



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년05월28일

(11) 등록번호 10-2257780

(24) 등록일자 2021년05월24일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 13/62 (2006.01) **C07C 43/215** (2006.01)
C07D 333/08 (2006.01) **H01L 51/00** (2006.01)
H01L 51/42 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C07C 13/62 (2013.01)
C07C 43/215 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7009352
- (22) 출원일자(국제) 2014년08월12일
 심사청구일자 2019년08월12일
- (85) 번역문제출일자 2016년04월08일
- (65) 공개번호 10-2016-0054576
- (43) 공개일자 2016년05월16일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/002210
- (87) 국제공개번호 WO 2015/036075
 국제공개일자 2015년03월19일
- (30) 우선권주장
 61/876,427 2013년09월11일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 Y. Vida et al, Electropolymerizable Terthiophene S,S-Dioxide-Fullerene Diels-Alder Adduct for Donor/Acceptor Double-Cable Polymers, Macromol. Rapid Commun., 2007, 28(12), pp. 1345-1349
 EP02392555 A2
 Wen Yuan Qian et al, Towards Sixfold Functionalization of Buckminsterfullerene(C60) at Fully Addressable Octahedral Sites, Angew. Chem. Int. Ed., 1999, 38(16), pp. 2356-2360
- (73) 특허권자
 라이너지 테크 인코포레이션
 대만 30075 신추 신추 사이언스 파크 파크 애비뉴 2 넘버 60 2층
 나노-씨, 인크.
 미국 02090 메사추세츠주 웨스트우드 사우쓰웨스트 파크 33
- (72) 발명자
 블루인 니콜라스
 영국 사우샘프턴 에스오19 7엔비 루비 로드 41
 버니 스티븐
 영국 사우샘프턴 에스오14 3에이치에스 앤디즈 클로스 75
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 양영준, 김영

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 박지한

(54) 발명의 명칭 사이클로헥사디엔 풀러렌 유도체

(57) 요약

본 발명은, 신규의 풀러렌 유도체, 이의 제조 방법 및 이에 사용되는 임의의 유리체(educt) 또는 중간체; 이들을 함유하는 혼합물 및 제형; 이들 풀러렌 유도체, 혼합물 및 제형의 유기 전자(OE) 장치, 특히 유기 광전변환(OPV) 장치 및 유기 광검출기(OPD)의 유기 반도체로서 또는 이들의 제조를 위한 용도; 및 이들 풀러렌 유도체, 혼합물 또는 제형을 포함하거나 또는 이들로부터 제조되는 OE, OPV 및 OPD 장치에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C07D 333/08 (2013.01)

H01L 51/0036 (2013.01)

H01L 51/0047 (2013.01)

H01L 51/0094 (2013.01)

H01L 51/4253 (2013.01)

C07C 2604/00 (2017.05)

Y02E 10/549 (2020.08)

(72) 발명자

잭슨 에드워드 에이

미국 매사추세츠주 01432 에어 윌리엄스 스트리트
23

릭터 헤닝

미국 매사추세츠주 02460 뉴턴 로웰 애비뉴 500

허 평

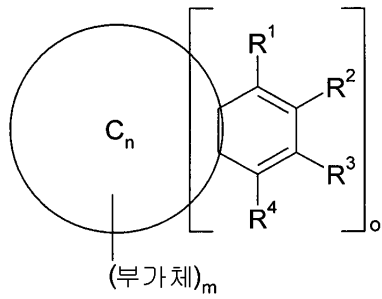
미국 일리노이주 60615 시카고 이 하이드 파크 블
러바드 1369 아파트 #1001

명세서

청구범위

청구항 1

하기 화학식 I의 화합물:

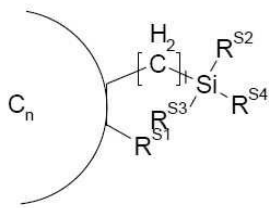


상기 식에서,

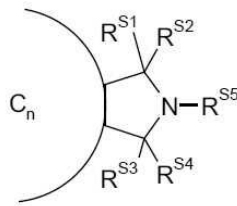
C_n 은, 임의적으로 하나 이상의 원자가 안에 갇힌(trapped), n 개의 탄소 원자로 구성된 풀러렌이고,

부가체(adduct)는 임의의 연결에 의해 상기 풀러렌 C_n 에 부가된 2차 부가체 또는 2차 부가체들의 조합이고,

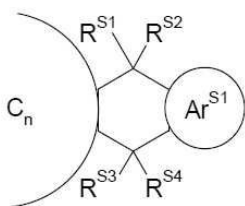
여기서 2차 부가체는 하기 화학식들로부터 선택되고,



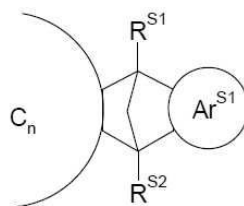
S-1



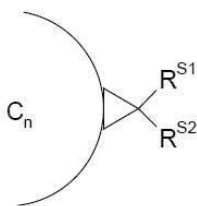
S-2



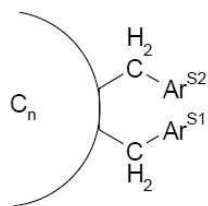
S-3



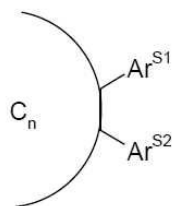
S-4



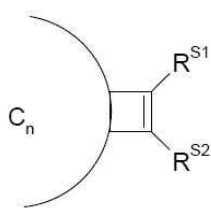
S-5



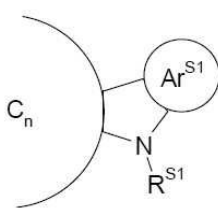
S-6



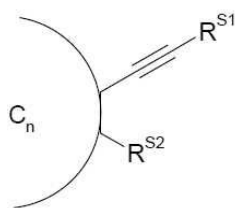
S-7



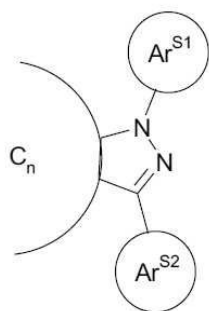
S-8



S-9



S-10



S-11

여기서

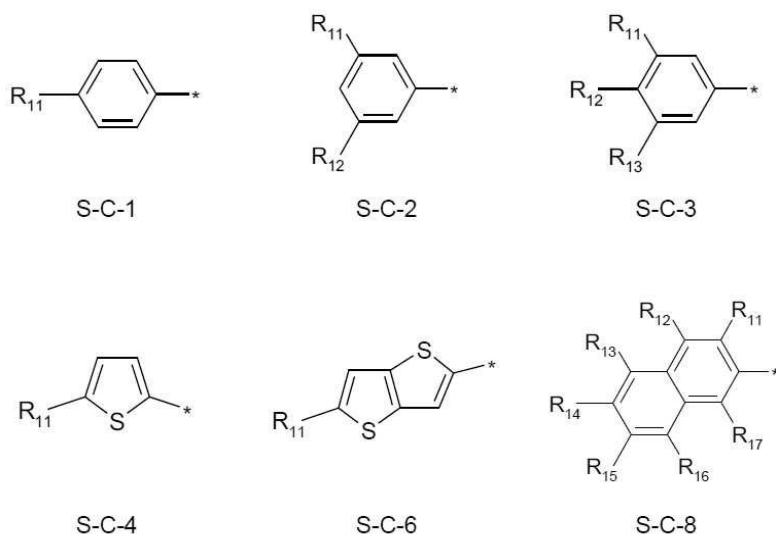
R^{S1} , R^{S2} , R^{S3} , R^{S4} 및 R^{S5} 는, 서로 독립적으로, H, 할로젠 또는 CN을 나타내거나, 또는 R^5 또는 R^6 의 의미 중 하나를 갖고,

Ar^{S1} 및 Ar^{S2} 는, 서로 독립적으로, 단환형 또는 다환형이고, 하나 이상의 동일하거나 상이한 치환체 R^S 로 치환되는 5 내지 20개의 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, 이때 R^S 는 할로젠, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 잔기이고, 여기서 하나 이상의 CH_2 기는 임의적으로 $-O-$, $-S-$, $-C(O)-$, $-C(S)-$, $-C(O)-O-$, $-O-C(O)-$, $-S(O)_2-$, $-NR^0-$, $-SiR^{0,00}-$ 또는 $-CF_2-$ 로 대체되고,

m은 0 또는 1 이상의 정수이고,

o는 1 이상의 정수이고,

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 서로 독립적으로, H, 할로젠, CN, 또는 하기 화학식들로부터 선택되는 기이고,



여기서 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 은 서로 독립적으로 H, 할로젠 또는 CN을 나타내거나 또는 R^6 의 의미 중 하나를 갖고, 이때 각각의 상기 화학식에서, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , 및 R^{17} 중 적어도 하나는 H와 상이하고,

R^5 는 포화 또는 불포화, 비-방향족 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 기, 또는 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기를 나타내고, 이때 각각의 상기 기들은 3 내지 20개의 고리 원자를 갖고, 단환형 또는 다환형이고, 임의적으로 융합된 고리를 함유하고, 임의적으로 하나 이상의 할로젠 원자 또는 CN 기에 의해 치환되거나 또는 하나 이상의 동일하거나 상이한 기 R^6 에 의해 치환되고,

R^6 은 4 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형의 알킬 기이고, 이때 하나 이상의 CH_2 기는 임의적으로 $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-$, $-C(=S)-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-NR^0-$, $-C(=O)-NR^0-$, $-NR^0-C(=O)-$, $-SiR^{00}R^{00}-$, 또는 $-CF_2-$ 로 대체되고, 하나 이상의 H 원자는 임의적으로 F, Cl, Br, I 또는 CN으로 대체되고,

Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN을 나타내고,

R^0 및 R^{00} 은 서로 독립적으로 H 또는 임의적으로 치환되는 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 카빌 또는 하이드로 카빌 기를 나타내며, 이때

R^1 , R^2 , R^3 , R^4 중 적어도 하나는 화학식 S-C-1, S-C-2, S-C-3, S-C-4, S-C-6, 및 S-C-8으로부터 선택된 기를 나타낸다.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

n 이 60, 70, 76, 78, 82, 84, 90, 94 또는 96인, 화합물.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

n 이 60 또는 70인, 화합물.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

C_n 이 탄소-계 풀러렌 또는 내면체성(endohedral) 풀러렌인, 화합물.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

C_n 이 $(C_{60-1h})[5,6]$ 풀러렌, $(C_{70-15h})[5,6]$ 풀러렌, $(C_{76-12*})[5,6]$ 풀러렌, $(C_{84-12*})[5,6]$ 풀러렌, $(C_{84-12d})[5,6]$ 풀러렌, $La@C_{60}$, $La@C_{82}$, $Y@C_{82}$, $Sc_3N@C_{80}$, $Y_3N@C_{80}$, $Sc_3C_2@C_{80}$ 또는 전술된 풀러렌 중 2개 이상의 혼합물로부터 선택되는, 화합물.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서,

R^6 은, 각각의 경우에 동일하거나 상이하게, 5 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 플루오로알킬, 알콕시 및 티오알킬로부터 선택되는, 화합물.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

R^0 및 R^{00} 는 H 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내는, 화합물.

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항에 있어서,

상기 풀러렌 C_n 은 [6,6] 및/또는 [5,6] 결합에서 치환되는, 화합물.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

m 이 0을 초과하는, 화합물.

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

2개 이상의 풀러렌 유도체를 포함하되, 이들 중 하나 이상은 제 1 항 내지 제 5 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 11 항, 및 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 화합물인, 혼합물.

청구항 16

제 1 항 내지 제 5 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 11 항, 및 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물을 전자 수용체 또는 n-형 반도체 컴포넌트로서 포함하고, 전자 공여체 또는 p-형 특성을 갖는 하나 이상의 반도체성 화합물을 추가로 포함하는, 혼합물.

청구항 17

제 1 항 내지 제 5 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 11 항, 및 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물, 및 공액결합된 유기 중합체로부터 선택된 하나 이상의 p-형 유기 반도체 화합물을 포함하는 혼합물.

