능하며, 단 화학식 11로부터의 이중 결합은 R₅ 및 R₁₃ 사이 또는 R₆ 및 R₁₃ 사이에 위치하며, 폐환은 특히 선택적으로 치환된 사이클로펜테닐 환 또는 선택적으로 치환된 사이클로헥세닐 환의 형태로 존재한다(예를 들면, 표 1의 본 발명의 화합물 1 및 2 참조).

[0102] 본 발명의 추가의 구현예에서, 본 발명의 화합물은 그룹 Z 및 T1 내지 T4에 대한 특히 바람직한 공여체 블록을 가지며, 따라서 일반 구조식 II를 초래한다:

[0103] [화학식 II]



[0104]

[0105] 여기서 치환체 및 일반 그룹은 이미 기재된 방식으로 정의될 수 있다. 가장 일반적인 형태로 치환체 및 일반 그룹에 대한 유효한 정의는 화학식 I의 화합물에 대해 정의된 것들이지만, 여기서는 화학식 II에 대한 하기 정의가 바람직하다:

[0106] - A는 O 또는 S이고,

[0107] - 서로 독립적으로 X₁₇, X₁₈, X₁, X₂, X₉ 및 X₁₀은 C-R이며, 여기서 R은 각각의 경우에 독립적으로 H, 할로젠, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬로 구성된 그룹으로부터 선택되며, R₅ 및 R₆은 각각 서로 독립적으로 H, CN, F, 아릴, 헤테로아릴, C₂-C₂₀ 알케닐, 알키닐, 분지형 또는 선형, 사이클릭 또는 열린-사슬 C₁-C₂₀ 알킬(여기서 C₁-C₂₀ 알킬의 수소 원자는 치환될 수 있음)로 구성된 그룹으로부터 선택되고, 여기서 치환체

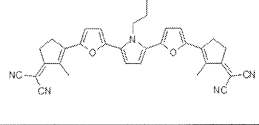
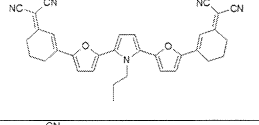
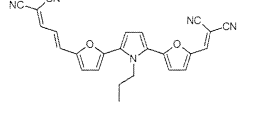
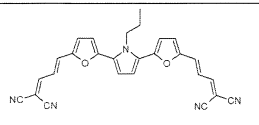
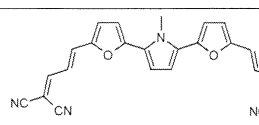
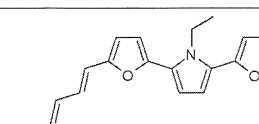
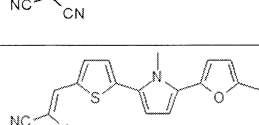
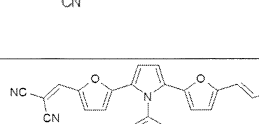
R_5 및 R_6 이 존재하는 경우, R_5 와 R_{13} 또는 R_6 과 R_{13} 사이에 폐환을 형성할 수 있다.

- [0108] - 파라미터 a , b , d 또는 e 중 적어도 하나가 1이고, 이들 파라미터 모두가 1일 수도 있고; 바람직하게는 파라미터 중 적어도 하나가 0, 예를 들면, T_4 이고, 동시에 다른 모든 파라미터가 1이고,
- [0109] - R_4 및 R_{12} 는 각각 서로 독립적으로 H 및 CN으로부터 선택되고, 단 R_4 및 R_{12} 는 둘 모두 H일 수 없다.
- [0110] 본 발명의 추가의 측면에서, 상기 기재된 본 발명의 화합물 모두는 유기 전자 컴포넌트에서 사용될 수 있다.
- [0111] 본 발명의 화합물의 특히 강한 흡수 관점에서, 엑시톤은 이러한 화합물을 포함하는 층에서 특히 양호한 효과를 위해 형성되며, 따라서 이러한 화합물을 포함하는 유기 광활성 컴포넌트에서 더 높은 충진율 FF, 개선된 개회로 전압 V_{oc} , 및 개선된 단락 전류 밀도 J_{sc} 를 야기한다. 다른 유기 전자 디바이스의 경우, 본 발명의 화합물의 상승된 전하 캐리어 수송 특성을 고려하면 더 양호한 전자 값이 또한 기대된다.
- [0112] 용어 "유기 전자 컴포넌트"는 유기 전도 또는 반도체 물질을 사용하여 생성될 수 있는 모든 전자 컴포넌트, 예를 들면 트랜지스터, 예를 들면 유기 전계-효과 트랜지스터, 유기 발광 컴포넌트, 조사에 의해 엑시톤(전자-정공 쌍)이 광활성 층에 형성될 수 있는 유기 광활성 디바이스, 예를 들면 광검출기, 예를 들면, 유기 태양전지를 나타낸다.
- [0113] 이러한 유기 전자 컴포넌트는 일반적으로 전극 및 상대 전극을 가지며, 이들 사이에 유기 기능 층이 배열된다. 이 유기 기능 층은 정공 수송(p-전도성) 또는 전자 수송(n-전도성)과 같은 전하 캐리어 수송 기능과 같이, 유기 컴포넌트의 전자적 작동에 중요한 기능을 발휘할 수 있다. 또한, 유기 기능 층은 또한, 정공(양전하) 및 전극(음전하)의 재결합을 통해, 전극 및 상대 전극에 전압이 인가될 때, 방사선, 예를 들면 빛을 방출하는 발광 층을 포함할 수 있다. 유기 기능 층은 또한 방사선, 예를 들면 빛, 또는 UV 방사선 또는 IR 방사선의 형태로 조사될 때 엑시톤(전자-정공 쌍)이 형성되는 광활성 층일 수 있다. 유기 광활성 층에서는, 특히, 평면 p-전도 층이 평면 n-전도 층에 인접하고, p-전도 층 또는 n-전도 층에서 조사에 의해 형성된 엑시톤이 두 층 사이의 계면에서 정공 및 전자로 분리될 수 있는, 소위 평면 헤테로 접합(planar heterojunction)이 형성될 수 있다. 또한, 광활성 층은 p-전도 물질 및 n-전도 물질이 상호 침투 네트워크의 형태로 서로 전이하고, 다시 조사에 의해 형성된 엑시톤의 분리가 p-전도 물질 및 n-전도 물질 사이의 계면에서 발생하는, 소위 벌크 헤테로 접합(bulk heterojunction)을 또한 포함할 수 있다.
- [0114] 엑시톤은 전기적 중성 여기 상태, 전자-정공 쌍이며, 이는 이후 p-n 접합에서 추가 단계로 전자와 정공으로 분리된다. 이에 따라 분리는 전류 흐름에 기여하는 자유 전하 캐리어로 발생한다. 여기서 제한 요인은 반도체의 밴드갭(bandgap)의 크기이며; 이에 따라, 흡수될 수 있는 유일한 광자는 이의 밴드갭보다 더 큰 에너지를 갖는 것들이다. 빛은 항상 자유 전하 캐리어가 아닌, 엑시톤만을 생성하므로 낮은-재결합 확률은 광전류의 수준을 위한 중요한 구성 요소이다. 여기서 엑시톤 확산 거리는 가능한 한 많은 부분의 빛이 전기적으로 이용될 수 있도록 빛의 전형적인 침투 깊이를 초과해야 한다.
- [0115] 일반적인 유기 태양전지에 대한 문헌에서 이미 공지된 구성은 핀(pin) 또는 닢(nip) 다이오드로 구성되며 [Martin Pfeiffer, "Controlled doping of organic vacuum deposited dye layers: basics and applications", PhD thesis TU Dresden, 1999 and W02011/161108A1]: 핀 태양전지는 통상적으로 투명한 기저 접촉부, p-층(들), i-층(들), n-층(들), 및 상부 접촉부가 뒤따르는 캐리어/기관으로 구성된다. 닢 태양전지는 통상적으로 투명한 기저 접촉부, n-층(들), i-층(들), p-층(들), 및 상부 접촉부가 뒤따르는 캐리어/기관으로 구성된다.
- [0116] 여기서, n 및 p 도핑은, 각각, 열평형 상태에서 각각 자유 전자 및 정공의 밀도를 증가시키는 도핑을 의미한다. 그러므로 이러한 층은 주로 수송 층으로 이해된다. 또한, n-층(들) 또는 p-층(들)은 적어도 부분적으로 명목상 도핑되지 않으며, 바람직하게는 오직 물리적 특성(예를 들면, 상이한 이동도)에 기초하여 또는 상이한 불순물(예를 들면, 합성 또는 층 생성으로부터의 잔류물)에 기초하여 또는 환경적 영향(예를 들면 경계 층, 금속 또는 다른 유기 물질의 내부 확산, 주변 대기로부터의 가스 도핑)의 결과로서 n-전도 특성 또는 p-전도 특성을 가질 수 있다. 이런 의미에서, 이러한 층은 바람직하게는 수송 층으로 이해되어야 한다.
- [0117] 엑시톤은 확산에 의해 전자 및 정공이 서로 분리되는 이러한 종류의 계면으로 넘어간다. 전자를 받아들이는 물질을 수용체라고 하며, 정공을 받아들이는 물질을 공여체라고 한다.
- [0118] 명칭 "i 층"은 도핑되지 않은 층 또는 진성층을 표시한다. 여기서 하나 이상의 i-층은 하나의 물질로 구성되거나(평면 헤테로 접합), 상호 침투 네트워크를 갖는 벌크 헤테로 접합이라 하는, 2개 이상의 물질의 혼합물로 구

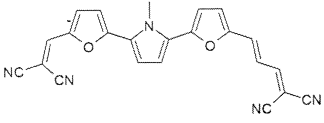
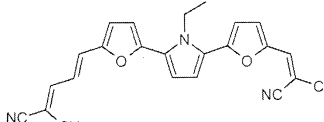
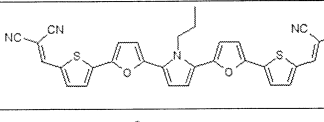
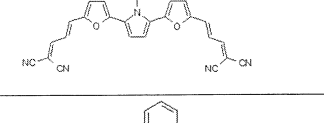
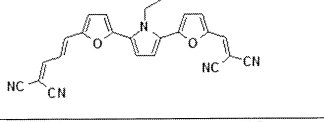
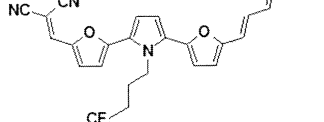
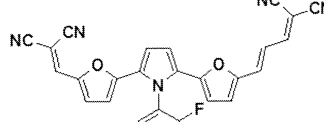
성될 수 있다.

- [0119] 유기 핀 탠덤 셀(organic pin tandem cell) 및 핀 다중 셀(pin multiple cell)이 또한 문헌에 공지되어 있다 (DE 10 2004 014 046). WO 2011 161 108 A1에서는 이와 관련하여 전극 및 상대 전극을 갖는 광활성 컴포넌트의 형태로 구현하기 위한 제안이 개시되어 있으며, 전극 사이에 배열되고, 또한 적어도 2개의 광활성 층 시스템, 및 광활성 층 시스템 사이에, 동일한 전하 캐리어 유형의 적어도 2개의 상이한 수송 층 시스템을 갖는 적어도 하나의 유기 층 시스템이 존재하며, 수송 층 시스템이 2개의 광활성 층 시스템 중 하나에 에너지적으로 적용되고, 다른 수송 층 시스템은 투명하게 실행된다는 것을 특징으로 한다.
- [0120] 유기 전자 컴포넌트는 또한 추가의 금속 산화물 층을 포함할 수 있다.
- [0121] 본 발명의 측면은 도면 및 예시적인 구현예를 사용하여 하기 추가로 더 상세하게 설명된다. 도면에서
- [0122] 도 1 내지 도 3은 청구되지 않은 화합물과 비교한 본 발명의 화합물의 흡수 스펙트럼을 도시하고;
- [0123] 도 4 내지 도 6은 본 발명의 화합물을 포함하는 유기 광활성 컴포넌트(태양전지)의 전류-전압 곡선을 도시하고;
- [0124] 도 7은 예시적인 유기 광활성 컴포넌트를 단면으로 도시하고;
- [0125] 도 8은 본 발명의 화합물의 합성의 개요를 도시한다.
- [0126] 표 1은, 개략적으로, 일반식 I 및 II 모두에 포함되는 본 발명의 화합물의 예시적인 구현예의 구조, 용점, 및 최대 흡수(용매(SV)에서의 nm 및 eV)를 나타낸다. 이러한 화합물의 합성은 아래에서 이후 추가로 상세하게 설명된다.