청구항 18

제 1 항 내지 제 5 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 11 항, 및 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 하나 이상의 화합물, 및 반도체성, 전하 수송, 정공 수송, 전자 수송, 정공 차단, 전자 차단, 전기 전도성, 광전도성 및 발광 특성 중 하나 이상을 갖는 화합물로부터 선택되는 하나 이상의 화합물을 포함하는 혼합물.

청구항 19

삭제

청구항 20

제 1 항 내지 제 5 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 11 항, 및 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는, 반도체성, 전하 수송, 전기 전도성, 광전도성, 열전 또는 발광 조성물.

청구항 21

제 1 항 내지 제 5 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 11 항, 및 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하고, 추가로 하나 이상의 유기 용매를 포함하는 제형(formulation).

청구항 22

제 21 항의 제형을 사용하여 제조된, 광학, 전기광학, 전자, 전기발광, 광발광 또는 열전 장치.

청구항 23

삭제

청구항 24

제 1 항 내지 제 5 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 11 항, 및 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는, 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 발광 트랜지스터(OLET), 유기 광전변환 장치(OPV), 유기 광검출기(OPD), 유기 태양 전지, 열전 장치, 레이저 다이오드, 쇼트키(Schottky) 다이오드, 광전도체 및 광검출기로부터 선택되는, 광학, 전기광학, 전자, 전기발광, 광발광 또는 열전 장치.

청구항 25

제 1 항 내지 제 5 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 11 항, 및 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는, 전하 주입층, 전하 수송 층, 중간층, 평탄화층, 대전방지 필름, 중합체 전해질 막(PEM), 전도성 기판 및 전도성 패턴으로부터 선택되는 컴포넌트.

청구항 26

제 1 항 내지 제 5 항, 제 8 항, 제 9 항, 제 11 항, 및 제 12 항 중 어느 한 항에 따른 화합물을 포함하는, 집적 회로(IC), 무선 주파수 식별(RFID) 태그 또는 보안 마킹 또는 이를 포함하는 보안 장치, 평판 디스플레이 또는 이의 백라이트, 전자사진 장치, 전자사진 기록 장치, 유기 기억 장치, 센서 장치, 바이오센서 및 바이오칩을 포함하는 상기 장치-또는 컴포넌트-포함 어셈블리로부터 선택되는 어셈블리.

청구항 27

제 24 항에 있어서,

벌크 헤테로접합(BHJ) OPV 장치 또는 역(inverted) BHJ OPV 장치인 장치.

청구항 28

제 17 항의 혼합물을 포함하거나 이로부터 형성된 벌크 헤테로접합(bulk heterojunction).

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은, 신규의 풀러렌 유도체, 이의 제조 방법 및 이에 사용되는 임의의 유리체(educt) 또는 중간체; 이들을 함유하는 혼합물 및 제형; 이들 풀러렌 유도체, 혼합물 및 제형의 유기 전자(OE) 장치, 특히 유기 광전변환(OPV) 장치 및 유기 광검출기(OPD)의 유기 반도체로서 또는 이들의 제조를 위한 용도; 및 이들 풀러렌 유도체, 혼합물 또는 제형을 포함하거나 또는 이들로부터 제조되는 OE, OPV 및 OPD 장치에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근, 보다 휘발성이고 저비용인 전자 장치를 제조하기 위해 유기 반도체(OSC) 물질에 대한 개발이 있어왔다. 이러한 물질은 예를 들면 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 광검출기(OPD), 유기 광전변환(OPV) 셀, 센서, 메모리 장치 및 논리 회로 등을 비롯한 광범위한 소자 또는 장치에 사용되고 있다. 유기 반도체성 물질은 전형적으로 박층 형태 예를 들면 50 내지 300 nm의 두께로 전자 장치에 존재한다.
- [0003] OPV 또는 OPD 장치 내의 광감성 층은 전형적으로 p-형 반도체(예컨대 중합체, 올리고머 또는 한정된 분자 단위), 및 n-형 반도체(예컨대 풀러렌 유도체, 그래핀, 금속 옥사이드 또는 양자 점)와 같은 2개 이상의 물질로 이루어진다. 최근, 많은 p-형 반도체, 주로 중합체는 OPV 장치의 성능을 향상시키기 위해 제조되고 있다. 대조적으로, n-형 반도체의 개발은 단지 몇몇 선택된 후보로만 한정되었다.
- [0004] PCBM-C₆₀ 풀러렌에 대한 유망한 대안으로서의 신규의 n-형 반도체는 제한되어 있다. 도 1은 몇몇 공지된 풀러렌 유도체 예를 들어 WO 2008/018931 및 WO 2010/087655에 기재된 풀러렌 1 및 그 각각의 다수의 부가물, US 8,217,260에 기재된 풀러렌 2 및 그 각각의 다수의 부가물, JP 2012-094829에 기재된 풀러렌 3, WO 2009/008323 및 JP 2011-98906에 기재된 풀러렌 4, 및 JP 2011-181719에 기재된 풀러렌 5 및 그 각각의 다수의 부가물을 나타낸다. 그러나, 이들 풀러렌 유도체의 물리적 특성 예를 들어 용해도, 광 안정성, 열적 안정성 등은 이들의 상업적 적용례에서의 용도를 제한한다.
- [0005] 따라서, 특히 대량 생산에 적합한 방법으로 합성하기 쉽고, 우수한 구조적인 조직 및 필름-형성 특성을 보이고, 우수한 전자적 특성, 특히 높은 전하 캐리어 이동도, 우수한 가공성, 특히 유기 용매에서의 높은 용해도, 및 높은 광 및 열적 안정성을 나타내는 풀러렌 유도체에 대한 필요가 여전히 존재한다.
- [0006] 본 발명의 목적은 하나 이상의 상기 언급된 유리한 특성을 제공하는 풀러렌 유도체를 제공하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 당업계 숙련자에게 이용가능한 n-형 OSC의 풀(pool)을 확장하는 것이다. 본 발명의 또 다른 목적은 하기 상세한 설명으로부터 당업계 숙련자에게 즉시 명백하다.
- [0007] 본 발명의 발명자들은 상기 목표 중 하나 이상이 본원에 개시되고 이후 청구된 사이클로헥사디엔 풀러렌 유도체를 제공함으로써 달성될 수 있음을 발견하였다.
- [0008] 놀랍게도 상기 사이클로헥사디엔 풀러렌이 종래 기술에 개시된 풀러렌에 비해 특히 OPV/OPD 제품에 사용하기 위한 상기 기술된 개선된 특징 중 하나 이상을 나타냄을 확인하였다.
- [0009] 치환된 사이클로헥사디엔 풀러렌이 의학적 용도로 제안되었다(예컨대 문헌[S.Durdagi et al., *Bioorg. Med. Chem.* **2008**, *16*, 9957-9974] 및 [Periya et al., *Tetrahedron Letters* **2004**, *45*, 8311-8313] 참조).
- [0010] 치환된 사이클로헥사디엔 풀러렌은 또한 기초 연구용으로 사용되었다(예컨대 문헌[Liou et al., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1603-1604], [An et al., *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 6353-6361], [Cossu et al., *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 153-158], [Hsiao et al., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12232-12236], [Qian et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8333-8334], [Inoue et al., *Synlett* **2000**, 1178-1180], [Iwamatsu et al., *Org.*

Lett. **2002**, 4, 1217-1220], 및 [Vida et al., *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1345-1349] 참조).

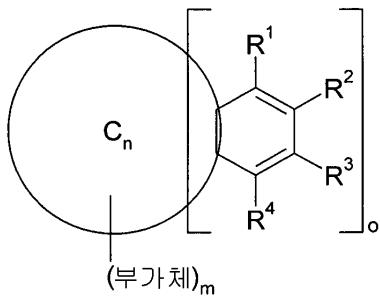
[0011] KR 1128833 B1은 무기 반도체 내에 풀러렌 유도체 및 염료를 함유하는 유기/무기 하이브리드 태양 전지를 개시하고 있으며, 여기서 예를 들어 하나의 일-치환된 사이클로헥사디엔 풀러렌을 포함하는 풀러렌 유도체는 카복실산기, 무수물기, 인산기, 실록산기 및 설폰산기 중 하나 이상을 함유하는 것을 특징으로 한다. 그러나, 이들은 OPV 장치 구성에서 전하 트랩의 역할을 하고, OPV 장치의 성능과 수명에 유해한 산성 양성자(H^+)를 유리시킬 수 있다는 것이 단점이다.

[0012] 현재까지 본원에 이후에 개시되고 청구될 일-치환된 또는 다중-치환된 사이클로헥사디엔 풀러렌은 OPV 또는 OPV 장치의 광활성 층에서의 PCBM 유형의 풀러렌을 대체하거나, 또는 OFET 또는 OLED 장치에서의 p-형 또는 n-형 반도체로서 사용하기 위한 잠재적 후보로서 제안된 바 없었다.

[0013] 예를 들어, 문헌[Vida et al., *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1345-1349]에 개시된 바와 같은 비치환된 티오펜 고리에 의해 작용화된 사이클로헥사디엔 풀러렌에 대해 보고된 데이터는 OPV/OPD 용도와 관련된 정보 예를 들어 전자 이동도, 에너지 준위(특히 LUMO 준위) 및 고체 형태 등에 대한 정보를 보고하고 있지 않기 때문에 이들 풀러렌 유도체가 OPV/OPD 제품에 흥미로운 후보일 수 있다는 점에 대해서는 암시하고 있지 않다.

발명의 내용

[0014] 본 발명은 하기 화학식 I의 화합물(이의 이성질체 포함)에 관한 것이다:



[0015]

[0016]

상기 식에서,

[0017]

C_n 은, 임의적으로 하나 이상의 원자가 안에 갇힌(trapped), n개의 탄소 원자로 구성된 풀러렌을 나타내고,

[0018]

부가체(adduct)는 임의의 연결에 의해 상기 풀러렌 C_n 에 부가된 2차 부가체 또는 2차 부가체들의 조합이고,

[0019]

m은 0, 1 이상의 정수, 또는 0 초과와 비정수(non-integer)이고,

[0020]

o는 1 이상의 정수이고,

[0021]

R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 서로 독립적으로, H, 할로젠, CN, R^5 또는 R^6 이고,

[0022]

R^5 는 포화 또는 불포화, 비-방향족 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 기, 또는 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시 기를 나타내고, 이때 각각의 상기 기들은 3 내지 20개의 고리 원자를 갖고, 단환형 또는 다환형이고, 임의적으로 융합된 고리를 함유하고, 임의적으로 하나 이상의 할로젠 원자 또는 CN 기에 의해 치환되거나 또는 하나 이상의 동일하거나 상이한 기 R^6 에 의해 치환되고,

[0023]

R^6 은 직쇄, 분지형 또는 환형의 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 알킬 기를 나타내고, 이때 하나 이상의 CH_2 기는 임의적으로, 0 및/또는 S 원자가 서로 직접적으로 연결되지 않는 방식으로 $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-$, $-C(=S)-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-NR^0-$, $-C(=O)-NR^0-$, $-NR^0-C(=O)-$, $-SiR^0R^{00}-$, $-CF_2-$, $-CHR^0=CR^{00}-$, $-CY^1=CY^2-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 대체되고, 하나 이상의 H 원자는 임의적으로 F, Cl, Br, I 또는 CN으로 대체되고,

[0024]

Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN을 나타내고,

[0025]

R^0 및 R^{00} 은 서로 독립적으로 H 또는 임의적으로 치환되는 1 내지 40개의 탄소 원자를 갖는 카빌 또는 하이드로

카빌 기를 나타내며, 이때

- [0026] R^1 , R^2 , R^3 , R^4 중 적어도 하나는, 3개 이상의 탄소 원자를 갖고/갖거나 하나 이상의 CH_2 기가 $-O-$, $-S-$, $-C(=O)-$, $-C(=S)-$, $-C(=O)-O-$, $-O-C(=O)-$, $-NR^0-$, $-SiR^0R^{00}-$, $-CF_2-$, $-CHR^0=CR^{00}-$, $-CY^1=CY^2-$ 또는 $-C\equiv C-$ 로 대체되는 상기 정의된 바와 같은 하나 이상의 알킬 기 R^6 으로 치환되는 R^5 를 나타낸다.
- [0027] 본 발명은 또한 전자 수용체 또는 n-형 반도체로서의 화학식 I의 화합물의 용도에 관한 것이다.
- [0028] 본 발명은 또한 반도체성 물질, 유기 전자 장치 또는 유기 전자 장치의 컴포넌트에서 전자 수용체 또는 n-형 컴포넌트로서의 화학식 I의 화합물의 용도에 관한 것이다.
- [0029] 본 발명은 또한 2개 이상의 풀러렌 유도체를 포함하되, 이들 중 하나 이상이 화학식 I의 화합물인 혼합물에 관한 것이다.
- [0030] 본 발명은 또한 바람직하게는 전자 수용체 또는 n-형 컴포넌트로서의 하나 이상의 화학식 I의 화합물을 포함하고, 추가로 바람직하게는 전자 공여체 또는 p-형 특성을 갖는 하나 이상의 반도체성 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이다.
- [0031] 본 발명은 또한 하나 이상의 화학식 I의 화합물 및 바람직하게는 공액결합된 유기 중합체로부터 선택된 하나 이상의 p-형 유기 반도체 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이다.
- [0032] 본 발명은 또한 하나 이상의 화학식 I의 화합물, 및 반도체성, 전하 수송, 정공 수송, 전자 수송, 정공 차단, 전자 차단, 전기 전도성, 광전도성 및 발광 특성 중 하나 이상을 갖는 화합물로부터 선택된 하나 이상의 화합물을 포함하는 혼합물에 관한 것이다.
- [0033] 본 발명은 또한 화학식 I의 화합물 또는 이를 포함하는 혼합물의, 반도체성, 전하 수송, 전기 전도성, 광전도성, 열전 또는 발광 물질로서의, 또는 광학, 전기광학, 전자, 전기발광, 광발광 또는 열전 장치에서의, 또는 이러한 장치의 컴포넌트 또는 상기 장치 또는 컴포넌트를 포함하는 어셈블리에서의 용도에 관한 것이다.
- [0034] 본 발명은 또한 화학식 I의 화합물 또는 상기 및 하기에 기술된 이를 포함하는 혼합물을 포함하는, 반도체성, 전하 수송, 전기 전도성, 광전도성, 열전 또는 발광 물질에 관한 것이다.
- [0035] 본 발명은 또한 하나 이상의 화학식 I의 화합물 또는 상기 및 하기에 기술된 이를 포함하는 혼합물 또는 물질을 포함하고, 추가로 바람직하게는 유기 용매로부터 선택된 하나 이상의 용매를 포함하는 제형에 관한 것이다.
- [0036] 본 발명은 또한 상기 및 하기에 기술된 제형을 사용하여 제조된, 광학, 전기광학, 전자, 전기발광, 광발광 또는 열전 장치, 또는 이의 컴포넌트, 또는 이를 포함하는 어셈블리에 관한 것이다.
- [0037] 본 발명은 또한 화학식 I의 화합물 또는 상기 및 하기에 기술된 이를 포함하는 혼합물 또는 물질을 포함하는, 광학, 전기광학, 전자, 전기발광, 광발광 또는 열전 장치, 또는 이의 컴포넌트, 또는 이를 포함하는 어셈블리에 관한 것이다.
- [0038] 광학, 전기광학, 전자, 전기발광, 광발광 및 열전 장치는 비-제한적으로 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 유기 박막 트랜지스터(OTFT), 유기 발광 다이오드(OLED), 유기 발광 트랜지스터(OLET), 유기 광전변환 장치(OPV), 유기 광검출기(OPD), 유기 태양전지, 레이저 다이오드, 쇼트키(Schottky) 다이오드, 광전도체, 광검출기 및 열전 장치를 포함한다.
- [0039] 상기 장치의 컴포넌트는 비-제한적으로 전하 주입층, 전하 수송 층, 중간층, 평탄화층, 대전방지 필름, 중합체 전해질 막(PEM), 전도성 기관 및 전도성 패턴을 포함한다.
- [0040] 이러한 장치 또는 컴포넌트를 포함하는 어셈블리는 비-제한적으로 집적 회로(IC), 이를 함유한 무선 주파수 식별(RFID) 태그 또는 보안 마킹 또는 보안 장치, 평면 패널 디스플레이 또는 이의 백라이트, 전자사진 장치, 전자사진 기록 장치, 유기 기억 장치, 센서 장치, 바이오센서 및 바이오칩을 포함한다.
- [0041] 또한, 본 발명의 화합물, 혼합물 또는 물질은 배터리의 전극 물질로서 그리고 DNA 서열을 검출하고 식별하기 위한 컴포넌트 또는 장치에 사용될 수 있다.
- [0042] 본 발명은 또한 하나 이상의 화학식 I의 화합물 및 공액결합된 유기 중합체로부터 선택된 하나 이상의 p-형 유기 반도체 화합물을 포함하는 혼합물을 포함하거나 이로부터 형성된, 벌크 헤테로접합에 관한 것이다. 또한 본

발명은 벌크 헤테로접합(BHJ) OPV 장치, 또는 이러한 벌크 헤테로접합을 포함하는 역(inverted) BHJ OPV 장치에 관한 것이다.

- [0043] 용어 및 정의
- [0044] 본원에서 사용된 용어 "폴러렌"은, 6원 고리 및 5원 고리를 포함하는(보통, 임의적으로 내부에 포집된 하나 이상의 원자를 가진, 12개의 5-원 고리 및 나머지 6-원 고리를 가짐) 표면을 갖는 케이지 형(cage-like)의 융합된 -고리를 형성하는, 짝수의 탄소 원자로 이루어진 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 폴러렌의 표면은 또한 B 또는 N과 같은 헤테로원자를 포함할 수 있다.
- [0045] 본원에서 사용된 용어 "내면체성(endohedral) 폴러렌"은, 내부에 포집된 하나 이상의 원자를 갖는 폴러렌을 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0046] 본원에서 사용된 용어 "메탈로폴러렌"은, 내부에 포집된 원자가 금속 원자로부터 선택되는 내면체성 폴러렌을 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0047] 본원에서 사용된 용어 "탄소-계 폴러렌"은, 표면이 탄소 원자로만 이루어지고 내부에 포집된 임의의 원자가 없는 폴러렌을 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0048] 본원에 사용된 용어 "중합체"는 상대적으로 높은 분자 질량의 분자를 의미하는 것으로 이해될 것이며, 이의 구조는 실제로 또는 개념적으로, 상대적으로 낮은 분자 질량의 분자로부터 유도된 다수의 반복 단위를 본질적으로 포함한다(문헌[Pure Appl. Chem., 1996, 68, 2291]). 용어 "올리고머"는 중간 분자 질량을 갖는 분자를 의미하는 것으로 이해될 것이며, 이의 구조는 실제로 또는 개념적으로 낮은 상대적 분자 질량의 분자로부터 유도된 약간의 복수 단위를 본질적으로 포함한다(문헌[Pure Appl. Chem., 1996, 68, 2291]). 본 발명에 사용된 바람직한 의미에 있어서, 중합체는 1개 초과와 반복 단위, 즉 2개 이상의 반복 단위, 바람직하게는 5개 이상의 반복 단위를 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이며, 올리고머는 1개 초과 10개 미만, 바람직하게는 5개 미만의 반복 단위를 갖는 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0049] 또한, 본원에 사용된 용어 "중합체"는 하나 이상의 고유 유형의 반복 단위(분자의 가장 작은 구성 단위)의 골격(backbone; "주쇄(main chain)"라고도 함)을 포함하는 분자를 의미하는 것으로 이해될 것이고, 통상적으로 공지의 용어 "올리고머", "공중합체", "단독중합체" 등을 포함한다. 또한, 용어 "중합체"는 중합체 자체 이외에, 이러한 중합체의 합성에 관여하는 개시제, 촉매 및 다른 원소로부터의 잔기를 의미하는 것으로 이해될 것이고, 이러한 잔기는 중합체에 공유적으로 혼입되지 않는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 또한, 이러한 잔기 및 다른 원소들은, 일반적으로 중합후 정제 공정 중에 제거되는 동안, 전형적으로 중합체와 혼합되거나 함께 섞여서 용기 사이에서 또는 용매 또는 분산 매질 사이에서 이동할 때 일반적으로 중합체와 함께 잔류하게 된다.
- [0050] 본원에 사용된 중합체 또는 반복 단위를 나타내는 화학식에서, 별표("*")는 인접한 단위 또는 중합체 골격의 말단기에 대한 화학적 연결을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 예컨대 벤젠 또는 티오펜 고리와 같은 고리에서, 별표("*")는 인접한 고리에 융합된 탄소 원자를 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0051] 본원에 사용된 용어 "반복 단위" 및 "단량체 단위"는 상호교환적으로 사용되고, 이의 반복이 통상의 거대분자, 통상의 올리고머 분자, 통상의 블록 또는 통상의 쇄를 구성하는 가장 작은 구성 단위인 구성 반복 단위(CRU)를 의미하는 것으로 이해될 것이다(문헌[Pure Appl. Chem., 1996, 68, 2291]). 또한, 본원에 사용된 용어 "단위"는 그 자체가 반복 단위일 수 있거나 다른 단위와 함께 구성 반복 단위를 형성할 수 있는 구조적 단위를 의미하는 것으로 이해될 것이다.
- [0052] 본원에 사용된 "말단기"는 중합체 골격을 종결시키는 기를 의미하는 것으로 이해될 것이다. 표현 "골격의 말단 위치에서"는 일 측에서는 상기 말단기에 연결되고, 타 측에서는 또 다른 반복 단위에 연결되는 2가 단위 또는 반복 단위를 의미하는 것으로 이해될 것이다. 이러한 말단기는 말단캡(endcap) 기, 또는 중합 반응에 참여하지 않는 중합체 골격을 형성하는 단량체에 부착된 반응성 기, 예컨대 하기에 정의된 R^5 또는 R^6 의 의미를 갖는 기를 포함한다.
- [0053] 본원에 사용된 용어 "말단캡 기"는, 중합체 골격의 말단기에 부착되거나 중합체 골격의 말단기를 대체하는 기를 의미하는 것으로 이해될 것이다. 말단캡 기는 말단캡핑 공정에 의해 중합체에 도입될 수 있다. 말단캡핑은 예를 들어 중합체 골격의 말단 기를 일작용성 화합물("말단캡퍼(endcapper)"), 예컨대 알킬- 또는 아릴할라이드, 알킬- 또는 아릴스테인, 또는 알킬- 또는 아릴 보로네이트와 반응시킴으로써 수행될 수 있다. 말단캡퍼는 예를 들어 중합 반응 후에 첨가될 수 있다. 또는, 말단캡퍼는 중합 반응 전에 또는 동안에 동일 반응계에서 반응 혼

합물에 첨가될 수 있다. 또한, 동일 반응계에서의 말단캡퍼의 첨가는 중합 반응을 종결하고, 이에 따라 형성한 중합체의 분자량을 조절하는 데 사용될 수 있다. 전형적인 말단캡 기는 예를 들어 H, 페닐 및 저급 알킬이다.

[0054] 본원에 사용된 용어 "소분자"는, 반응하여 중합체를 형성할 수 있고 단량체 형태로 사용되도록 고안된 반응성기를 전형적으로 함유하지 않는 단량체성 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이다. 이와 대조적으로, 용어 "단량체"는 달리 지시되지 않는 한, 반응하여 중합체를 형성할 수 있는 하나 이상의 반응성 작용기를 갖는 단량체성 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0055] 본원에 사용된 용어 "공여체" 또는 "공여" 및 "수용체" 또는 "수용"은 각각 전자 공여체 또는 전자 수용체를 의미하는 것으로 이해될 것이다. "전자 공여체"는 또 다른 화합물 또는 또 다른 화합물의 원자단에 전자를 공여하는 화학체(chemical entity)를 의미하는 것으로 이해될 것이다. "전자 수용체"는 또 다른 화합물 또는 또 다른 화합물의 원자단으로부터 이동된 전자를 수용하는 화학체를 의미하는 것으로 이해될 것이다. 또한, 문헌 [International Union of Pure and Applied Chemistry, Compendium of Chemical Technology, Gold Book, Version 2.3.2, 19. August 2012, pages 477 and 480]을 참조하라.