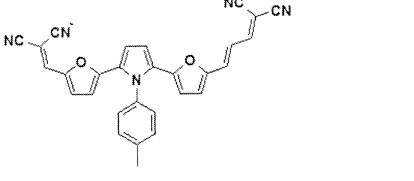
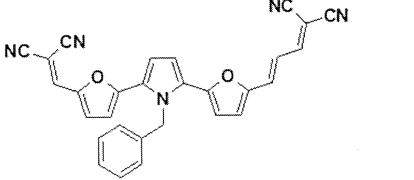
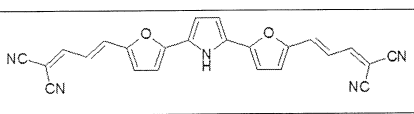
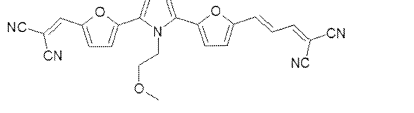
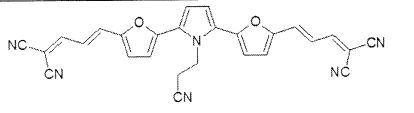
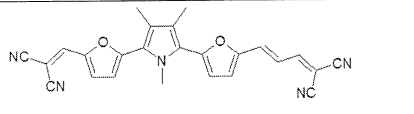
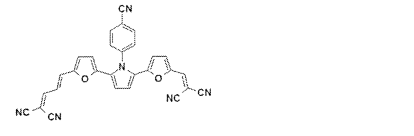
[0127] 표 1:

번호	구조	M.p./°C ^a	λ_{max} (SV)/nm ^b	λ_{max} (SV)/eV ^b
1		290	528	2.35
2		292	544	2.28
3		224	555	2.23
4		261	590	2.10
5		231	575	2.16
6		263	596	2.08
7		265	543	2.28
8		254	566	2.19

[0128]

번호	구조	M.p./°C ^a	λ_{\max} (SV)/nm ^b	λ_{\max} (SV)/eV ^b
9		246	553	2.24
10		245	568	2.18
11		243	542	2.28
12		279	596	2.09
13		206	550	2.26
14		212	547	2.27
15		255	543	2.29

[0129]

번호	구조	M.p./°C ^a	λ_{\max} (SV)/nm ^b	λ_{\max} (SV)/eV ^b
16		292	568	2.19
17		264	543	2.29
18		270	595	2.09
19		199	543	2.29
20		측정되지 않음	측정되지 않음	측정되지 않음
21		측정되지 않음	측정되지 않음	측정되지 않음
22		279	529	2.35

[0130]

[0131] ^a 개시 DSC(시차 주사 열량측정법; 용융 범위의 시작; 외삽된 초기 온도(변곡 접선과 기준선의 교차점)

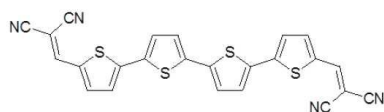
[0132] ^b 달리 언급되지 않는 한 디클로로메탄 중에서

[0133] 놀랍게도 본 발명의 화합물은 특히 강한 흡수(즉, 본원에 청구된 범위 밖의 유사한 화합물과 비교하여 가시광선 스펙트럼 범위 내 최대 흡수에서의 높은 광학 밀도 또는 광학 밀도에 대한 높은 적분)를 나타낸다는 것이 밝혀졌다.

[0134] 이러한 맥락에서, 도 1은 2개의 본 발명이 아닌 화합물: 비교 물질 1 및 비교 물질 2와 비교하여 표 1의 본 발명의 화합물 4 및 10에 대해, 두께가 30 nm인 진공-침착된 필름에 대한 흡수 스펙트럼(nm의 파장에 대한 광학 밀도)의 비교를 나타낸다.

[0135] 2개의 비교 물질의 합성에 관한 구조 및 과학 출판물은 다음과 같다:

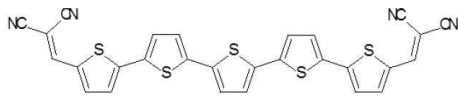
[0136] 비교 물질 1:



[0137]

[0138] (Fitzner et al., Adv. Funct. Mat. 2011, 21, 897-910)

[0139] 비교 물질 2:

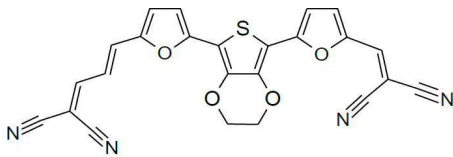


[0140]

[0141] (Fitzner et al., Adv. Funct. Mat. 2011, 21, 897-910).

[0142] 도 1의 흡수 스펙트럼으로부터 본 발명의 화합물은 비교 화합물보다 실질적으로 더 크게 방사선을 흡수하므로 가시광선 스펙트럼 영역에서의 광학 밀도에 대해 더 높은 광학 적분을 갖는다는 것을 알 수 있다.

[0143] 피롤 단위 바로 옆에 푸란 단위를 포함하는 공여체 블록과 상호 작용하는 EWG1 및 EWG2 그룹을 포함하는 본 발명의 화합물의 유리한 시너지 효과는 또한, 표 1의 본 발명의 화합물 7, 9 및 10의, 피롤 대신 EDOT 그룹을 함유하는 하기 구조를 갖는 비교 화합물 3과의 다음의, 매우 직접적인 비교로부터 명백해진다:



[0144]

[0145] 하기 표 2는 이러한 일련의 물질의 다양한 파라미터를 직접적인 비교로 보여준다. 광전지 파라미터 V_{oc} , J_{sc} 및 FF는 각각의 경우에 AM1.5 조명(A_m = 공기 질량(Air Mass)); 이 스펙트럼에 대한 AM = 1.5는 전체 복사선속 (radiant power) 1000 W/m² 에 해당함; 태양광 모듈의 측정을 위한 표준값으로서 AM = 1.5) 하에 측정된, ITO / C60 (15 nm) / 각각의 화합물:C60 (30 nm) / BPAPF (10 nm) / BPAPF:NDP9 (30 nm) / NDP9 (1 nm) / Au (50 nm)의 구성을 갖는, 유리 상에 광활성 층으로서 이들 화합물의 각각의 공여체 물질 및 풀러렌 C60의 30 nm 두께의 혼합 층을 갖는 태양전지에 관한 것이다. 여기서 ITO는 애노드의 역할을 하며, 인접한 풀러렌 C60은 전자 수송 층 ETL의 역할을 하며, 뒤이어 전자 수용체 물질로서 C60과 정공 수용체 물질(공여체 물질)로서 각각의 화합물 사이의 벌크 헤테로 접합으로서의 광활성 층, 이어서 정공 수송 층 HTL로서 BPAPF(9,9-비스[4-(N,N-비스-마이페닐-4-일-아미노)페닐]-9H-플루오렌) 및 NDP9로 도핑된 BPAPF(노발레드 아게(Novaled AG)), 이어서 Au 캐소드로 이어진다.

[0146] 도 2의 스펙트럼 데이터는 본 발명의 화합물 7, 9 및 10과 비교한 비교 물질 3의 흡수 스펙트럼을 나타낸다. 데이터는 진공 증착에 의해 용융 실리카에 도포된 30 nm 두께의 층에 관한 것이며, 본 발명의 화합물이 유사한 구조를 갖는 본 발명이 아닌 화합물보다 가시광선 스펙트럼 범위에서의 광학 밀도에 대해 더 높은 광학 적분을 갖는다는 것을 보여준다.

[0147] 표 2는 최대 흡수에서의 광학 밀도(OD_{max}), 가시광선 범위에서의 광학 적분(OD -적분), 및 또한 V_{oc} , J_{sc} , FF, 및 효율을 나타낸다:

물질	OD_{max}	OD-적분 (400- 900 nm) [nm]	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA/ cm ²]	FF [%]	eff [%]
화합물 10(최적으로 적합한 정공 수송 물질을 갖는 셀에 대한 관호 안의 값)	0.45	111 / 237	0.91 (0.91)	14.6 (14.9)	70.8 (73.4)	9.4 (10.0)
화합물 9	0.53	130 / 242	0.91	13.2	71.3	8.6
화합물 7	0.44	105 / 232	0.94	11.7	59.3	6.5
비교 화합물 3	0.35	88 / 307	0.91	11.5	59.1	6.2

[0148]

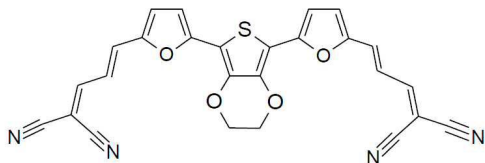
[0149] 치환체와 관계 없이, 화합물 10은, 피롤 및 EDOT의 공여체 강도가 매우 유사하더라도, 더 높은 최대 흡수를 나

타넬 뿐만 아니라 가시광선 범위에서 현저히 더 높은 적분 흡수를 나타낸다. 비교 물질 3과 비교하여 본 발명의 물질(화합물 9 및 화합물 10)의 우수한 특성은 충전율(화합물 9 및 화합물 10의 경우 70% 내지 73% 대 각각의 경우에 두께가 30 nm인 광활성 층을 갖는 비교 물질 3의 경우 59%) 및 광전류 J_{sc} (화합물 9 및 화합물 10의 경우 13.2 mA/cm² 내지 14.9 mA/cm² 대 비교 화합물 3의 경우 11.5 mA/cm²)의 광전지 파라미터에서도 동일한 태양전지 구성으로 또한 명백하다. 현저히 증가된 FF는, 화합물 9 및 화합물 10이 개선된 흡수 특성을 가질 뿐만 아니라 우수한 전하 캐리어 수송 특성을 갖는다는 것을 시사한다. 본 발명에 따라서 청구된 물질 부류의 예외적인 수송 특성의 인상적인 증거는, 화합물 10이 비교 물질 1보다 하나 더 적은 이중 결합을 포함하고, 비교 물질 2보다 3개 더 적은 이중 결합을 포함하는 매우 짧은 올리고머라는 사실에도 불구하고, 화합물 10에 대해 발견된 73%의 매우 높은 충전율이다.

[0150] 본 발명의 화합물 7조차도, 최적화된 화합물 9 및 화합물 10(피롤의 양쪽에 푸란을 가짐)에 비해 티오펜 및 피롤 사이의 바로 근처에서의 입체 장애로 인해 현저한 강하를 겪게 됨에도 불구하고, 여전히 비교 화합물 3에 비해 유리한 경향이 있다.

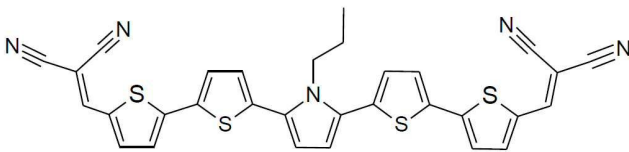
[0151] 유사한 방식으로, 본 발명의 물질의 이점은, 각각 표 1의 본 발명의 화합물 4와 특정 구조적 요소를 공통적으로 갖는 추가로 일련의 직접적으로 비교 가능한, 이 경우에 거울-대칭 물질에서 명백해진다:

[0152] 비교 물질 4:



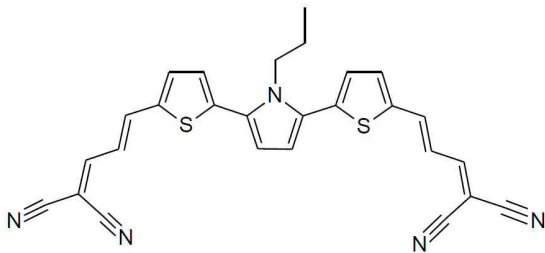
[0153]

[0154] 비교 물질 5:



[0155]

[0156] 비교 물질 6:



[0157]

[0158] 물질의 흡수 스펙트럼은 도 3에 도시되어 있다. 스펙트럼 데이터는 진공 증착에 의해 용융 실리카에 도포된 30 nm 두께의 층에 관한 것이다.

[0159] 하기 표 3은 이러한 일련의 물질의 다양한 파라미터를 직접적인 비교로 보여준다. 광전지 파라미터 V_{oc} , J_{sc} 및 FF는 각각의 경우에 AM1.5 조명 하에 측정된, ITO / C60(15 nm) / 상응하는 화합물:C60 (30 nm) / HTM81 (10 nm) / HTM81:NDP9 (30 nm) / NDP9 (1 nm)/ Au (50 nm)의 구성을 갖는, 유리 상에 광활성 층으로서 각각의 공여체 물질 및 풀러렌 C60으로 구성되고 30 nm 두께의 혼합 층을 갖는 태양전지에 관한 것이다. 스펙트럼 데이터는 진공 증착에 의해 용융 실리카에 도포된 30 nm 두께의 층을 기반으로 한다.

[0160] 표 3:

물질	ODmax	OD-적분 (400- 900 nm) [nm]	Voc [V]	Jsc [mA/cm ²]	FF [%]	eff [%]
화합물 4	0.53	156	0.81	13.3	67.4	7.3
화합물 6	0.4*	114*	0.81	15.1	69.7	8.5
비교 물질 4	0.45	134	0.82	12.3	66.5	6.7
비교 물질 5	0.37	91	0.88	10.4	57.4	5.3
비교 물질 6	0.52	127	0.9	10.4	43.1	4.0

[0161]

[0162] * 화합물 6은 결정화에 대한 극심한 경향을 나타내므로 유리 상의 순수한 층에서의 강한 흡수를 흐릿하게 한다. 폴러렌 C60과 혼합된 층은 덜 거칠고, 예상대로 강한 흡수를 나타내며, 이는 혼합 층을 기반으로 한 태양전지에 대해 비정상적으로 높은 Jsc 값으로 나타난다.

[0163] 표 3은 우선, 비교 물질 중 어느 것도 화합물 4와 유사하게 높은 수준의 흡수 적분을 갖지 않는다는 것을 보여 준다. 이와 관련하여 밀접하게 구조적으로 관련된 비교 화합물 6이 가장 가깝지만; 후자는 아마도 자기-조직화에 대한 더 낮은 경향, 즉, 덜-규칙적인 층(피롤과 티오펜 사이의 입체 장애), 태양전지의 훨씬 더 낮은 충전율로 급격히 나타나는 현상에 기인하는 사실인, 훨씬 더 좁고 덜 구조화된 스펙트럼을 갖는다. 그러나 유사한 코멘트가 훨씬 더 약한 흡수를 나타내는 비교 화합물 5에도 적용된다. 본 발명의 피롤 단위 대신 EDOT를 갖는 비교 물질 4는 또한 화합물 4에 비해 주요 파라미터에서 현저히 저하되며 - 유사하게, 상기 나타낸 바와 같이, 비교 물질 3은 화합물 10에 비해 현저히 저하된다.

[0164] 본 발명의 화합물의 수많은 유도체는 빛을 흡수할 수 있을 뿐만 아니라 잔류물 없이 진공 기상-증착될 수 있는 반면, 예를 들면, 상기 나타낸 비교 화합물 6(화합물 4에서와 같이 푸란 대신 티오펜을 가짐)은 증발기 공급원에서 다량의 분해된 잔류물을 가짐을 보여주는 것이 또한 가능하였다.

[0165] 매우 양호한 전하 수송 특성 및 양호한 흡수 특성(상기 참조)을 통해 탁월한 충전율을 갖는 높은 광전류가 생성될 수 있다. 따라서 매우 잘-조합된 탠덤/3중/4중 또는 다중 접합 태양전지가 생산될 수 있다.

[0166] 도 4는 다음의 구성을 갖는 BHJ 셀을 사용한 전류-전압 곡선을 도시하며: ITO / C60 (15 nm) / 화합물 4:C60 (20/30 nm, 1:1, 70°C) / BPAPF (10 nm) / BPAPF:NDP9 (30 nm, 9.1%wt) / NDP9 (1 nm) / Au (50 nm), 광활성 층은 벌크 헤테로 접합(BHJ)이다.

[0167] 도 5는 다음의 구성을 갖는 BHJ 셀을 사용한 전류-전압 곡선을 도시하며: ITO / C60 (15 nm) / 화합물 8:C60 (20/30 nm, 3:2, 70°C) / BPAPF (10 nm) / BPAPF:NDP9 (30 nm, 9.7%wt) / NDP9 (1 nm) / Au (50 nm), 광활성 층은 벌크 헤테로 접합(BHJ)이다.

[0168] 도 6은 다음의 구성을 갖는 BHJ 셀을 사용한 전류-전압 곡선을 도시하며: ITO / C60 (15 nm) / 화합물 10:C60 (20/30 nm, 3:2, 50°C) / BPAPF (10 nm) / BPAPF:NDP9 (30 nm, 10.6%wt) / NDP9 (1 nm) / Au (50 nm), 광활성 층은 벌크 헤테로 접합(BHJ)이다.

[0169] 도 7은, 예를 들면, 유리로 제조된 기관 1을 갖는 예시적인 광활성 디바이스를 도시하며, 기관 1 위에는, 예를 들면, ITO를 포함할 수 있는, 전극 2로서의 캐소드가 존재한다. ETL로서의 전자-수송 층 3, 및 또한 p-전도 공여체 컴포넌트로서 본 발명의 화합물 및, 추가로, 전자 수용체 컴포넌트로서 n-전도 컴포넌트, 예를 들면, C60을 포함하는 광활성 층 4가 평면 헤테로 접합 또는 벌크 헤테로 접합으로 그 위에 배열된다. HTL로서의 정공-전도 층 5 및 애노드 6이 이들 위에 배열된다.

[0170] 본 발명의 화합물을 갖는 광활성 컴포넌트는 추가의 기능 층을 포함할 수 있으며, 예를 들면 또한 다중 셀 또는 탠덤 셀로서 설계될 수 있다.

[0171] 하기 텍스트에서, 특정 예시적인 구현예의 합성, 및 본 발명의 화합물에 대한 모듈러 시스템에 따른 일반적인

합성 경로가 추가로 설명될 것이다.

[0172]

합성

[0173]

본 발명의 흡수체 분자는 간단한 모듈러 시스템에 따라 쉽게 이용 가능하고, 양호한 수율로 유리하게 제조될 수 있다. 본 발명의 일반식 (I)의 화합물의 합성은 예로써 하기 도시된다.

[0174]

일반 화합물 (I)은 하기 기재된 방법 중 하나에 따라서 합성될 수 있다. 이러한 합성은 본원에서 예시적인 표현으로 작용하는 것으로 의도되며, 이의 개별 단계의 순서가 달라지거나, 다른 공지된 방법에 의해 변형될 수 있다. 개별 반응 단계의 합병, 또는 합성 경로의 부분에 대한 변경도 가능하다.

[0175]

치환체 "Hal-"은 전형적으로 할로젠 원자, 또는 가교-커플링 반응에서 사용될 수 있는 다른 관능 그룹, 예를 들면, 카복실산 또는 트리플레이트, 또는 -H를 포함하는 추가의 적합한 그룹을 포함하는 할로젠 성분을 의미한다.

[0176]

치환체 "Met-"는, 더 넓은 의미에서, 금속-함유 또는 반금속-함유 관능 그룹, 또는 금속을 포함하지 않고, 가교-커플링 반응에서 사용될 수 있는 것들을 포함하고 -H를 포함하는 다른 관능 그룹을 지칭하는 금속 성분을 의미한다. 이 Met 그룹은 더 특히 하기 관능 그룹 중 하나로부터 선택될 수 있다:

[0177]

-SnR*₃, -B(OR*)₂, -Zn-Hal*, -Mg-Hal*,

[0178]

여기서 R*는 C₁-C₁₀ 알킬이고, 그룹 "Hal*"은 더 특히 하기를 함유하는 그룹으로부터 선택되는 할로젠이다: Cl, Br, I.

[0179]

그러므로 M-N 또는 N-M을 함유하는 일반 화합물 (I)의 빌딩 블록 Z는 숙련자에게 공지된 C-C 커플링 반응을 통해 제조될 수 있다:



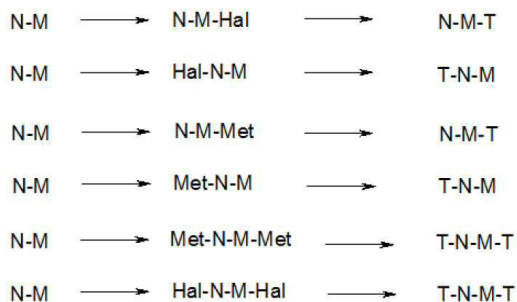
[0180]

[0181]

본원에서 "Hal"은 더 특히 하기를 함유하는 그룹으로부터 선택된 할로젠 치환체를 나타낸다: Cl, Br, I. 이러한 반응에 사용되는 출발 화합물은 상업적으로 이용 가능하거나 전형적인 금속화 또는 할로겐화 반응에 의해 얻어질 수 있다. 빌딩 블록 N-M 또는 M-N을 얻기 위한 커플링은, 예를 들면, 하기를 포함하는 자료에 기재된, 스즈키(Suzuki), 네기시(Negishi) 또는 스틸(Stille), 쿠마다(Kumada) 또는 히야마(Hiyama) 및 추가의 커플링 반응에 의해 수행될 수 있다: "Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions, 2nd, Completely Revised and Enlarged Edition" (Wiley VCH, ISBN: 978-3-527-30518-6)(스즈키: 페이지 41-123, 네기시: 페이지 619-670, 스틸: 페이지 125-161, 쿠마다: 페이지 671-698, 히야마: 페이지 163-216, 추가의 커플링 반응: 페이지 815-889). 배타적이지는 않지만 일반적으로, C-C 가교-커플링 반응은 촉매를 사용하여 발생한다.

[0182]

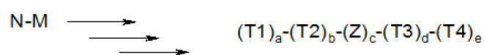
N, M 또는 T1 내지 T4로부터 선택된 추가 그룹의 도입은 C-C 커플링 반응을 위해 적절하게 활성화시키기 위해 차례로 2개의 성분 중 하나를 금속화하고, 제2 커플링 성분을 할로겐화하거나 또는 달리 치환함으로써 달성될 수 있다. 여기서는 원칙적으로 어느 커플링 성분이 어떤 활성화 그룹을 갖추고 있는지를 변화시키는 것이 가능하다. 전형적으로, C-C 커플링 반응에서, 더 전자가 풍부한 빌딩 블록이 "Met 치환체"를 갖고, 더 전자가 부족한 빌딩 블록이 "Hal 치환체"를 가질 때 높은 반응 수율이 달성된다. 그러나, 역 반응 체계도 양호한 결과를 가져올 수 있다. 이후 추가의 빌딩 블록의 커플링은, 예를 들면, 스즈키, 네기시 또는 스틸, 쿠마다 또는 히야마 커플링 반응과 같은 숙련자에게 공지된 커플링 반응에 의해 다시 수행될 수 있다. 적합한 커플링 반응의 선택은 필요한 반응 조건, 및 존재하는 임의의 관능 그룹과 이의 상용성을 고려하여 숙련자에게 의해 이루어진다. 이러한 반응에서, 표적 화합물의 실현에 따라, 반응 단계당 하나 이상의 빌딩 블록이 스캐폴드에 커플링될 수 있다.



[0183]

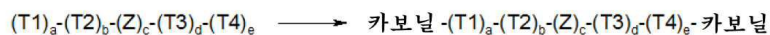
[0184] 하나의 빌딩 블록 T가 화학식 11 또는 화학식 11*의 성분인 경우, 이러한 빌딩 블록은 이중 결합의 도입에 대해 숙련자에게 공지된 통상적인 경로에 따라서 발생할 수 있다. 이러한 경로는, 예를 들면, 하기를 포함하는 자료에 기재된, 헤크(Heck), 비티히(Wittig) 및/또는 알돌 반응, 또는 제거, 콕(Cope) 또는 맥머리(McMurry) 반응, 또는 상기 언급된 C-C 커플링 반응을 포함할 수 있다: March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure, 7th Edition (ISBN: 978-0-470-46259-1)(챕터 12, pp. 649ff, 챕터 13, pp. 732ff, 챕터 16, pp. 1067ff, 챕터 17, pp. 1253ff, 챕터 19, pp. 1433ff.).

[0185] 기재된 방법에 의해 N, M 또는 T의 그룹으로부터의 임의의 목적하는 추가 빌딩 블록을 도입할 수 있다.