[0056] 본원에 사용된 용어 "n-형" 또는 "n-형 반도체"는 전도 전자 밀도가 이동성 정공 밀도를 초과하는 외인성 반도체를 의미하는 것으로 이해될 것이고, 용어 "p-형" 또는 "p-형 반도체"는 이동성 정공 밀도가 전도 전자 밀도를 초과하는 외인성 반도체를 의미하는 것으로 이해될 것이다(문헌[J. Thewlis, Concise Dictionary of Physics, Pergamon Press, Oxford, 1973] 참조).

[0057] 본원에 사용된 용어 "이탈기"는, 특정 반응에 참여하는 분자의 잔여 부분 또는 주요 부분으로 간주되는 것에서 원자로부터 분리되는 원자 또는 기(하전 또는 비하전될 수 있음)를 의미하는 것으로 이해될 것이다(문헌[Pure Appl. Chem., 1994, 66, 1134] 참조).

[0058] 본원에 사용된 용어 "공액"은, sp^2 -혼성화된(또는 임의적으로 또한 sp -혼성화된) 탄소 원자를 주로 함유하는 화합물을 의미하는 것으로 이해될 것이고, 이들 탄소 원자는 또한 헤테로원자로 대체될 수 있다. 가장 간단한 경우, 이는 예를 들어 교대 C-C 단일 및 이중(또는 삼중) 결합을 갖는 화합물이지만, 단위 예컨대 1,4-페닐렌을 갖는 화합물도 포함한다. 이와 관련하여, 용어 "주로"는, 공액 결합을 방해할 수 있는 자연적으로(자발적으로) 발생하는 결점을 갖거나 또는 의도적으로 포함된 결합을 갖는 화합물이 여전히 공액 화합물로 간주되는 것을 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0059] 달리 언급되지 않는 한, 본원에 사용된 분자량은, 용리액 용매, 예컨대 테트라하이드로푸란, 트라이클로로메탄(TCM, 클로로폼), 클로로벤젠 또는 1,2,4-트라이클로로벤젠 중의 폴리스티렌 표준 시료에 대하여 겔 투과 크로마토그래피(GPC)에 의해 측정되는 수 평균 분자량(M_n) 또는 중량 평균 분자량(M_w)으로서 제공된다. 달리 지시되지 않는 한, 1,2,4-트라이클로로벤젠이 용매로서 사용된다. 또한 반복 단위의 총 수도도 지칭되는 중합도(n)는, $n = M_w/M_n$ (이때 M_n 은 수 평균 분자량이고, M_w 는 단일 반복 단위의 분자량임)로 제시되는 수 평균 중합도를 의미하는 것으로 이해될 것이다(문헌[J. M. G. Cowie, Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials, Blackie, Glasgow, 1991] 참조).

[0060] 본원에 사용된 용어 "카빌 기"는, 임의의 비-탄소 원자가 없거나(예컨대 $-C\equiv C-$) 임의적으로 하나 이상의 비-탄소 원자, 예컨대 B, N, O, S, P, Si, Se, As, Te 또는 Ge와 조합되는(예를 들어, 카보닐 등) 하나 이상의 탄소 원자를 포함하는 임의의 1가 또는 다가 유기 잔기를 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0061] 본원에 사용된 용어 "하이드로카빌 기"는, 하나 이상의 H 원자를 추가로 함유하고, 임의적으로 하나 이상의 헤테로원자, 예컨대 N, O, S, P, B, Si, Se, As, Te 또는 Ge를 함유하는 카빌기를 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0062] 본원에 사용된 용어 "헤테로원자"는 H- 또는 C-원자가 아닌 유기 화합물의 원자를 의미하고, 바람직하게는 N, O, S, P, B, Si, Se, As, Te 또는 Ge를 의미하는 것으로 이해될 것이다.

[0063] 3개 이상의 탄소 원자의 쇄를 포함하는 카빌 또는 하이드로카빌 기는 직쇄, 분지형 및/또는 환형일 수 있고, 스피로-연결되고/되거나 융합된 고리를 포함할 수 있다.

[0064] 바람직한 카빌 및 하이드로카빌 기는, 각각 임의적으로 치환되고 1 내지 40개, 바람직하게는 1 내지 25개, 매우 바람직하게는 1 내지 18개의 탄소 원자를 갖는, 알킬, 알콕시, 알킬카보닐, 알콕시카보닐, 알킬카보닐옥시 및 알콕시카보닐옥시; 6 내지 40개, 바람직하게는 6 내지 25개의 탄소 원자를 갖는 임의적으로 치환된 아릴 또는

아릴옥시; 각각 임의적으로 치환되고 6 내지 40개, 바람직하게는 7 내지 40개의 탄소 원자를 갖는, 알킬아릴옥시, 아릴카보닐, 아릴옥시카보닐, 아릴카보닐옥시 및 아릴옥시카보닐옥시를 포함하되, 이들 모든 기는 바람직하게는 B, N, O, S, P, Si, Se, As, Te 및 Ge로부터 선택된 하나 이상의 헤테로원자를 임의적으로 함유한다.

[0065] 추가의 바람직한 카빌 또는 하이드로카빌 기는, 예를 들어 C_1-C_{40} 알킬 기, C_1-C_{40} 플루오로알킬 기, C_1-C_{40} 알콕시 또는 옥사알킬 기, C_2-C_{40} 알켄일 기, C_2-C_{40} 알킨일 기, C_3-C_{40} 알릴 기, C_4-C_{40} 알킬다이엔일 기, C_4-C_{40} 폴리엔일 기, C_2-C_{40} 케톤 기, C_2-C_{40} 에스터 기, C_6-C_{18} 아릴 기, C_6-C_{40} 알킬아릴 기, C_6-C_{40} 아릴알킬 기, C_4-C_{40} 사이클로알킬 기, C_4-C_{40} 사이클로알켄일 기 등을 포함한다. 전술한 기 중 각각 C_1-C_{20} 알킬 기, C_1-C_{20} 플루오로알킬 기, C_2-C_{20} 알켄일 기, C_2-C_{20} 알킨일 기, C_3-C_{20} 알릴 기, C_4-C_{20} 알킬다이엔일 기, C_2-C_{20} 케톤 기, C_2-C_{20} 에스터 기, C_6-C_{12} 아릴 기, 및 C_4-C_{20} 폴리엔일 기가 바람직하다.

[0066] 또한, 탄소 원자를 갖는 기 및 헤테로원자를 갖는 기의 조합, 예컨대 실릴 기로 치환된 알킨일 기(바람직하게는 에틸일), 바람직하게는 트라이알킬실릴 기를 포함한다.

[0067] 상기 카빌 또는 하이드로카빌 기는 비환형 기 또는 환형 기일 수 있다. 상기 카빌 또는 하이드로카빌 기가 비환형 기인 경우, 이는 직쇄 또는 분지형일 수 있다. 상기 카빌 또는 하이드로카빌 기가 환형 기인 경우, 이는 비-방향족 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 기, 또는 아릴 또는 헤테로아릴 기일 수 있다.

[0068] 상기 및 하기에 언급된 비-방향족 카보사이클릭 기는 포화되거나 불포화되고, 바람직하게는 4 내지 30개의 고리 탄소 원자를 갖는다. 상기 및 하기에 언급된 비-방향족 헤테로사이클릭 기는 바람직하게는 4 내지 30개의 탄소 원자 고리를 갖고, 이때 상기 탄소 고리 원자 중 하나 이상은 임의적으로 바람직하게는 N, O, S, Si 및 Se로부터 선택되는 헤테로원자, 또는 $-S(O)-$ 또는 $-S(O)_2-$ 기로 대체될 수 있다. 상기 비-방향족 카보사이클릭 및 헤테로사이클릭 기는 단환형 또는 다환형이고, 또한 융합된 고리, 바람직하게는 1, 2, 3 또는 4개의 융합된 또는 융합되지 않은 고리를 포함할 수 있고, 임의적으로 하나 이상의 기 L로 치환되고, 이때 L은 할로젠, $-CN$, $-NC$, $-NCO$, $-NCS$, $-OCN$, $-SCN$, $-C(=O)NR^0R^{00}$, $-C(=O)X^0$, $-C(=O)R^0$, $-NH_2$, $-NR^0R^{00}$, $-SH$, $-SR^0$, $-SO_3H$, $-SO_2R^0$, $-OH$, $-NO_2$, $-CF_3$, $-SF_5$, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는, 임의적으로 치환되고 임의적으로 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는, 임의적으로 치환된 실릴, 카빌 또는 하이드로카빌로부터 선택되고, 바람직하게는 임의적으로 플루오르화되는 1 내지 20 개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알콕시, 티오알킬, 알킬카보닐, 알콕시카보닐 또는 알콕시카보닐옥시이고, R^0 , R^{00} 및 X^0 은 상기 및 하기에 주어진 의미를 갖는다.

[0069] 바람직한 치환체 L은 할로젠, 가장 바람직하게는 F, 또는 1 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는, 알킬, 알콕시, 옥사알킬, 티오알킬, 플루오로알킬 및 플루오로알콕시, 또는 2 내지 12 개의 탄소 원자를 갖는 알켄일 또는 알킨일로부터 선택된다.

[0070] 바람직한 비-방향족 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 기는 테트라하이드로푸란, 인단, 피란, 피롤리딘, 피페리딘, 사이클로펜탄, 사이클로헥산, 사이클로헵탄, 사이클로헵탄온, 사이클로헥산온, 다이하이드로-푸란-2-온, 테트라하이드로-피란-2-온 및 옥세판-2-온이다.

[0071] 상기 및 하기에 언급되는 아릴 기는 바람직하게는 4 내지 30개의 탄소 고리 원자를 갖고, 단환형 또는 다환형이고, 또한 융합된 고리를 포함할 수 있고, 바람직하게는 1, 2, 3 또는 4개의 융합되거나 융합되지 않은 고리를 포함하고, 상기 정의된 하나 이상의 기 L로 임의적으로 치환된다.

[0072] 상기 및 하기에 언급된 헤테로아릴 기는 바람직하게는 4 내지 30개의 탄소 고리 원자를 나타내고, 이때 하나 이상의 탄소 고리 원자는, 바람직하게는 N, O, S, Si 및 Se로부터 선택된 헤테로원자이고, 단환형 또는 다환형이고, 또한 융합된 고리를 포함할 수 있고, 바람직하게는 1, 2, 3 또는 4개의 융합되거나 융합되지 않은 고리를 포함하고, 상기 정의된 하나 이상의 기 L로 임의적으로 치환된다.

[0073] 본원에서 사용된 "아릴렌"은 2가 아릴 기를 의미하는 것으로 이해될 것이고, "헤테로아릴렌"은 2가 헤테로아릴 기를 의미하는 것으로 이해될 것이다(상기 및 하기에 주어진 아릴 및 헤테로아릴의 모든 바람직한 의미를 포함함).

[0074] 바람직한 아릴 및 헤테로아릴 기는 페닐(이때 또한, 하나 이상의 CH 기는 N으로 대체될 수 있음), 나프탈렌, 티오펜, 셀레노펜, 티에노티오펜, 다이티에노티오펜, 플루오렌 및 옥사졸로부터 선택되고, 이들 모두는 비치환되

거나, 상기에 정의된 L로 단일치환 또는 다중치환될 수 있다. 매우 바람직한 고리는 피롤, 바람직하게는 N-피롤, 푸란, 피리딘, 바람직하게는 2- 또는 3-피리딘, 피리미딘, 피리다진, 피라진, 트리아아졸, 테트라아졸, 피라졸, 이미다졸, 이소티아졸, 티아졸, 티아다리아졸, 이소옥사졸, 옥사졸, 옥사다리아졸, 티오펜, 바람직하게는 2-티오펜, 셀레노펜, 바람직하게는 2-셀레노펜, 티에노[3,2-b]티오펜, 티에노[2,3-b]티오펜, 푸로[3,2-b]푸란, 푸로[2,3-b]푸란, 셀레노[3,2-b]셀레노펜, 셀레노[2,3-b]셀레노펜, 티에노[3,2-b]셀레노펜, 티에노[3,2-b]푸란, 인돌, 이소인돌, 벤조[b]푸란, 벤조[b]티오펜, 벤조[1,2-b;4,5-b']다이티오펜, 벤조[2,1-b;3,4-b']다이티오펜, 퀴놀, 2-메틸퀴놀, 이소퀴놀, 퀴노옥살린, 퀴나졸린, 벤조트리아아졸, 벤즈이미다졸, 벤조티아졸, 벤즈이소티아졸, 벤즈이소옥사졸, 벤조옥사다리아졸, 벤조옥사졸, 벤조티아다리아졸, 4H-사이클로펜타[2,1-b;3,4-b']다이티오펜, 7H-3,4-다이티아-7-실라-사이클로펜타[a]펜탈렌으로부터 선택되고, 이들 모두는 비치환되거나, 상기에 정의된 L로 단일치환 또는 다중치환될 수 있다. 아릴 및 헤테로아릴 기의 추가적 예는 하기에 제시된 기로부터 선택될 수 있는 것들이다.

[0075] 말단 CH₂ 기가 -O-로 대체된 알킬 또는 알콕시 기는 직쇄 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이고, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 또는 12개의 탄소 원자를 갖고, 이에 따라 바람직하게는 예를 들어 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸 또는 도데실, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥소시, 헵톡시, 옥톡시 또는 도데코시, 또는 옥톡시, 또한 메틸, 노닐, 데실, 운데실, 트라이데실, 테트라데실, 펜타데실, 노독시, 데코시, 운데코시, 트라이데코시 또는 테트라데코시이다.

[0076] 즉 하나 이상의 CH₂ 기가 -CH=CH-로 대체된 알켄일 기는 직쇄 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이고, 2 내지 10개의 탄소 원자를 갖고, 이에 따라 바람직하게는 비닐, 프로프-1-, 또는 프로프-2-엔일, 부트-1-, 2- 또는 부트-3-엔일, 펜트-1-, 2-, 3- 또는 펜트-4-엔일, 헥스-1-, 2-, 3-, 4- 또는 헥스-5-엔일, 헵트-1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 헵트-6-엔일, 옥트-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 옥트-7-엔일, 논-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 논-8-엔일, 데크-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 데크-9-엔일이다.

[0077] 특히 바람직한 알켄일 기는 C₂-C₇-1E-알켄일, C₄-C₇-3E-알켄일, C₅-C₇-4-알켄일, C₆-C₇-5-알켄일 및 C₇-6-알켄일, 특히 C₂-C₇-1E-알켄일, C₄-C₇-3E-알켄일 및 C₅-C₇-4-알켄일이다. 특히 바람직한 알켄일 기의 예는 비닐, 1E-프로펜일, 1E-부텐일, 1E-펜텐일, 1E-헥센일, 1E-헵텐일, 3-부텐일, 3E-펜텐일, 3E-헥센일, 3E-헵텐일, 4-펜텐일, 4Z-헥센일, 4E-헥센일, 4Z-헵텐일, 5-헥센일, 6-헵텐일 등이다. 5개 이하의 탄소 원자를 갖는 기가 일반적으로 바람직하다.

[0078] 하나의 CH₂ 기가 -O-로 대체된 옥사알킬 기는 바람직하게, 예를 들어 직쇄 2-옥사프로필(=메톡시메틸), 2-(=에톡시메틸) 또는 3-옥사부틸(=2-메톡시에틸), 2-, 3- 또는 4-옥사펜틸, 2-, 3-, 4- 또는 5-옥사헥실, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-옥사헵틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-옥사옥틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-옥사노닐 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-옥사데실이다.

[0079] 하나의 CH₂ 기가 -O-로 대체되고 하나의 CH₂ 기가 -C(O)-로 대체된 알킬 기에서, 이러한 라디칼은 바람직하게는 인접한다. 이에 따라, 이러한 라디칼은 함께 카보닐옥시 기 -C(O)-O- 또는 옥시카보닐 기 -O-C(O)-를 형성한다. 바람직하게, 이러한 기는 직쇄이고 2 내지 6개의 탄소 원자를 갖는다. 이에 따라, 이는 바람직하게는 아세틸옥시, 프로피온일옥시, 부티릴옥시, 펜타노일옥시, 헥사노일옥시, 아세틸옥시메틸, 프로피온일옥시메틸, 부티릴옥시메틸, 펜타노일옥시메틸, 2-아세틸옥시에틸, 2-프로피온일옥시에틸, 2-부티릴옥시에틸, 3-아세틸옥시프로필, 3-프로피온일옥시프로필, 4-아세틸옥시부틸, 메톡시카보닐, 에톡시카보닐, 프로폭시카보닐, 부톡시카보닐, 펜톡시카보닐, 메톡시카보닐메틸, 에톡시카보닐메틸, 프로폭시카보닐메틸, 부톡시카보닐메틸, 2-(메톡시카보닐)에틸, 2-(에톡시카보닐)에틸, 2-(프로폭시카보닐)에틸, 3-(메톡시카보닐)프로필, 3-(에톡시카보닐)프로필, 4-(메톡시카보닐)-부틸이다.

[0080] 2개 이상의 CH₂ 기가 -O- 및/또는 -C(O)O-로 대체된 알킬 기는 직쇄 또는 분지형일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이고, 3 내지 12개의 탄소 원자를 갖는다. 이에 따라, 이는 바람직하게는 비스-카복시-메틸, 2,2-비스-카복시-에틸, 3,3-비스-카복시-프로필, 4,4-비스-카복시-부틸, 5,5-비스-카복시-펜틸, 6,6-비스-카복시-헥실, 7,7-비스-카복시-헵틸, 8,8-비스-카복시-옥틸, 9,9-비스-카복시-노닐, 10,10-비스-카복시-데실, 비스-(메톡시카보닐)-메틸, 2,2-비스-(메톡시카보닐)-에틸, 3,3-비스-(메톡시카보닐)-프로필, 4,4-비스-(메톡시카보닐)-부틸, 5,5-비스-(메톡시카보닐)-펜틸, 6,6-비스-(메톡시카보닐)-헥실, 7,7-비스-(메톡시카보닐)-헵틸, 8,8-비스-(메톡시카보닐)-옥틸, 비스-(에톡시카보닐)-메틸, 2,2-비스-(에톡시카보닐)-에틸, 3,3-비스-(에톡시카보닐)-프로필,

4,4-비스-(에톡시카보닐)-부틸, 5,5-비스-(에톡시카보닐)-헥실이다.

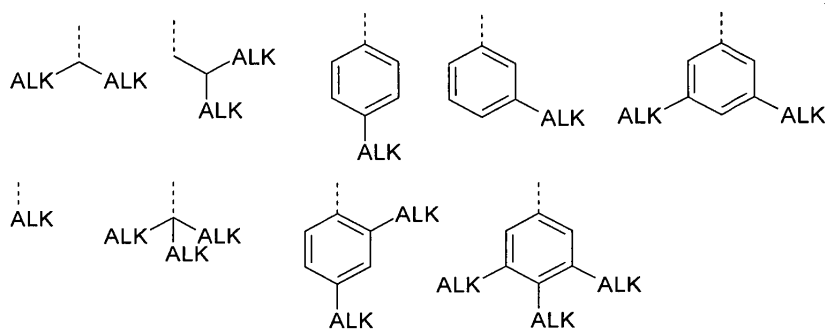
[0081] 하나의 CH_2 기가 -S-로 대체된 티오알킬 기는 바람직하게는 직쇄 티오메틸(-SCH₃), 1-티오에틸(-SCH₂CH₃), 1-티오프로필(=-SCH₂CH₂CH₃), 1-(티오부틸), 1-(티오펜틸), 1-(티오헥실), 1-(티오헵틸), 1-(티오옥틸), 1-(티오노닐), 1-(티오데실), 1-(티오운데실) 또는 1-(티오도데실)이되, 바람직하게는 sp^2 혼성화된 비닐 탄소 원자에 인접한 CH_2 기가 대체된다.

[0082] 플루오로알킬기는 퍼플루오로알킬은 바람직하게는 $\text{C}_i\text{F}_{2i+1}$ (여기서, i는 1 내지 15의 정수임), 특히 CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , C_4F_9 , C_5F_{11} , C_6F_{13} , C_7F_{15} 또는 C_8F_{17} , 매우 바람직하게는 C_6F_{13} , 또는 부분적으로 플루오르화된 알킬, 특히 1,1-다이플루오로알킬이고, 이들 모두는 직쇄 또는 분지형이다.

[0083] 알킬, 알콕시, 알켄일, 옥사알킬, 티오알킬, 카보닐 및 카보닐옥시 기는 비키랄기 또는 키랄기일 수 있다. 특히 바람직한 키랄기는 예를 들어 2-부틸(=1-메틸프로필), 2-메틸부틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 2-에틸헥실, 2-부틸옥틸, 2-헥실데실, 2-옥틸도데실, 2-프로필펜틸, 특히 2-메틸부틸, 2-메틸부톡시, 2-메틸펜톡시, 3-메틸펜톡시, 2-에틸-헥속시, 2-부틸옥톡시, 2-헥실도데톡시, 2-옥틸도데톡시, 1-메틸헥속시, 2-옥틸옥시, 2-옥사-3-메틸부틸, 3-옥사-4-메틸-펜틸, 4-메틸헥실, 2-헥실, 2-옥틸, 2-노닐, 2-데실, 2-도데실, 6-메트-옥시옥톡시, 6-메틸옥톡시, 6-메틸옥타노일옥시, 5-메틸헵틸옥시-카보닐, 2-메틸부티릴옥시, 3-메틸발레로일옥시, 4-메틸헥사노일옥시, 2-클로로-프로피온일옥시, 2-클로로프로피온일옥시, 2-클로로-3-메틸부티릴옥시, 2-클로로-4-메틸-발레틸-옥시, 2-클로로-3-메틸발레틸옥시, 2-메틸-3-옥사펜틸, 2-메틸-3-옥사-헥실, 1-메톡시프로필-2-옥시, 1-에톡시프로필-2-옥시, 1-프로폭시프로필-2-옥시, 1-부톡시프로필-2-옥시, 2-플루오로옥틸옥시, 2-플루오로데실옥시, 1,1,1-트라이플루오로-2-옥틸옥시, 1,1,1-트라이플루오로-2-옥틸, 2-플루오로메틸옥틸옥시이다. 2-에틸헥실, 2-부틸옥틸, 2-헥실데실, 2-옥틸도데실, 2-헥실, 2-옥틸, 2-옥틸옥시, 1,1,1-트라이플루오로-2-헥실, 1,1,1-트라이플루오로-2-옥틸 및 1,1,1-트라이플루오로-2-옥틸옥시가 매우 바람직하다.

[0084] 바람직한 비키랄 분지형 기는 이소프로필, 이소부틸(=메틸프로필), 이소펜틸(=3-메틸부틸), 3급-부틸, 이소프로폭시, 2-메틸-프로폭시 및 3-메틸부톡시이다.