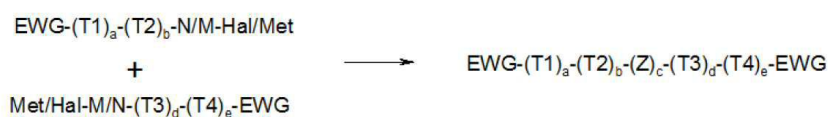
[0186]

[0187] 전자-끌리는 그룹 EWG1 및 EWG2는 일반적으로, 활성화된 메틸렌 단위를 갖는 화학식 7, 8 또는 9의 성분을, 숙련자에게 공지된 방법, 예를 들면, 가터만(Gattermann), 가터만-코흐(Gattermann-Koch), 후벤-회쉬(Houben-Hoesch), 빌스마이어(Vilsmeier)/ 빌스마이어-하크(Vilsmeier-Haack), 프리델-크라프트즈(Friedel-Crafts) 아실화 또는, 리튬화 후, 산 유도체 또는 카보닐화 시약과의 반응에 의해 인접한 모이어티 T, M 또는 N 상에 사전에 도입된 카보닐 성분과 알돌 축합시켜 도입되며, 이는 하기를 포함하는 자료에 기재되어 있다: Organikum (ISBN 978-3-527-33968-6 - Wiley-VCH, 챕터 D2-D9).



[0188]

[0189] 여기서 그룹 "카보닐"은 상기 언급된 카보닐 성분이다. 기재된 합성 단계의 순서는 임의적으로 달라질 수 있다. 따라서, 예를 들면, 상기 기재된 방법 중 하나에 의해 일반식 (I)의 2개의 분자 모이어티를 만들고, 마지막 반응 단계에서 구성 요소 M-N, N-N, M-M, N-T, M-T 또는 T-T 사이의 결합을 형성할 수 있다.



[0190]

[0191] 본 발명의 화합물은 다음 중 어느 것에 기초하여, 아래에 나타낸 방법에 의해 합성되었다:

[0192]

a. 이중 스틸 커플링,

[0193]

b. 이중 역 스틸 커플링(dual inverse Stille coupling), 또는

[0194]

c. 단일 스틸 커플링.

[0195]

이하, 버전 a, b 및 c에 대한 상응하는 일반 작업 프로토콜(GOP1 내지 GOP3)이 기재되어 있다:

[0196]

a) 일반적인 작업 프로토콜(GOP1)

[0197]

1 mmol의 디스타닐 화합물 반응물 1 및 2.5 mmol의 반응물 2를 4 ml의 상응하는 용매(표 4)에 용해시키고, 용액을 탈기시켰다. 이후 0.05 mmol의 Pd 촉매를 여기에 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 가열하였다. 반응 혼합물을 실온이 되게 하고, 이 작업에서 형성된 침전물을 여과하여 제거하고, 이 침전물을 메탄올로 세척하였다. 조 생성물을 상응하는 용매로부터 재결정화하였다.

번호	반응물 1	반응물 2	반응 조건	수율 (%)	하기로부터 재결정화됨
1	A1	B8	Pd(PPh ₃) ₄ /DMF/80°C	32	클로로벤젠
2	A1	B6	Pd(PPh ₃) ₄ /DMF/80°C	34	클로로벤젠
4	A1	B2	Pd(PPh ₃) ₄ /DMF/80°C	27	클로로벤젠
5	A2	B2	Pd(PPh ₃) ₄ /1,4- 디옥산/80°C	34	클로로벤젠
11	A1	C14	Pd ₂ (dba) ₃ /P(3- Bu) ₃ /1,4-디옥산/80°C	43	클로로벤젠

[0198]

표 4: 화합물 1, 2, 4, 5, 11의 합성을 위한 반응 조건

[0199]

b) 일반적인 작업 프로토콜(GOP2)

[0200]

1 mmol의 디브로모 화합물 및 2.5 mmol의 B4를 4 ml의 디옥산에 용해시키고, 용액을 탈기시켰다. 이후 0.05 mmol의 Pd 촉매를 여기에 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 80°C에서 교반하였다. 반응 혼합물을 실온이 되게 하고, 형성된 침전물을 여과하여 제거하고, 이 침전물을 메탄올로 세척하였다.

[0201]

번호	반응물 1	반응물 2	반응 조건	수율 (%)	하기로부터 재결정화됨
6	A3	B4	Pd ₂ dba ₃ / P(t- Bu) ₃ ·HBF ₄ /80°C	40	클로로벤젠
12	A8	B4	Pd ₂ dba ₃ / P(t-Bu) ₃ / 디옥산/60°C	13	테트라- 하이드로푸란/ 헥산

[0202]

표 5: 화합물 6 및 12의 합성을 위한 반응 조건

[0203]

c) 일반적인 작업 프로토콜(GOP3)

[0204]

아르곤을 사용하여 불활성으로 만든 슈링크 용기에서, 1 mmol의 할로젠 화합물 반응물 1 및 1.2 mmol의 2-[3-(5-트리메틸스탄나닐푸란-2-일)알릴리덴]말로노니트릴 B4 반응물 2를 3 ml의 용매에 용해시켰다. 용액을 탈기시킨 후 0.05 mmol의 Pd 촉매를 첨가하고, 반응 혼합물을 밤새 교반하면서 가열하였다. 반응 혼합물을 실온까지 냉각시키고, 생성된 침전물을 여과하여 제거하고, 이 침전물을 메탄올로 세척하였다. 조 생성물을 각각의 용매로부터 재결정화하였다(표 5).

[0205]

번호	반응물 1	반응물 2	반응 조건	수율/%	하기로부터 재결정화법
3	C4	B4	Pd2(dba)3 / P(tBu)3, 1,4-디옥산, 80°C	72	테트라하이드로푸 란/ 헥산
7	C6	B4	Pd2(dba)3 / P(tBu)3, 1,4-디옥산, 80°C	62	테트라하이드로푸 란
8	C10	B4	Pd2(dba)3 / P(tBu)3, 1,4-디옥산, 80°C	26	테트라하이드로푸 란/ 헥산
9	C2	B4	Pd(PPh ₃) ₄ , 테트라하이드로푸 란, 65°C	9	테트라하이드로푸 란/ 헥산
10	C8	B4	Pd2(dba)3 / P(tBu)3, 1,4-디옥산, 80°C	48	테트라하이드로푸 란/ 헥산
13	C25	B4	Pd2(dba)3 / P(tBu)3, 1,4-디옥산, 80°C	20	컬럼 크로마토그래피 (디클로로메탄)로 정제됨
14	C27	B4	Pd(PtBu ₃) ₂ 1,4-디옥산, 80°C	39	톨루엔
15	C37	B4	Pd(PtBu ₃) ₂ 1,4-디옥산, 60°C	59	톨루엔
16	C23	B4	Pd(PtBu ₃) ₂ , 1,4-디옥산, 60°C	55	클로로벤젠
17	C39	B4	Pd(PtBu ₃) ₂ , 1,4-디옥산, 60°C	80	테트라하이드로푸 란/ 헥산

[0206]

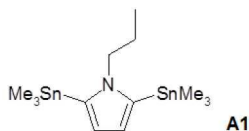
[0207] 표 6: 화합물 3, 7, 8, 9, 10, 13 내지 17의 합성을 위한 반응 조건

[0208] 대안적으로 본 발명의 화합물은 예를 들면, 스즈키 또는 네기시 반응과 같은 다른 공지된 C-C 커플링 반응을 통해 발생할 수도 있다.

[0209] 반응물 1(A), 반응물 2(B) 및 반응물 3(C)을 하기 프로토콜에 따라서 합성할 수 있다:

[0210] 화합물 A1 내지 A19의 합성

[0211] N-프로필-2,5-비스-트리메틸스타닐-피롤(A1)

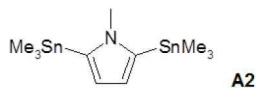


[0212]

[0213] 화합물은 다음의 참조 문헌에 따라서 제조되었다: G. H. Jana *et al.* Bioorg. Med. Chem. Lett., 2015, (15), 3592-3595. 트리부틸주석 클로라이드 대신에, 트리메틸주석 클로라이드를 사용하였다.

[0214] 조 생성물을 메탄올로부터 재결정화하여 무색 고체로서의 생성물 A1을 35% 수율로 얻었다. ¹H-NMR (CDCl₃): 6.40 ppm (s, 2H), 3.88 (m, 2H), 1.76 (m, 2H), 0.97 (t, 3H), 0.32 (s, 18H).

[0215] N-메틸-2,5-비스-트리메틸스타닐-피롤(A2)

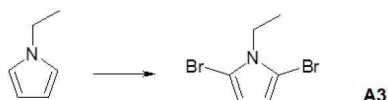


[0216]

[0217] 화합물은 다음의 참조 문헌에 따라서 제조되었다: G. H. Jana *et al.* Bioorg. Med. Chem. Lett., 2015, (15), 3592-3595. 트리부틸주석 클로라이드 대신에, 트리메틸주석 클로라이드를 사용하였다.

[0218] 조 생성물을 이소프로판올로부터 재결정화하여 무색 고체로서의 생성물 **A2**를 34% 수율로 얻었다. ¹H-NMR (CDCl₃): 6.39 ppm (s, 2H), 3.75 (s, 3H), 0.32 (s, 18H).

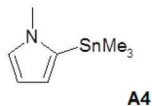
[0219] 2,5-디브로모-1-에틸-피롤(A3)



[0220]

[0221] 951 mg(10.0 mmol)의 1-에틸피롤을 아르곤 분위기 하에 -78°C에서 50 ml의 THF에 용해시켰다. 3.60 g(20.0 mmol)의 NBS를 15분 동안 첨가하였다. 반응 혼합물을 -78°C에서 4시간 동안 교반한 후 밤새 실온까지 가온하였다. 반응 혼합물을 100 ml의 포화 Na₂SO₃ 용액과 혼합하고, MTBE로 2회 추출하였다. 합한 유기 상을 포화 NaCl 용액으로 세척하였다. 이를 Na₂SO₄ 상에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 잔류물을 실리카겔 상에서 크로마토그래피로 정제하여 1.00 g의 생성물 **A3**(40%)을 무색 오일로서 얻었다. GC-MS (EI, 75 eV) *m/z* 252.9 (M⁺, 100%).

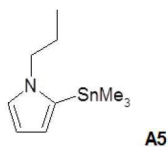
[0222] 1-메틸-2-트리메틸스타닐-1H-피롤(A4)



[0223]

[0224] 합성은 다음의 문헌과 유사하게 일어났다: Groenendaal *et al.* Synth. Commun. 1995, 25 (10), 1589-1600

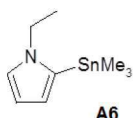
[0225] 1-프로필-2-트리메틸스타닐-1H-피롤(A5)



[0226]

[0227] 합성은 다음의 문헌과 유사하게 일어났다: Groenendaal *et al.* Synth. Commun. 1995, 25 (10), 1589-1600

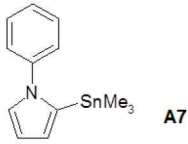
[0228] 1-에틸-2-트리메틸스타닐-1H-피롤(A6)



[0229]

[0230] 합성은 다음의 문헌과 유사하게 일어났다: Groenendaal *et al.* Synth. Commun. 1995, 25 (10), 1589-1600

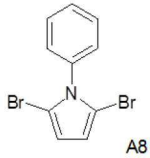
[0231] 1-페닐-2-트리메틸스탄나닐-1H-피롤(A7)



[0232]

[0233] 합성은 다음의 문헌과 유사하게 일어났다: Groenendaal *et al.* Synth. Commun. 1995, 25 (10), 1589-1600

[0234] 2,5-디브로모-1-페닐-피롤(A8)



[0235]

[0236] 1446 mg(10.0 mmol)의 1-페닐피롤을 아르곤 분위기 하에 -78°C 에서 50 ml의 THF에 용해시켰다. 3.60 g(20.0 mmol)의 NBS를 15분 동안 첨가하였다. 반응 혼합물을 -78°C 에서 4시간 동안 교반한 후 밤새 실온까지 가온하였다. 반응 혼합물을 100 ml의 포화 Na_2SO_3 용액과 혼합하고, MTBE로 2회 추출하였다. 합한 유기 상을 포화 NaCl 용액으로 세척하였다. 이를 Na_2SO_4 상에서 건조시키고, 여과하고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 잔류물을 실리카겔 상에서 크로마토그래피로 정제하여 2.75 g의 생성물 **A8**(91%)을 무색 고체로서 얻었다. $^1\text{H-NMR}$ (아세톤- d_6): 7.57 ppm (m, 3H), 7.31 (dd, 2H), 6.38 (s, 1H).

[0237] 디메톡시테트라하이드로푸란으로부터 피롤의 합성을 위한 일반 프로토콜

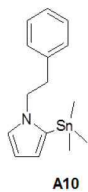
[0238] 합성은 다음의 문헌 프로토콜과 유사하게 일어난다: Sunil Kumar *et al.*, J. Phys. Chem. C, 2014, 118 (5), 2570:

[0239] 50 mmol의 나트륨 아세테이트를 실온에서 100 ml의 탈염수에 용해시키고, 50 mmol의 상응하는 아민을 첨가하였다. 25 ml의 빙초산을 여기에 서서히 적가하고, 혼합물을 80°C 까지 가열하였다. 50 mmol의 2,5-디메톡시테트라하이드로푸란을 적가하고, 반응 혼합물을 80°C 에서 16시간 동안 교반하였다. 이후 반응 용액을 실온이 되게 하고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 유기 상을 포화 NaCl 용액으로 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고, 회전 증발기 상에서 농축시켰다. 조 생성물을 크로마토그래피로 정제하였다.

구조	번호	수율	특성화
	A13	82	GC-MS m/z: 177 [M]
	A9	96	GC-MS m/z: 171 [M], 104, 80
	A16	80	GC-MS m/z: 132 [M]

[0240]

[0241] 1-페네틸-2-트리메틸스타닐-1H-피롤(A10)의 합성

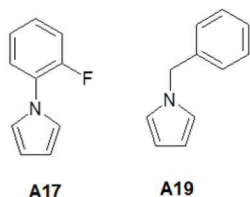


[0242]

[0243] A10의 합성은 다음의 문헌과 유사하게 일어났다: Groenendaal *et al.* Synth. Commun. 1995, 25 (10), 1589-1600

[0244] 1-(2-플루오로-페닐)-1H-피롤(A17)

[0245] 1-벤질-1H-피롤(A19)



[0246]

[0247] 화합물 A17 및 A19는 상업적으로 입수 가능하다.

[0248] 화합물 B1 내지 B8의 합성

[0249] (E)-3-(5-브로모-푸란-2-일)-프로펜알(B1)



[0250]

[0251] B1의 합성은 다음의 참조 문헌에 따라서 일어난다: I. I. Popov, Z. N. Nazarova, A. P. Chumak, Chem. Heterocycl. Compd., 1978, 14, (3), 253-255:

[0252] 50 mmol의 5-브로모-2-푸르푸랄을 100 ml의 6% NaOH 용액에 현탁하였다. 15 ml의 물 중의 아세트알데하이드를 0°C에서 반응 혼합물에 적가하였다. 교반은 0°C에서 1시간 동안 계속하였다. 침전물을 여과하여 단리하고, 물로 세척하고, 건조시켰다. 조 생성물을 실리카겔 상에서 크로마토그래피로 정제하였다. 수율 74%. 1H-NMR (아세톤-d6): 9.64 ppm (d, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.04 (d, 1H), 6.73 (d, 1H), 6.47 (dd, 1H).

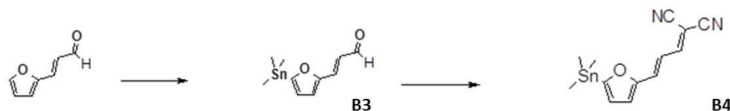
[0253] (E)-3-(5-브로모-푸란-2-일)-알릴리덴-말로노니트릴(B2)



[0254]

[0255] 36.7 mmol의 (E)-3-(5-브로모-푸란-2-일)-프로펜알 및 44.0 mmol의 말로니트릴을 50 ml의 에탄올에 용해시켰다. 3.7 mmol의 β-알라닌을 여기에 첨가하고, 반응 혼합물을 실온에서 24시간 동안 교반하였다. 형성된 침전물을 끓을 때까지 잠시 가열한 후 병육에서 냉각하였다. 결정화된 고체를 여과하여 단리하고, 약간의 에탄올로 세척하였다. 데시케이터에서 건조하여 3.49 g의 [(E)-3-(5-브로모-푸란-2-일)-알릴리덴]-말로노니트릴 B2(38% 수율)를 단리하였다. EI m/z: 250[M], 169, 141, 114.

[0256] (E)-3-(5-트리메틸스타닐-푸란-2-일)-프로펜알(B3)



[0257]

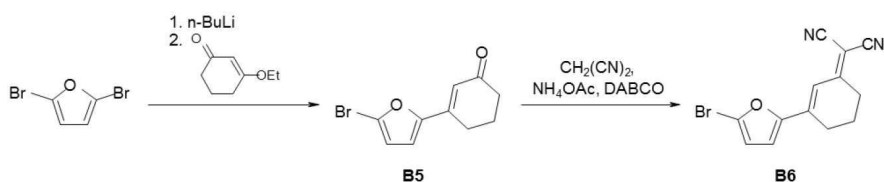
[0258] 82 ml의 무수 THF 중의 3.06 g(29.9 mmol)의 1-메틸피페라진 용액을 아르곤 분위기 하에 -78°C에서 12 ml(30

mmol)의 n-부틸리튬 용액(헥산 중 2.5 M)과 적가로 혼합하였다. 15분의 교반 후, 3.15 g(25.0 mmol)의 트랜스-3-(2-푸릴)아크롤레인을 적가하였다. 추가 15분의 교반 후, 3.95 g(33.7 mmol)의 N,N,N',N'-테트라메틸에틸렌디아민을 적가하였다. 15분의 교반 후, 13.4 ml(33.5 mmol)의 n-부틸리튬 용액(헥산 중 2.5 M)을 적가하였다. 반응 혼합물을 -20℃에서 3시간 동안 교반한 후 다시 -78℃까지 냉각하였다. 이 온도에서, THF 중의 트리메틸주석 클로라이드의 1 M 용액 29.9 ml(29.9 mmol)를 첨가하고, 그 후에 혼합물을 실온에서 16시간 동안 교반하였다. 이후 100 ml의 물을 첨가하고, 유기 상을 제거하고, 수성 상을 MTBE로 3회 추출하고, 합한 유기 상을 1 M 염산, 포화 염화암모늄 용액 및 염수 각각 80 ml로 세척하였다. 황산나트륨 상에서 건조시킨 후, 용매를 증류하여 제거하고, 잔류물을 크로마토그래피(SiO₂, 석유 에테르/MTBE 5/1)로 정제하였다. 수율 5.52 g(76%). 아세톤-d₆에서의 ¹H-NMR(400 MHz): 0.38 (s, 9H), 6.48 (dd, 1H), 6.84 (d, 1H), 6.97(d, 1H), 7.51(d, 1H), 9.63(d, 1H).

[0259] 2-[(E)-3-(5-트리메틸스탄나닐-푸란-2-일)-알릴리덴]-말로노니트릴(B4)

[0260] 아르곤 분위기 하에서, 9.52 g(33.4 mmol)의 B3 및 2.23 g(33.4 mmol)의 말로디니트릴을 19 ml의 에탄올에 용해시켰다. 152 mg(1.67 mmol)의 베타-알라닌을 첨가하고, 혼합물을 실온에서 4시간 동안 교반하였다. 이후 이를 환류 온도까지 가열하고, 교반하면서 0℃까지 서서히 냉각하였다. 침전물을 여과하여 단리하고, 2 ml의 에탄올로 세척하고, 감압 하에서 건조시켰다: 9.10 g(82%)의 오렌지색 결정성 고체. 아세톤-d₆에서의 ¹H-NMR(400 MHz): 0.41 (s, 9H), 6.90 (d, 1H), 7.07 (m, 2H), 7.46 (d, 1H), 8.01(d, 1H).

[0261] 3-(5-브로모-푸란-2-일)-사이클로헥스-2-에논(B5)



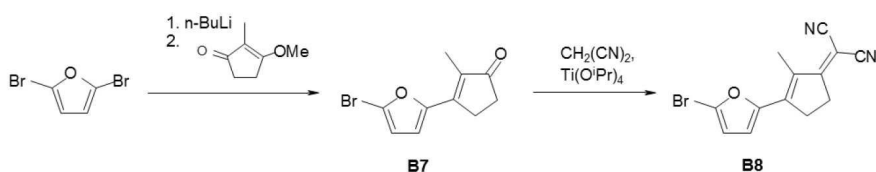
[0262]

[0263] 아르곤 분위기 하에서, 25 ml의 디에틸 에테르 중의 2.00 g의 2,5-디브로모푸란(8.85 mmol)의 용액을 -65℃에서 교반하면서 15분 동안 5.53 ml의 n-부틸리튬(헥산 중 1.6 M)과 적가로 혼합하였다. 추가로 15분 후, 1.86 g의 3-에톡시-2-사이클로헥센-1-온(13.3 mmol)을 첨가하고, 혼합물을 밤새 실온에서 가열하였다. 혼합물을 150 ml의 염수에 첨가하고, 3 x 100 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합한 유기 추출물을 2 M 염산으로 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피(SiO₂, 디클로로메탄)로 정제하여 B5를 황색 결정성 고체(1.08 g, 4.48 mmol, 51%)로서 얻었다. ¹H-NMR (CDCl₃): 6.68 ppm (d, 1H), 6.44-6.43 (m, 2H), 2.60 (td, 2H), 2.46 (t, 2H), 2.14-2.07 (m, 2H).

[0264] 2-[3-(5-브로모-푸란-2-일)-사이클로헥스-2-에닐리덴]-말로노니트릴(B6)

[0265] 아르곤 분위기 하에서, 1.68 g의 암모늄 아세테이트(21.8 mmol)를 디클로로에탄 중의 1.74 g의 B5(7.14 mmol) 및 1.42 g의 말로노니트릴(21.5 mmol)의 용액에 첨가하였다. 혼합물을 2시간 동안 환류한 후 20 mg의 1,4-디아자바이사이클로[2.2.2]옥탄(0.178 mmol)을 첨가하고, 이어서 추가로 16시간 동안 환류하였다. 반응 혼합물을 100 ml의 물에 첨가하고, 3 x 50 ml의 디클로로메탄으로 추출하였다. 합한 유기 추출물을 100 ml의 물로 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피(SiO₂, 헥산)로 정제하여 B6을 오렌지색 결정성 고체(1.15 g, 3.98 mmol, 91%)로서 얻었다. ¹H-NMR (CDCl₃): 7.19 ppm (s, 1H), 6.79 (d, 1H), 6.49 (d, 1H), 2.80 (t, 2H), 2.64-2.61 (m, 2H), 2.00-1.94 (m, 2H).

[0266] 3-(5-브로모-푸란-2-일)-2-메틸-사이클로펜텐-2-에논(B7)



[0267]

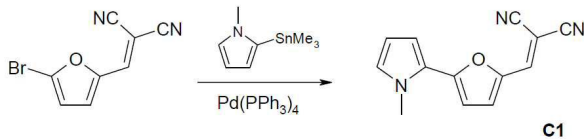
[0268] 아르곤 분위기 하에서, 45 ml의 디에틸 에테르 중의 3.46 g의 2,5-디브로모푸란(15 mmol)의 용액을 -65°C에서 교반하면서 30분 동안 6.00 ml의 n-부틸리튬(헥산 중 2.5 M, 15 mmol)과 적가로 혼합하였다. 추가로 15분 후, 15 ml의 디에틸 에테르 중의 용액으로 2.94 g의 3-에톡시-2-메틸-2-사이클로펜텐-1-온(21.0 mmol)을 첨가하고, 혼합물을 -65°C에서 1.5시간 동안 교반한 후 실온까지 밤새 가온하였다. 150 ml의 디클로로메탄을 첨가한 후, 혼합물을 300 ml의 1 M 염산에 첨가하였다. 유기 상을 제거하고, 수성 상을 100 ml의 디클로로메탄으로 1회 추출하였다. 합한 유기 상을 2 M 염산(150 ml) 및 물(100 ml)로 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피(SiO₂, 디클로로메탄/헥산)로 정제하여 **B7**을 황색 결정성 고체(2.10 g, 8.71 mmol, 58%)로서 얻었다. ¹H-NMR (CDCl₃): 6.75 ppm (d, 1H), 6.50 (d, 1H), 2.86-2.82 (m, 2H), 2.52-2.49 (m, 2H), 2.02 (t, 3H).