[0085] 바람직한 실시양태에서, 알킬기는 서로 독립적으로 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 1급, 2급 또는 3급 알킬 또는 알콕시(하나 이상의 H 원자는 F로 임의적으로 대체됨), 아릴, 아릴옥시, 헤테로아릴 또는 헤테로아릴옥시(임의적으로 알킬화 또는 알콕시화되고 4 내지 30개의 고리 원자를 가짐)로부터 선택된다. 이러한 유형의 매우 바람직한 기는 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된다:




[0086]

[0087] 상기 식에서,

[0088] "ALK"는, 1 내지 20개, 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자, 3급 기의 경우에는 매우 바람직하게는 1 내지 9개의 탄소 원자를 갖는, 임의적으로 플루오르화된 직쇄 또는 분지형, 바람직하게는 직쇄 알킬 또는 알콕시를 나타내고, 점선은 이러한 기가 부착되는 고리에 대한 연결을 나타낸다. 이러한 기 중 특히 바람직한 것은 모든 ALK 하위 기가 동일한 것들이다.

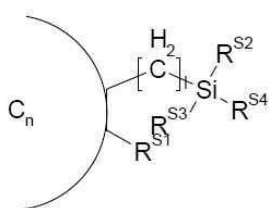
[0089] 본원에 사용된 "할로젠"은 F, Cl, Br 또는 I, 바람직하게는 F, Cl 또는 Br을 포함한다.

[0090] 본원에 사용된 -CO-, -C(=O)- 및 -C(O)-는 카보닐 기, 즉 구조  를 갖는 기를 의미한다.

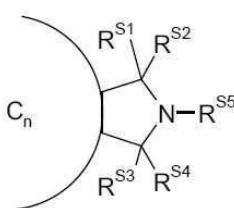
- [0091] 화학식 I의 화합물은 특히 대량 생산에 적합한 방법으로 합성하기 쉽고 유익한 특성을 나타낸다. 예를 들어 상기 화합물은 우수한 구조적인 조직 및 필름-형성 특성을 보이고, 우수한 전자적 특성, 특히 높은 전하 캐리어 이동도, 우수한 가공성, 특히 유기 용매에서의 높은 용해도, 및 높은 광 및 열 안정성을 나타낸다.
- [0092] 화학식 I의 화합물은 특히 공여체 및 수용체 단위 모두를 포함하는 반도체성 물질에서, 및 BHJ OPV 장치에 사용하기에 적합한 p-형 및 n-형 반도체의 혼합물의 제조를 위한, 특히 전자 수용체 또는 n-형 반도체로서 적합하다.
- [0093] OPV 및 OPD 적용의 경우, 화학식 I의 일-치환된 또는 다중-치환된 사이클로헥사디엔 풀러렌, 또는 2개 이상의 풀러렌 유도체(이들 중 하나 이상이 화학식 I의 화합물임)를 포함하는 혼합물은, 추가의 p-형 반도체, 예컨대 중합체, 올리고머 또는 한정된 분자 단위와 함께 블렌딩되어 OPV/OPD 장치(또한 "광활성층"으로도 공지됨)에서 활성 층을 형성한다.
- [0094] 상기 OPV/OPD 장치는 보통, 전형적으로 투명 또는 반-투명 기판 상에 제공되는, 상기 활성 층의 한 쪽 면 상의 첫 번째 투명 또는 반투명 전극, 및 상기 활성 층의 다른 쪽 면 상의 두 번째 금속 또는 반투명 전극으로 추가로 이루어진다. 전형적으로 금속 산화물(예컨대 ZnO_x , TiO_x , ZTO, MoO_x , NiO_x), 염(실시예: LiF, NaF), 공액결합된 중합체 전해질(예컨대: PEDOT:PSS 또는 PFN), 공액결합된 중합체(예컨대: PTAA) 또는 유기 화합물(예컨대: NPB, Alq_3 , TPD)을 포함하는, 정공 차단 층, 정공 수송 층, 전자 차단 층 및/또는 전자 수송 층과 같은 역할을 하는 추가의 계면 층이, 활성층과 전극 사이에 삽입될 수 있다.
- [0095] 화학식 I의 화합물은 OPV/OPD 적용을 위해 앞서 기술된 풀러렌 유도체에 비해 하기 개선된 특성을 증명한다:
- [0096] i) 위치 R^1 내지 R^4 에서의 전자 수용 및/또는 공여 단위(들)는 풀러렌 밴드-갭을 감소시키고 따라서 개선된 광 흡수용 전위를 감소시킨다.
- [0097] ii) 위치 R^1 내지 R^4 에서의 전자 수용 및/또는 공여 단위의 신중한 선택에 의한 전자 에너지(HOMO/LUMO 준위)의 추가의 미세 조정은 개방 회로 전위(V_{oc})를 증가시킨다.
- [0098] iii) 위치 R^1 내지 R^4 에서의 전자 수용 및/또는 공여 단위의 신중한 선택에 의한 전자 에너지(HOMO/LUMO 준위)의 추가의 미세 조정은, OPV 또는 OPD 장치의 활성 층에서 사용되는 경우, 풀러렌 유도체와 p-형 물질(예컨대 중합체, 올리고머 또는 한정된 분자 단위) 사이에서의 전자 수송 과정에서의 에너지 손실을 줄인다.
- [0099] iv) 각각 하나 이상의 가용화 기를 가질 수 있는 치환기 R^1 내지 R^4 는 가용화 기의 개수 증가로 인해 비-할로젠화된 용매 중에서의 높은 풀러렌 용해도를 가능하게 한다.
- [0100] v) 본 발명의 풀러렌 유도체에 비해, 종래 기술 예를 들어 문헌[Vida et al., *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, 1345-1349]에 보고된 풀러렌 유도체는 OPV 장치를 제조하는 데 통상적으로 사용되는 용매 중에서 매우 낮은 용해도를 갖는다.
- [0101] vi) 비다(Vida) 등은 비치환된 티오펜 고리에 의해 작용화된 사이클로헥사디엔 풀러렌이 쉽게 전기중합될 수 있음을 보고하였다. 이는 상기 현상이 OPV 또는 OPD 장치의 활성층에서 일어나는 경우에 장치 성능에 상당한 저하를 초래하게 된다. 본 발명의 풀러렌 유도체에서, 장치에서의 상기 반응을 방지하기 위해 티오펜 고리 상의 2-번 위치는 치환체로 보호된다.
- [0102] 화학식 I 및 이의 하위 화학식의 화합물에서, o는 바람직하게는 1, 2, 3 또는 4, 매우 바람직하게는 1 또는 2를 나타낸다.
- [0103] 화학식 I 및 이의 하위화학식의 화합물에서, 풀러렌 C_n 을 구성하는 탄소 원자의 개수 n은 바람직하게는 60, 70, 76, 78, 82, 84, 90, 94 또는 96, 매우 바람직하게는 60 또는 70이다.
- [0104] 화학식 I 및 이의 하위화학식에서의 풀러렌 C_n 은 바람직하게는 탄소-계 풀러렌, 내면체성 풀러렌 또는 이들의 혼합물로부터, 매우 바람직하게는 탄소-계 풀러렌으로부터 선택된다.
- [0105] 적합하고 바람직한 탄소-계 풀러렌은, 비-제한적으로, (C_{60-1h})[5,6]풀러렌, (C_{70-D5h})[5,6]풀러렌, (C_{76-D2*})[5,6]풀러렌, (C_{84-D2*})[5,6]풀러렌, (C_{84-D2d})[5,6]풀러렌, 또는 전술된 탄소-계 풀러렌 중 2개 이상의 혼합물을

포함한다.

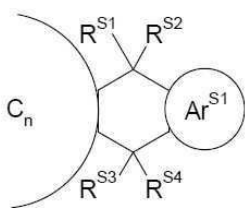
- [0106] 상기 내면체성 풀러렌은 바람직하게는 메탈로풀러렌이다. 적합하고 바람직한 메탈로풀러렌은, 비-제한적으로, La@C_{60} , La@C_{82} , Y@C_{82} , $\text{Sc}_3\text{N@C}_{80}$, $\text{Y}_3\text{N@C}_{80}$, $\text{Sc}_3\text{C}_2\text{@C}_{80}$ 또는 전술된 메탈로풀러렌의 2개 이상의 혼합물이다.
- [0107] 바람직하게는 풀러렌 C_n 은 [6,6] 및/또는 [5,6] 결합에서 치환되고, 바람직하게는 하나 이상의 [6,6] 결합에서 치환된다.
- [0108] 화학식 I에 도시된 벤젠 고리 외에, 풀러렌 C_n 은 화학식 I에서 "부가체"라고 명명된 부착된 2차 부가체의 임의의 수(m)를 가질 수 있다.
- [0109] 2차 부가체는 풀러렌에 대해 임의의 연결성을 갖는 임의의 가능한 부가체 또는 부가체들의 조합일 수 있다.
- [0110] 화학식 I 및 II의 하위화학식의 화합물에서, 최종 생성물에서의 바람직한 특성을 용이하게 하기 위하여, 모든 부가체는 최종 생성물에서 또는 합성 중에 임의의 조합으로 서로 연결될 수 있다.
- [0111] 화학식 I 및 II의 하위화학식의 화합물에서, 풀러렌 C_n 에 부착된 2차 부가체의 개수 m은 0, 1 이상의 정수, 0 초과, 비-정수, 예컨대 0.5 또는 1.5, 바람직하게는 0, 1 또는 2이다.
- [0112] 바람직한 실시양태에서, 풀러렌 C_n 에 부착된 2차 부가체의 개수 m은 0이다.
- [0113] 다른 바람직한 실시양태에서, 풀러렌 C_n 에 부착된 2차 부가체의 개수 m은 0 초과, 바람직하게는 1 또는 2이다.
- [0114] 화학식 I 및 II의 하위화학식에서 "부가체"로 명명되는 2차 부가체는 바람직하게는 하기 화학식으로부터 선택된다:



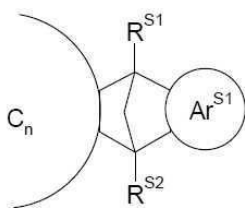
S-1



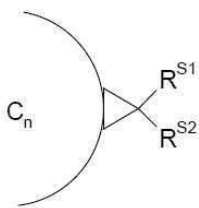
S-2



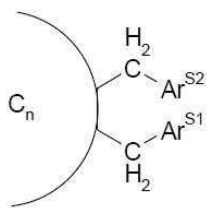
S-3



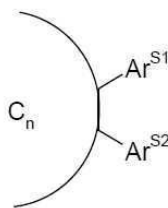
S-4



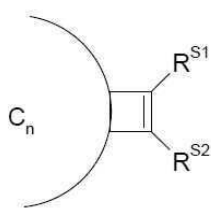
S-5



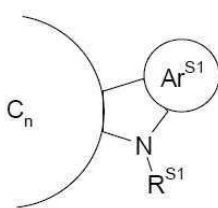
S-6



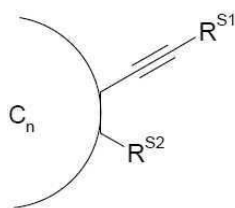
S-7



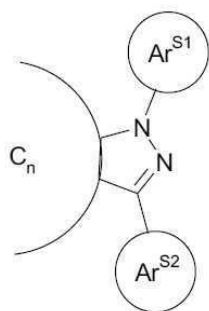
S-8



S-9



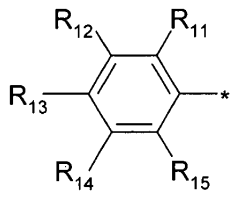
S-10



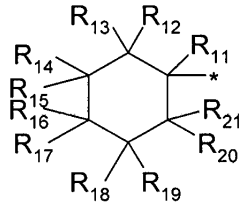
S-11

- [0115] 삭제
- [0116] 삭제
- [0117] 상기 식에서,
- [0118] R^{S1} , R^{S2} , R^{S3} , R^{S4} 및 R^{S5} 는, 서로 독립적으로, H, 할로젠 또는 CN을 나타내거나, 화학식 I에 주어진 R^5 또는 R^6 의 의미 중 하나를 갖고,
- [0119] Ar^{S1} 및 Ar^{S2} 는, 서로 독립적으로, 5 내지 20개, 바람직하게는 5 내지 15개의 고리 원자를 갖는 아릴 또는 헤테로아릴 기이고, 이는 단환형 또는 다환형이고, 하나 이상의 동일하거나 상이한 치환체 R^S 로 치환되고, 이때
- [0120] R^S 는 할로젠, 바람직하게는 F, 또는 1 내지 30개, 바람직하게는 4 내지 20개, 매우 바람직하게는 5 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬 잔기이고, 여기서 하나 이상의 CH_2 기는 임의적으로 -O-, -S-, -C(O)-, -C(S)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -S(O)₂-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CF₂-로 대체되고, 이때 R^0 및 R^{00} 은 상기 및 하기에 주어진 의미 중 하나를 갖는다.
- [0121] 화학식 I 및 이의 하위화학식의 화합물에서, R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 중 적어도 하나는, 3개 이상의 탄소 원자를 갖고/갖거나 CH_2 기가 -O-, -S-, -C(=O)-, -C(=S)-, -C(=O)-O-, -O-C(=O)-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CF₂-, -CHR⁰=CR⁰⁰-, -CY¹=CY²- 또는 -C≡C-로 대체되는 화학식 I에 정의된 바와 같은 하나 이상의 알킬 기 R^6 으로 치환되는 화학식 I에 정의된 환형 기 R^5 를 나타낸다.
- [0122] 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는, 서로 독립적으로, H, 할로젠, CN, 1 내지 30개, 바람직하게는 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬(이때 하나 이상의 CH_2 기는 임의적으로 -O-, -S-, -C(O)-, -C(S)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, 또는 -CF₂-로 대체됨), 또는 하기 화학식으로부터 선택되는 카