[0269] 2-[3-(5-브로모-푸란-2-일)-2-메틸-사이클로펜텐-2-에닐리덴]-말로노니트릴(B8)

[0270] 1,2-디클로로에탄 중의 1.30 g의 3-(5-브로모푸란-2-일)-2-메틸사이클로펜텐-2-에논(5.39 mmol) 및 3.60 g의 말로노니트릴(53.9 mmol)의 용액을 아르곤 분위기 하에서 3.09 g의 테트라이소프로필 오르토티타네이트(10.8 mmol)와 혼합하고, 3일 동안 환류 하에서 교반하였다. 반응 혼합물을 염산(1 M, 200 ml)에 붓고, 30분 동안 격렬하게 교반하고, 디클로로메탄(3 x 100 ml)으로 추출하였다. 합한 유기 상을 물(100 ml)로 세척하고, 황산나트륨 상에서 건조시키고 여과하고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피(실리카겔, 디클로로메탄)로 정제하여 **B8**(1.37 mg, 4.75 mmol, 88%)을 오렌지색의 결정성 고체로서 얻었다. ¹H-NMR (CDCl₃): 6.82 ppm (d, 1H), 6.55 (d, 1H), 3.09-3.06 (m, 2H), 3.00-2.96 (m, 2H), 2.40 (t, 3H).

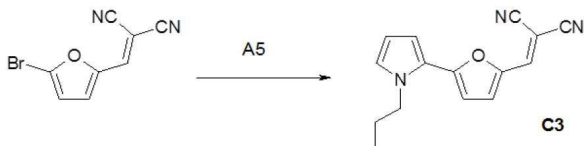
[0271] 화합물 C1 내지 C39의 합성

[0272] 2-[5-(1-메틸-1H-피롤-2-일)-푸란-2-일메틸렌]-말로노니트릴(C1)



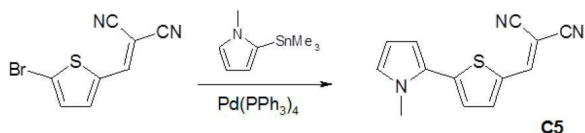
[0273] 베이킹된 슈링크 용기에서, **C12**(1.01 g, 4.52 mmol) 및 **A4**(849 mg, 3.48 mmol)를 아르곤 하에서 무수 테트라하이드로푸란(5 ml)에 넣고, 테트라키스-(트리페닐포스핀)팔라듐(0)(101 mg, 87 μmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 80°C의 욕 온도에서 16시간 동안 교반하고, 물(약 150 ml)에 붓고, 디클로로메탄(3 x 100 ml)으로 추출하였다. 합한 유기 상을 황산나트륨 상에서 건조시키고 여과하고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피(실리카겔, 디클로로메탄/석유 에테르)로 정제하여 **C1**(420 mg, 1.88 mmol, 54%)을 적색 결정성 고체로서 제공하였다. ¹H-NMR (아세톤-D₆): 7.84 ppm (s, 1H), 7.52 (d, 1H), 7.03-7.02 (m, 1H), 6.97 (d, 1H), 6.90 (dd, 1H), 6.21 (dd, 1H), 4.00 (s, 3H).

[0275] 2-[5-(1-프로필-1H-피롤-2-일)-푸란-2-일메틸렌]-말로노니트릴(C3)



[0276] 베이킹된 슈링크 용기에서, **C12**(669 mg, 3.00 mmol) 및 **A5**(1.10 g, 3.00 mmol)를 아르곤 하에서 무수 테트라하이드로푸란(5 ml)에 넣고, 테트라키스-(트리페닐포스핀)-팔라듐(0)(87 mg, 75 μmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 70°C의 욕 온도에서 16시간 동안 교반하고, 약 150 ml의 물에 붓고, 디클로로메탄(3 x 100 ml)으로 추출하였다. 합한 유기 상을 황산나트륨 상에서 건조시키고 여과하고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피(실리카겔, 디클로로메탄/석유 에테르)로 정제하여 **C3**(500 mg, 1.99 mmol, 66%)을 오렌지색의 점성 오일로서 제공하였다. ¹H-NMR (아세톤-d₆): 7.85 ppm (s, 1H), 7.53 (d, 1H), 7.10 (dd, 1H), 6.95-6.93 (m, 2H), 6.23 (dd, 1H), 4.36 (t, 2H), 1.75 (sext, 2H), 0.88 (t, 3H).

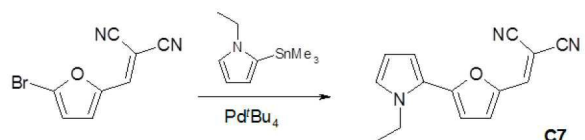
[0278] 2-[5-(1-메틸-1H-피롤-2-일)-티오펜-2-일메틸렌]-말로노니트릴(C5)



[0279]

[0280] 베이킹된 슈링크 용기에서, **C11**(1.09 g, 4.55 mmol) 및 **A4**를 아르곤 하에서 무수 테트라하이드로푸란(7 ml)에 넣고, 테트라키스-(트리페닐포스핀)-팔라듐(0)(105 mg, 91 μmol)을 첨가하였다. 반응 혼합물을 80℃의 욕 온도에서 16시간 동안 교반하고, 물(약 150 ml)에 붓고, 디클로로메탄(3 x 100 ml)으로 추출하였다. 합한 유기 상을 황산나트륨 상에서 건조시키고 여과하고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피(실리카겔, 디클로로메탄/석유 에테르)로 정제하여 **C5**(670 mg, 2.80 mmol, 80%)를 적색 결정성 고체로서 제공하였다. ¹H-NMR (CDCl₃): 7.74 ppm (s, 1H), 7.66 (d, 1H), 7.19 (d, 1H), 6.84-6.82 (m, 1H), 6.68 (dd, 1H), 6.23 (dd, 1H), 3.87 (s, 3H).

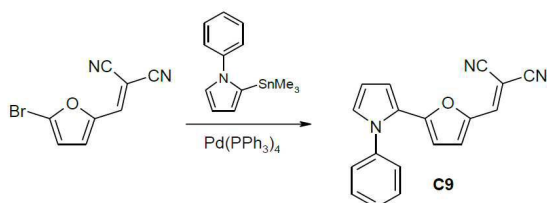
[0281] 2-[5-(1-에틸-1H-피롤-2-일)-티오펜-2-일메틸렌]-말로노니트릴(C7)



[0282]

[0283] 베이킹된 슈링크 용기에서, **C12**(989 mg, 4.43 mmol) 및 **A6**(1.10 g, 3.41 mmol)을 아르곤 하에서 무수 디옥산(5 ml)에 넣고, 10분 동안 탈기하고, 트리스-(디벤질리덴아세톤)-디팔라듐(0)(81 mg, 85 μmol) 및 트리-3급-부틸포스핀 테트라플루오로보레이트(100 mg, 341 μmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 80℃의 욕 온도에서 16시간 동안 교반하고, 물(약 150 ml)에 붓고, 디클로로메탄(3 x 100 ml)으로 추출하였다. 합한 유기 상을 황산나트륨 상에서 건조시키고 여과하고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피(실리카겔, 디클로로메탄)로 정제하여 **C7**(820 mg, 3.46 mmol, 78%)을 적색 고체로서 제공하였다. ¹H-NMR (아세톤-D₆): 7.85 ppm (s, 1H), 7.54 (d, 1H), 7.12-7.11 (m, 1H), 6.98 (d, 1H), 6.94-6.93 (m, 1H), 6.25-6.23 (m, 1H), 4.43 (q, 2H), 1.39 (t, 3H).

[0284] 2-[5-(1-페닐-1H-피롤-2-일)-푸란-2-일메틸렌]-말로노니트릴(C9)



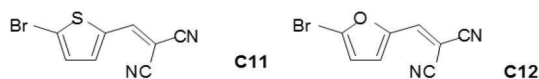
[0285]

[0286] 베이킹된 슈링크 용기에서, **C12**(1.45 g, 6.50 mmol) 및 **A7**(1.91 mg, 5.00 mmol)을 아르곤 하에서 무수 1,4-디옥산(7.5 ml)에 넣었다. 트리-3급-부틸포스핀 테트라플루오로보레이트(147 mg, 0.50 mmol) 및 트리스-(디벤질리덴아세톤)-디팔라듐(0)(118 mg, 125 μmol)을 첨가한다. 반응 혼합물을 80℃의 욕 온도에서 16시간 동안 교반하고, 물(약 150 ml)에 붓고, 디클로로메탄(3 x 100 ml)으로 추출하였다. 합한 유기 상을 황산나트륨 상에서 건조시키고 여과하고, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피(실리카겔, 디클로로메탄/석유 에테르)로 정제하여 2-[5-(1-페닐-1H-피롤-2-일)-푸란-2-일메틸렌]-말로노니트릴(1.35 g, 4.73 mmol, 94%)을 적색 결정성 고체로서 얻었다.

[0287] ¹H-NMR (아세톤-D₆): 7.82 ppm (s, 1H), 7.59 (m, 3H), 7.47 (m, 2H), 7.28 (d, 1H), 7.17 (m, 1H), 7.07 (m, 1H), 6.47 (m, 1H), 5.57 (d, 1H).

[0288] 2-(5-브로모-티오펜-2-일메틸렌)-말로노니트릴(C11)

[0289] 2-(5-브로모-푸란-2-일메틸렌)-말로노니트릴(C12)

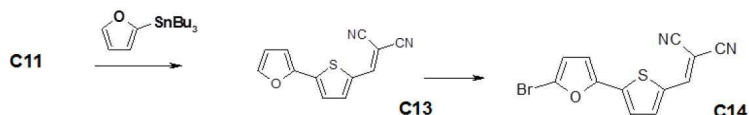


[0290]

[0291] 화합물 C11 및 C12를 문헌에 기재된 합성에 따라서 제조한다(Qi et al., J. Mat. Chem. 2008, 18, 1131).

[0292] 2-(5-푸란-2-일-티오펜-2-일메틸렌)-말로노니트릴(C13)

[0293] 2-[5-(5-브로모-푸란-2-일)-티오펜-2-일메틸렌]-말로노니트릴(C14)



[0294]

[0295] 2-(5-푸란-2-일-티오펜-2-일메틸렌)-말로노니트릴(C13)

[0296] 베이킹된 슈링크 용기에서, 아르곤 하에서 무수 1,4-디옥산(14.9 ml) 중의 C11(2.39 g, 10.0 mmol) 및 2-트리부틸스타닐푸란(4.79 g, 13.0 mmol)을 넣었다. 트리-3급-부틸포스핀 테트라플루오로보레이트(293 mg, 1.00 mmol) 및 트리스-(디벤질리덴아세톤)-디팔라듐(0)(236 mg, 250 μmol)을 첨가한다. 반응 혼합물을 80℃의 욕 온도에서 16시간 동안 교반하였다. 오렌지색 현탁액을 여과하고, 잔류물을 에탄올로부터 재결정화하였다. 이에 의해 생성물 C13(1.67 g, 4.73 mmol, 74%)을 오렌지색 결정성 고체로서 얻었다.

[0297] ¹H-NMR (CDCl₃): 7.78 ppm (s, 1H), 7.67 (d, 1H), 7.55 (d, 1H), 7.36 (d, 1H), 6.85 (d, 1H), 6.56 (dd, 1H).

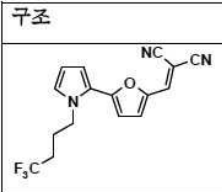
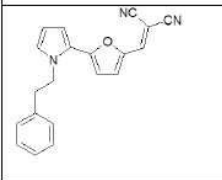
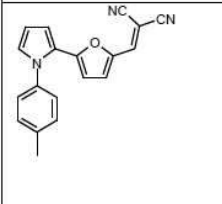
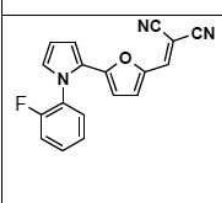
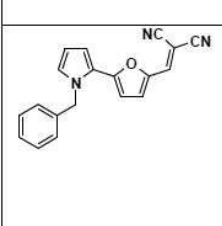
[0298] 2-[5-(5-브로모-푸란-2-일)-티오펜-2-일메틸렌]-말로노니트릴(C14)

[0299] 2-(5-푸란-2-일-티오펜-2-일메틸렌)-말로노니트릴(C13)(1.11 g, 4.86 mmol)을 아르곤 하에서 -70℃에서 무수 테트라하이드로푸란(44 ml)에 넣고, N-브로모석신이미드(874 mg, 4.86 mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 빛의 부재 하에 -70℃에서 30분 동안 교반하고, 냉각욕에서 밤새 실온까지 서서히 가온하였다. 50 ml의 물을 첨가한 후, 생성물을 여과하여 단리하고, 건조시켰다. 잔류물을 에탄올로부터 재결정화하여 생성물 C14(1200 mg, 3.93 mmol, 81%)를 오렌지색 결정성 고체로서 얻었다.

[0300] ¹H-NMR (CDCl₃): 7.78 ppm (s, 1H), 7.66 (d, 1H), 7.35 (d, 1H), 6.79 (d, 1H), 6.49 (d, 1H).

[0301] 브롬화 및 스티브 커플링의 일반 프로토콜

[0302] 1 mmol의 상응하는 피를을 25 ml의 무수 THF에 용해시키고, 아르곤 하에 -78℃까지 냉각시켰다. 10 ml의 무수 THF 중의 용액으로 0.8 mmol의 NBS를 -78℃에서 서서히 적가하고, 반응 혼합물을 -78℃에서 2시간 동안 교반하였다. 그 후에 혼합물을 실온이 되게 하고, 35 ml의 디옥산, 1.2 mmol의 2-(5-트리메틸스탄나닐-푸란-2-일메틸렌)-말로노니트릴(C18) 및 1 mol%의 Pd[P(t-Bu₃)]₂를 첨가하였다. 반응 혼합물을 80℃에서 16시간 동안 교반하였다. 컬럼 크로마토그래피(실리카겔, 디클로로메탄)로 정제하여 상응하는 생성물을 제공하였다.

구조	번호	반응물	수율	특성화
	C26	A13	58%	GC-MS m/z: 319 [M], 222, 180, 104, 77
	C24	A10	55%	¹ H-NMR (CDCl ₃) ppm: 7.28 (s, 1H), 7.20 (m, 5H), 6.96 (d, 2H), 6.82 (d, 1H), 6.62 (d, 2H), 6.18 (d, 1H), 4.60 (t, 2H), 3.03 (t, 2H).
	C22	A16	32%	¹ H-NMR (아세톤-d ₆): 7.82 ppm (s, 1H), 7.41 (m, 2H), 7.34 (m, 2H), 7.25 (d, 1H), 7.13 (m, 1H), 7.05 (m, 1H), 6.45(m, 1H), 5.57 (d, 1H), 2.46 (s, 3H).
	C36	A17	40%	¹ H-NMR (DMSO-d ₆): 8.08 ppm (s, 1H), 7.59-7.66 (m, 2H), 7.52 (t, 1H), 7.42 (t, 1H), 7.31 (m, 2H), 6.96 (m, 1H), 6.52 (m, 1H), 5.58 (d, 1H).
	C38	A19	25%	¹ H-NMR (아세톤-d ₆): 7.82 ppm (s, 1H), 7.41 (m, 1H), 7.30 (m, 2H), 7.23 (m, 2H), 7.06 (m, 2H), 6.99 (d, 1H), 6.76 (d, 1H), 6.34 (d, 1H), 5.65 (s, 2H).

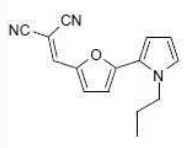
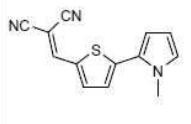
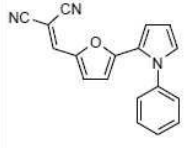
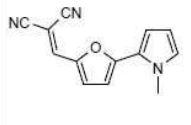
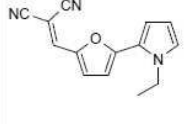
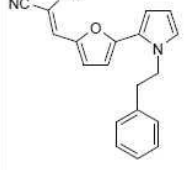
[0303]

[0304]

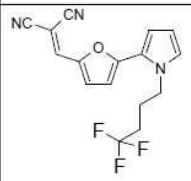
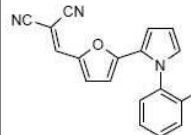
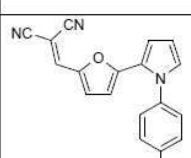
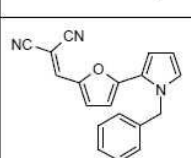
브롬화의 일반 프로토콜

[0305]

1 mmol의 반응물 1을 아르곤 하에서 -70℃에서 무수 테트라하이드로푸란(10 ml)에 넣고, N-브로모석신이미드 (178 mg, 1 mmol)를 첨가하였다. 반응 혼합물을 빛의 부재 하에 교반하고, 냉각욕에서 밤새 실온까지 서서히 가온하였다. 트리에틸아민(1 ml)을 첨가한 후, 용매를 감압 하에서 제거하였다. 컬럼 크로마토그래피(실리카겔, 디클로로메탄)로 정제하여 상응하는 브롬화 생성물을 제공하였다.

생성물	반응물 1	수율/%	분석
C4		C3 82	¹ H-NMR (CDCl ₃): 7.31-7.28 ppm (m, 2H), 6.83 (d, 1H), 6.64 (d, 1H), 6.31 (d, 1H), 4.34 (t, 2H), 1.73 (sext, 2H), 0.92 (t, 3H).
C6		C5 78	¹ H-NMR (CDCl ₃): 7.75 ppm (s, 1H), 7.68 (d, 1H), 7.16 (d, 1H), 6.61 (d, 1H), 6.31 (d, 1H), 3.81 (s, 3H).
C10		C9 37	¹ H-NMR (아세톤-D ₆): 7.84 ppm (s, 1H), 7.68-7.70 (m, 3H), 6.46 (m, 2H), 7.23 (d, 1H), 7.04 (d, 1H), 6.60 (d, 1H), 5.27 (d, 1H).
C2		C1 93	¹ H-NMR (CDCl ₃): 7.30 ppm (s, 1H), 7.26-7.25 (m, 1H), 6.79 (d, 1H), 6.68 (d, 1H), 6.32 (d, 1H), 3.94 (s, 3H).
C8		C7 50	¹ H-NMR (아세톤-D ₆): 7.91 ppm (s, 1H), 7.56 (d, 1H), 7.05 (d, 1H), 6.98 (d, 1H), 6.41 (d, 1H), 4.49 (q, 2H), 1.33 (t, 3H).
C25		C2 4 94	¹ H-NMR (CDCl ₃) ppm: 7.93 (s, 1H), 7.57 (d, 1H), 7.08 (d, 1H), 6.99 (d, 1H), 6.44 (d, 1H), 4.59 (t, 2H), 2.35 (m, 2H), 1.99 (m, 2H).

[0306]

생성물	반응물 1	수율/%	분석
C27		C2 6 95	¹ H-NMR (아세톤-D ₆) ppm: 7.28 (s, 1H), 7.17 (m, 4H), 6.96 (d, 2H), 6.74 (d, 1H), 6.49 (d, 1H), 6.32 (d, 1H), 4.64 (t, 2H), 2.97 (m, 2H).
C37		C3 6 80	¹ H-NMR (아세톤-D ₆): 7.86 ppm (s, 1H), 7.75-7.81 (m, 1H), 7.63 (m, 1H), 7.53 (m, 2H), 7.28 (d, 1H), 7.08 (d, 1H), 6.67 (d, 1H), 5.47 (d, 1H).
C23		C2 2 79	¹ H-NMR (DMSO-D ₆): 8.09 ppm (s, 1H), 7.45 (d, 2H), 7.34 (d, 2H), 7.25 (d, 1H), 6.89 (d, 1H), 6.66 (d, 1H), 5.20 (d, 1H), 2.45 (s, 3H).
C39		C3 8 74	¹ H-NMR (DMSO-D ₆): 7.99 ppm (s, 1H), 7.44 (d, 1H), 7.31 (m, 2H), 7.24 (m, 1H), 6.98 (m, 3H), 6.84 (d, 1H), 6.55 (d, 1H), 5.62 (s, 2H).

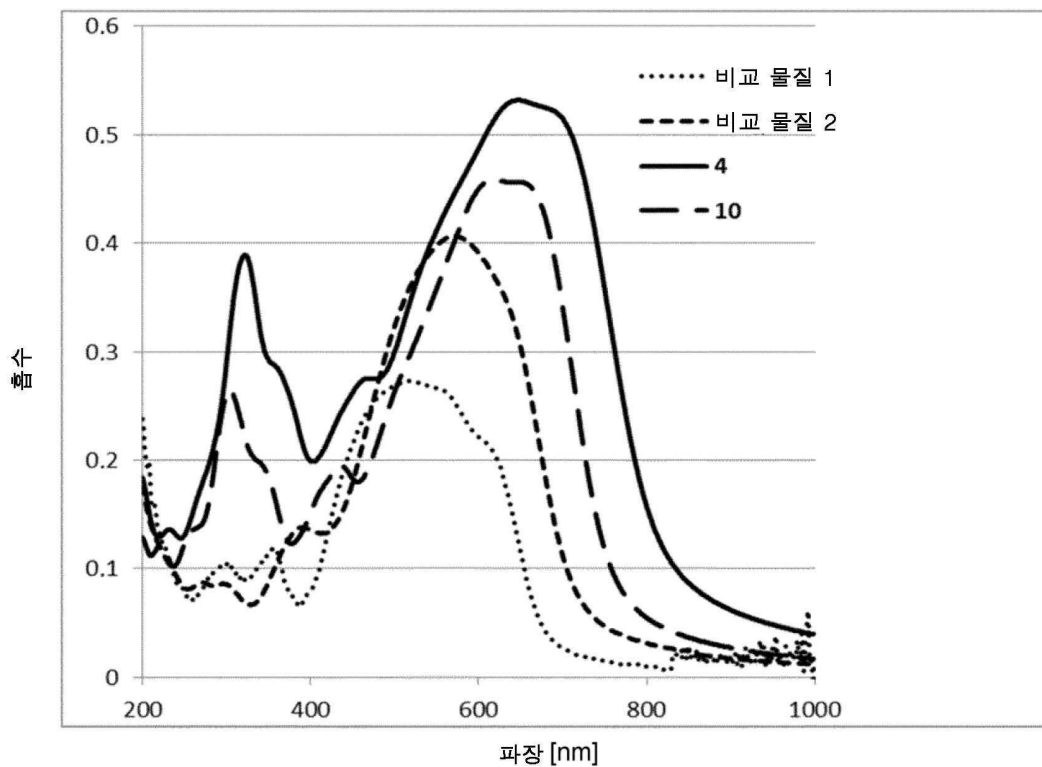
[0307]

[0308]

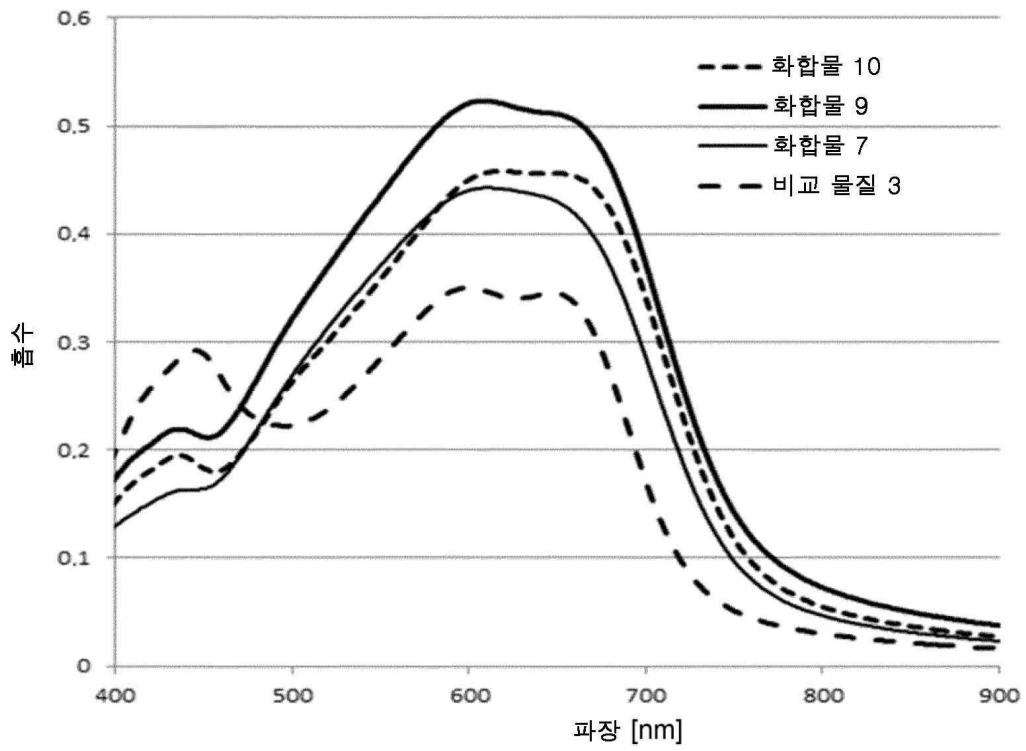
본 발명은 작업 예를 참조한 설명에 의해 국한되지 않는다. 대신, 본 발명은 특히 특징 또는 조합 자체가 청구항 또는 작업 예에 명백히 주어지지 않더라도, 청구항에 있는 특징의 모든 조합을 포함하는, 모든 신규 특징 및 또한 특징의 모든 조합을 포함한다.