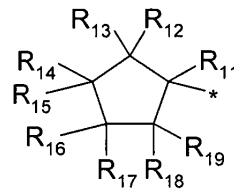
보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 기이다:



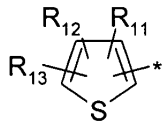
C-1



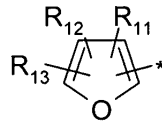
C-2



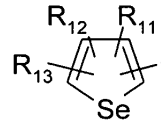
C-3



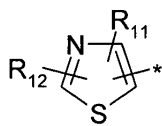
C-4



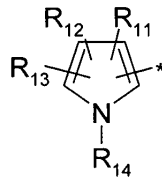
C-5



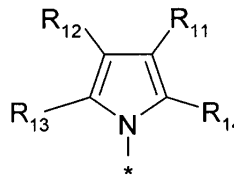
C-6



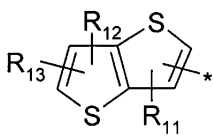
C-7



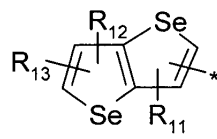
C-8



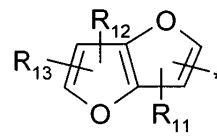
C-9



C-10

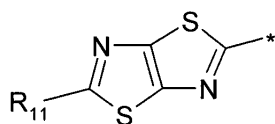


C-11

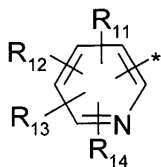


C-12

[0123]



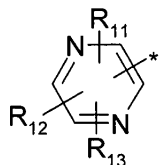
C-13



C-14



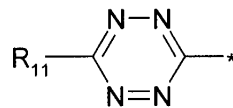
C-15



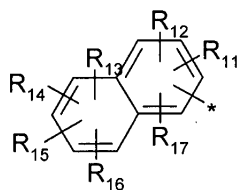
C-16



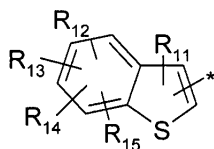
C-17



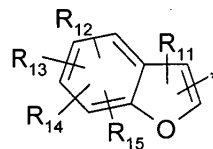
C-18



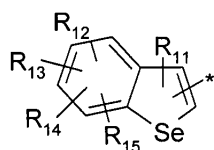
C-19



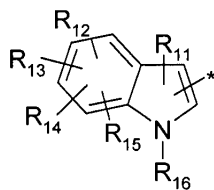
C-20



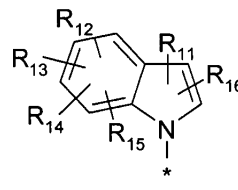
C-21



C-22



C-23



C-24

[0124]

[0125]

여기서,

[0126]

R^0 및 R^{00} 은 상기 및 하기에서 정의된 바와 같고, R^{000} 은 H와는 다른 R^{00} 의 의미 중 하나를 갖고,

[0127]

R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} 및 R^{18} 은 서로 독립적으로 H, 할로젠 또는 CN을 나타내거나 또는 R^6 의 의미 중 하나를 갖거나 또는 이의 바람직한 상기 주어진 바와 같은 의미를 갖고,

[0128]

화학식 C-1에서, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} 및 R^{15} 중 적어도 하나는 H와 상이하고,

[0129]

화학식 C-4에서, R^{11} , R^{12} 및 R^{13} 중 적어도 하나는 H와 상이하다.

[0130]

바람직하게는, 상기 언급된 각각의 화학식에서, 하나 이상의 치환기 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} 또는 R^{18} 은 H와 상이하다.

[0131]

화학식 C-4, C-5, C-6 및 C-7에서, 사이클로헥사디엔 폴러렌에 대한 연결은 바람직하게는 (헤테로원자에 대해) 2-번 위치에 위치하고, 5-번 위치에서의 치환기 R^{13} 은 바람직하게는 H와 상이하다.

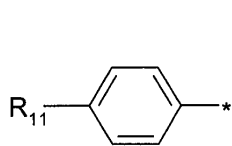
[0132]

화학식 C-10, C-11 및 C-12에서, 사이클로헥사디엔 폴러렌에 대한 연결은 바람직하게는 (헤테로원자에 대해) 2-번 위치에 위치하고, 5-번 위치에서의 치환기 R^{13} 은 바람직하게는 H와 상이하다.

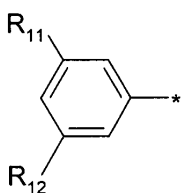
[0133]

화학식 C-20, C-21 및 C-22에서, 사이클로헥사디엔 폴러렌에 대한 연결은 바람직하게는 (헤테로원자에 대해) 2-번 위치에 위치한다.

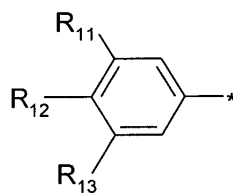
[0134] 매우 바람직하게는 R^1 , R^2 , R^3 및 R^4 는 서로 독립적으로 H, 1 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬, -O-, -COOR⁰⁰⁰, -COR⁰⁰⁰, CONR^{0,000}, -F, -Cl, -NR^{0,000}, 또는 하기 화학식으로부터 선택되는 카보사이클릭 또는 헤테로사이클릭 기이다:



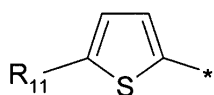
S-C-1



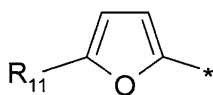
S-C-2



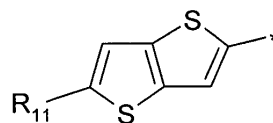
S-C-3



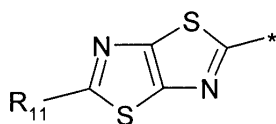
S-C-4



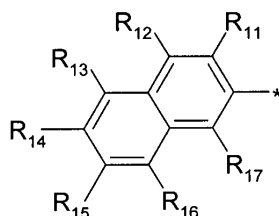
S-C-5



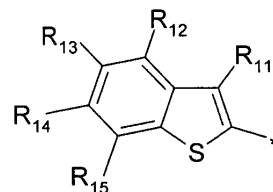
S-C-6



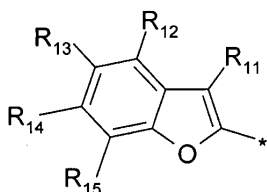
S-C-7



S-C-8



S-C-9



S-C-10

[0135]

[0136] 여기서,

[0137] R^0 및 R^{00} 은 상기 및 하기에서 정의된 바와 같고, R^{000} 은 H와는 다른 R^{00} 의 의미 중 하나를 갖고,

[0138] R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} 및 R^{18} 은 서로 독립적으로 H, 할로젠 또는 CN을 나타내거나 또는 R^6 의 의미 중 하나를 갖거나 또는 이의 바람직한 상기 주어진 바와 같은 의미를 갖고,

[0139] 화학식 S-C-1에서, R^{11} 은 H와 상이하다.

[0140] 바람직하게는, 상기 언급된 각각의 화학식에서, 하나 이상의 치환기 R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} 또는 R^{18} 은 H와 상이하다.

[0141] 바람직하게는 R^6 은 1 내지 30개, 바람직하게는 4 내지 30개, 매우 바람직하게는 4 내지 20개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬이고, 이때 하나 이상의 CH_2 기는 임의적으로 -O-, -S-, -C(O)-, -C(S)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -NR⁰-, -SiR^{0,000}- 또는 -CF₂-로 대체되고, 하나 이상의 H 원자는 불소 원자로 대체되고, R^0

및 R^{00} 는 상기 및 하기에 주어진 의미 중 하나를 갖는다.

[0142] 또한 바람직한 기 R^6 은 1 내지 30, 바람직하게는 4 내지 30, 매우 바람직하게는 4 내지 20, 가장 바람직하게는 5 내지 15개의 탄소 원자를 갖는 알킬, 플루오로알킬, 알콕시 및 티오알킬로부터 선택된다.

[0143] R^0 및 R^{00} 는 바람직하게는, 서로 독립적으로, H 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬을 나타낸다. R^{000} 는 바람직하게는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬을 나타낸다.

[0144] 화학식 I의 화합물은 당업자에게 공지되어 있고 문헌에 기재된 방법에 따라 또는 그와 유사하게 합성할 수 있다. 추가적인 합성 방법은 실시예로부터 취할 수 있다.

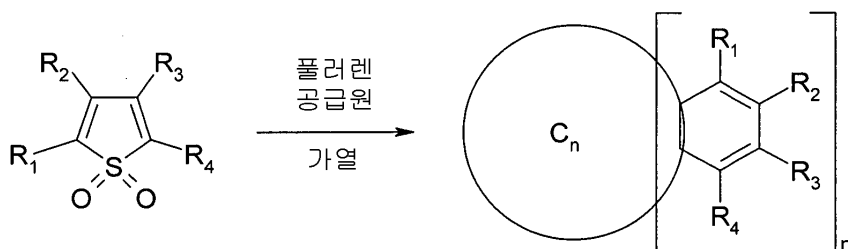
[0145] 예를 들어, 화학식 I 및 이의 하위화학식의 사이클로헥산 폴러렌은 대니셰프스키(Danishefsky)의 다이엔 고리화 첨가(예컨대 문헌[J. Org. Chem. 1996, 60, 6353-6361, J. Am. Chem. Soc. 2000, 122, 8333-8334] 참조), 엔-다이인 고리화첨가(예컨대 문헌[J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 12232-12236] 참조), [2+2+2] 고리화첨가(예컨대 문헌[J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1995, 1603-1604, Synlett 2000, 1178-1180] 참조), 및 딜스-알더(Diels-Alder) 반응(예컨대 문헌[Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1345-349, J. Org. Chem. 1996, 61, 153-158] 참조)에 의해 제조될 수 있다. 헤테로사이클 치환된 사이클로헥사디엔 폴러렌은 단지 문헌[Macromol. Rapid Commun. 2007, 28, 1345-1349]의 딜스-알더 반응을 사용하여 증명되었다.

[0146] 화학식 I 및 이의 하위화학식의 화합물의 특히 적합하고 바람직한 합성 방법은 이하에 도시되는 합성 방식에 예시되어 있으며, 이때 R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^{11} , R^{12} , R^{13} 및 n은 위에서 정의된 바와 같다.

[0147] 카보- 및 헤테로사이클 치환된 사이클로헥사디엔 폴러렌의 일반적인 합성을 위한 적절하고 바람직한 방법은 하기 반응식 1에 예시되어 있다. 티오펜 S,S-다이옥사이드 전구체를 R^1 내지 R^4 에서의 바람직한 치환에 의해 제조하고, 이어서 폴러렌 공급원과 반응시켜 딜스-알더 반응을 통해 바람직한 폴러렌 유도체를 제공한다.