도면

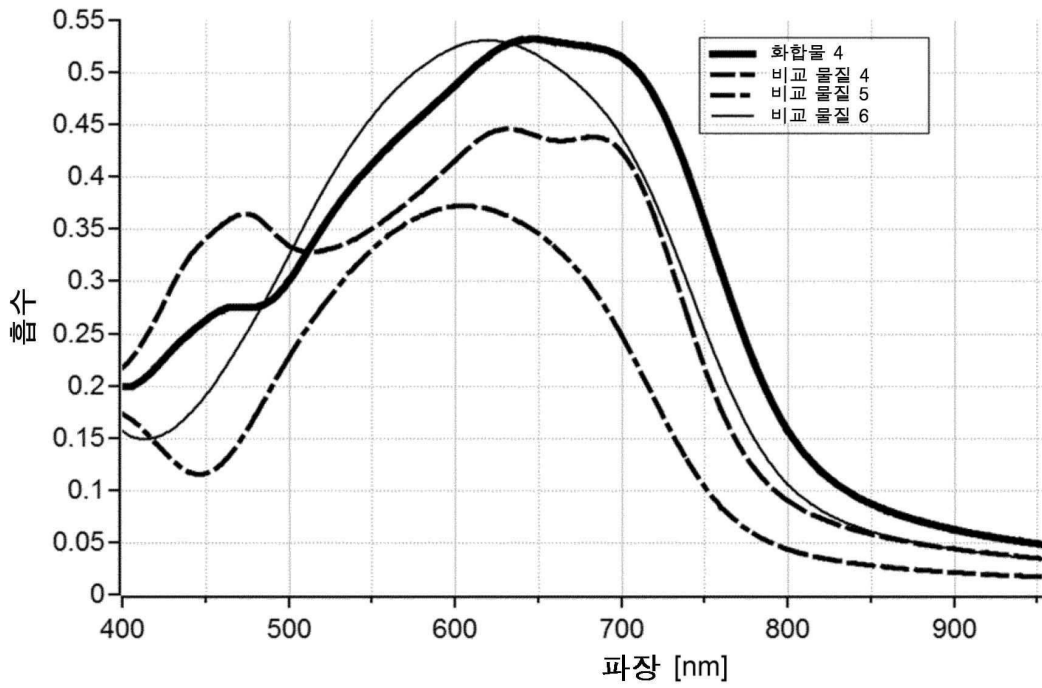
도면1



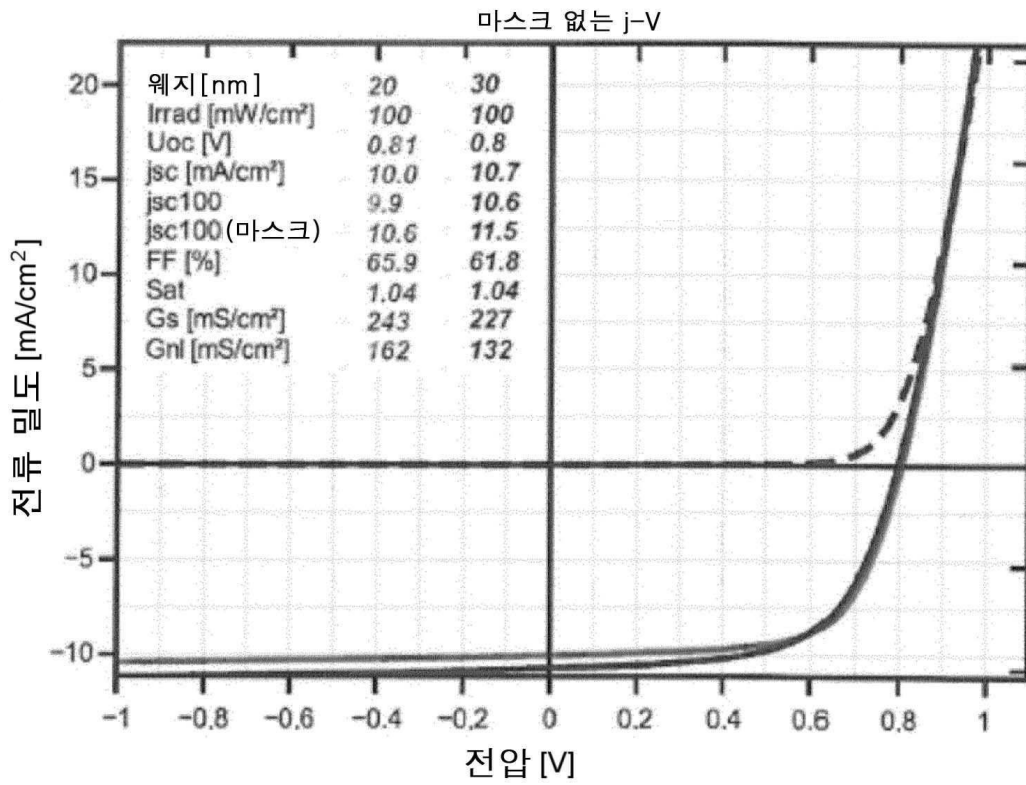
도면2



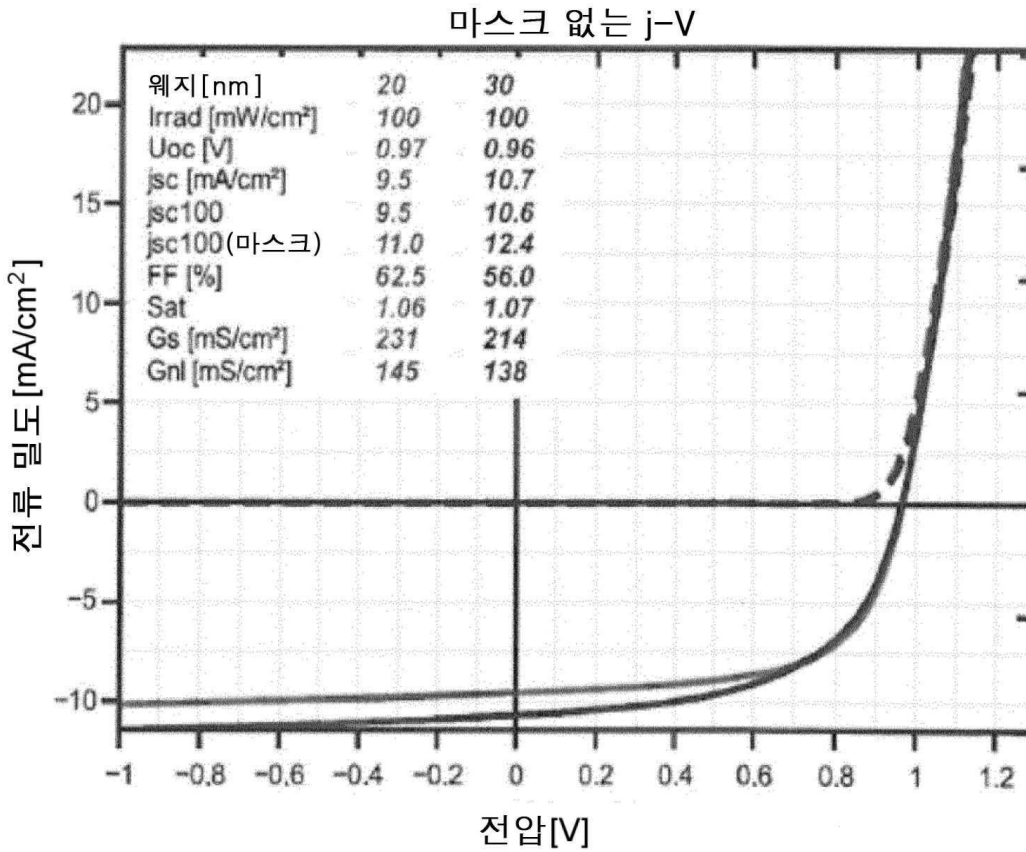
도면3



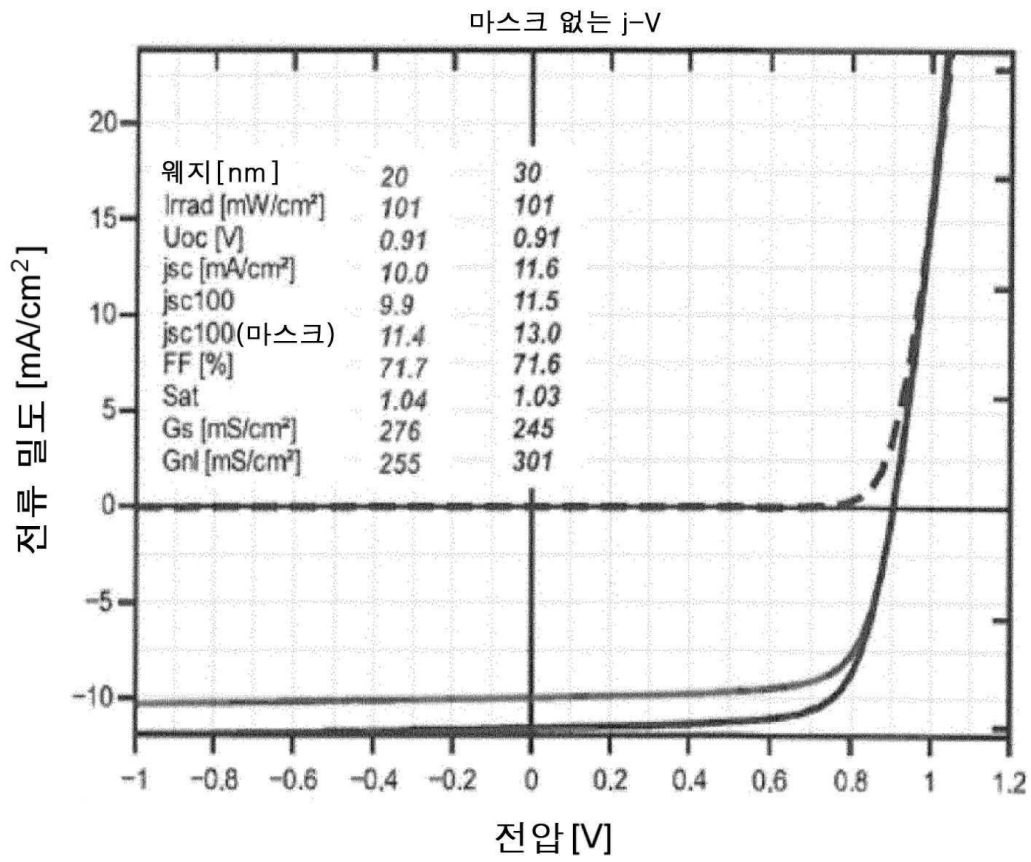
도면4



도면5



도면6



도면7



도면8