[0148] 반응식 1

[0149] 일-(n=1) 또는 다중-치환된(n>1) 사이클로헥사디엔 폴러렌의 일반적 합성.

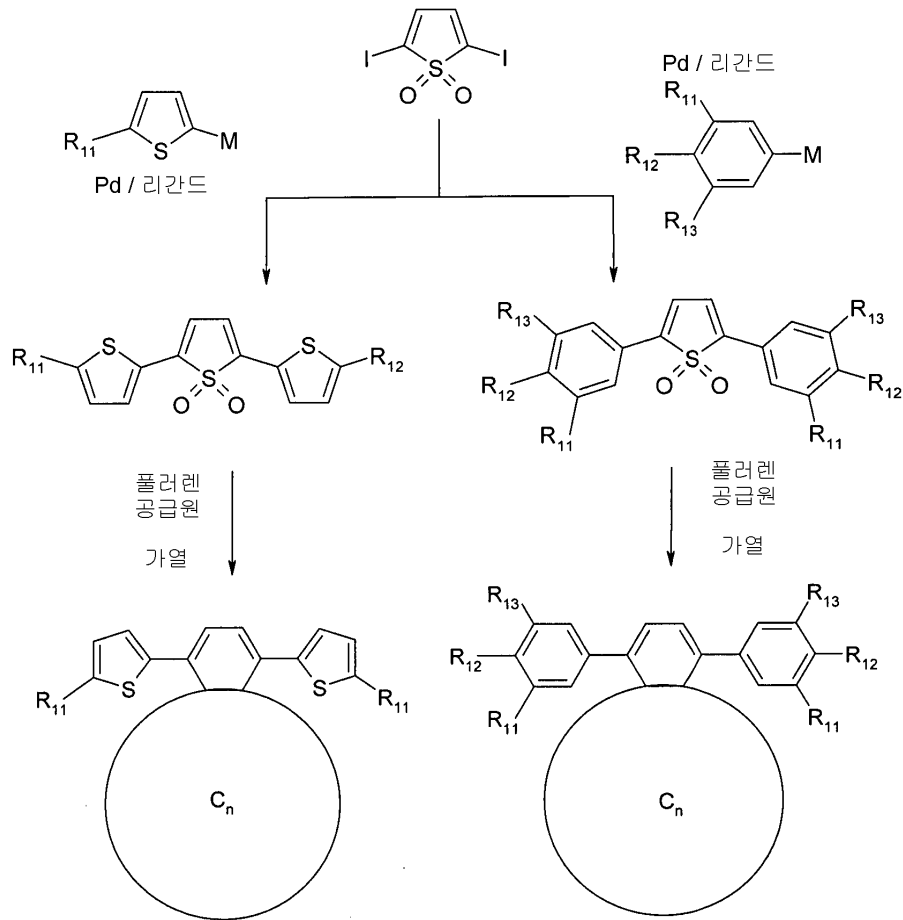


[0150]

[0151] 화학식 I 또는 이의 하위 화학식의 특정 폴러렌 유도체는 예를 들어 하기 반응식 2에 예시된 합성에 따라 제조될 수 있다. 여기서, 2,5-다이요오도-티오펜 S,S-다이옥사이드는 바람직한 카보사이클릭 또는 헤테로사이클 고리와 교차 커플링 반응에서 반응하여 치환된 전구체를 형성한다. 다르게는 상기 전구체는 또한 하기 반응식 3에 예시된 합성에 따라 제조될 수 있다. 여기서, 2,5-이치환된 티오펜은 바람직한 카보사이클릭 또는 헤테로사이클 고리와 교차 커플링 반응으로부터 제조되고 산화되어 치환된 전구체를 형성한다. 이 전구체가 이어서 폴러렌 공급원과 반응하여 딜스-알더 반응을 통해 바람직한 폴러렌 유도체를 제공한다.

[0152] 반응식 2

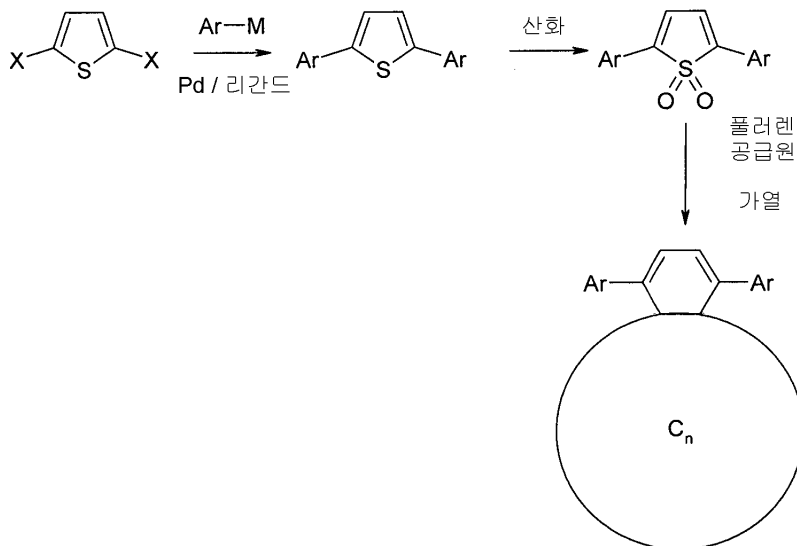
[0153] 일치환된 사이클로헥사디엔 풀러렌의 합성.



[0154]

[0155] 반응식 3

[0156] 일치환된 사이클로헥사디엔 풀러렌의 다른 합성.



[0157]

[0158] 전술 및 후술되는 풀러렌 유도체 및 이에 사용되는 중간체를 제조하는 신규의 방법이 본 발명의 또 다른 양태이다.

[0159] 화학식 I 또는 이의 하위화학식의 화합물은 또한 예를 들어 반도체성, 전하 수송, 정공 수송, 전자 수송, 정공 차단, 전자 차단, 전기 전도성, 광전도성 및 발광 특성 중 하나 이상을 갖는, 다른 단량체성 화합물, 또는 중합

체와 함께, 혼합물로 사용될 수 있다.

[0160] 따라서, 본 발명의 또 다른 양태는, 화학식 I 또는 이의 하위화학식 또는 전술 및 후술되는 바람직한 실시양태의 하나 이상의 풀러렌 유도체(본원에서 이후 간략히 "본 발명의 풀러렌 유도체"라고 함), 및 바람직하게는 반도체성, 전하 수송, 정공 수송, 전자 수송, 정공 차단, 전자 차단, 전기 전도성, 광전도성 및 발광 특성 중 하나 이상을 갖는 하나 이상의 추가의 화합물을 포함하는 혼합물(본원에서 이후 "풀러렌 혼합물"이라고 함)에 관한 것이다.

[0161] 상기 풀러렌 혼합물에서의 상기 추가의 화합물은 예를 들어 본 발명의 것들 이외의 풀러렌 유도체 또는 공액결합된 유기 중합체로부터 선택될 수 있다.

[0162] 상기 풀러렌 혼합물은 종래 기술에 기재되고 당업자에게 공지된 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있다.

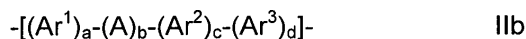
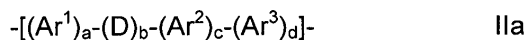
[0163] 본 발명의 바람직한 실시양태는, 하나 이상의 풀러렌 유도체(이들 중 하나 이상은 본 발명의 풀러렌 유도체임)를 포함하고 바람직하게는 전자 공여체, 또는 p-형, 반도체성 중합체로부터 선택되는 하나 이상의 공액결합된 유기 중합체를 추가로 포함하는 풀러렌 혼합물에 관한 것이다.

[0164] 이러한 풀러렌 혼합물은 OPV 또는 OPD 장치의 광활성층에서의 용도에 특히 적합하다. 바람직하게는 상기 풀러렌 및 중합체는 풀러렌 혼합물이 벌크 헤테로접합(BHJ)을 형성하도록 선택된다.

[0165] 본 발명에 따른 풀러렌 혼합물에서의 용도를 위한 적합한 공액결합된 유기 중합체(본원하기에 간단히 "중합체"로 일컬어짐)는 종래 기술, 예컨대 WO/2010/008672, WO/2010/049323, WO 2011/131280, WO/2011/052709, WO/2011/052710, US/2011/0017956, WO/2012/030942 또는 US/8334456B2에 기술된 중합체로부터 선택될 수 있다.

[0166] 바람직한 중합체는 폴리(3-치환된 티오펜) 및 폴리(3-치환된 셀레노펜), 예컨대 폴리(3-알킬 티오펜) 또는 폴리(3-알킬 셀레노펜), 바람직하게는 폴리(3-헥실 티오펜) 또는 폴리(3-헥실 셀레노펜)으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

[0167] 추가의 바람직한 중합체는 하기 화학식 IIa 및 IIb로부터 선택된 하나 이상의 반복 단위를 포함한다:



[0168]

[0169] 상기 식에서,

[0170] A는, 하나 이상의 기 R^S로 임의적으로 치환되고 바람직하게는 전자 수용체 특성을 갖는, 5 내지 30개의 고리 원자를 갖는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고,

[0171] D는, A가 아니고, 임의적으로 하나 이상의 기 R^S로 치환되고, 바람직하게는 전자 공여체 특성을 갖는, 5 내지 30개의 고리 탄소 원자를 갖는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고,

[0172] Ar¹, Ar², Ar³은, 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 서로 독립적으로, A 및 D가 아니고, 바람직하게는 5 내지 30개의 고리 탄소를 갖고, 임의적으로 바람직하게는 하나 이상의 기 R^S로 치환되는, 아릴렌 또는 헤테로아릴렌이고,

[0173] R^S는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 F, Br, Cl, -CN, -NC, -NCO, -NCS, -OCN, -SCN, -C(O)NR⁰R⁰⁰, -C(O)X⁰, -C(O)R⁰, -C(O)OR⁰, -NH₂, -NR⁰R⁰⁰, -SH, -SR⁰, -SO₃H, -SO₂R⁰, -OH, -NO₂, -CF₃, -SF₅, 1 내지 40 개의 탄소 원자를 갖는, 임의적으로 치환되고 임의적으로 하나 이상의 헤테로원자를 포함하는, 임의적으로 치환된 실릴, 카빌 또는 하이드로카빌이고,

[0174] R⁰ 및 R⁰⁰은, 각각 서로 독립적으로, H 또는 임의적으로 치환된 C₁₋₄₀ 카빌 또는 하이드로카빌이고, 바람직하게는 H 또는 1 내지 12개의 탄소 원자를 갖는 알킬을 나타내고,

[0175] X⁰은 할로젠, 바람직하게는 F, Cl 또는 Br을 나타내고,

- [0176] a, b, c는, 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 0, 1 또는 2를 나타내고,
- [0177] d는, 각각의 경우 동일하거나 상이하게, 0 또는 1 내지 10의 정수를 나타낸다.
- [0178] 바람직하게는 상기 중합체는 하나 이상의 화학식 IIa의 반복 단위(이때 b는 1 이상임)를 포함한다. 또한 바람직하게는, 상기 중합체는 하나 이상의 화학식 IIa의 반복 단위(이때 b는 1 이상임), 및 하나 이상의 화학식 IIb의 반복 단위(이때 b는 1 이상임)를 포함한다.
- [0179] 추가의 바람직한 중합체는, 화학식 IIa 및/또는 IIb의 반복 단위 뿐만 아니라, 임의적으로 치환된 모노사이클릭 또는 폴리사이클릭 아릴렌 또는 헤테로아릴렌 기로부터 선택되는 하나 이상의 반복 단위를 포함한다.
- [0180] 이들 추가의 반복 단위는 바람직하게는 하기 화학식 III의 화합물로부터 선택된다:
- [0181]
$$-[(Ar^1)_a-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]- \quad III$$
- [0182] 상기 식에서, Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , a, c 및 d는 화학식 IIa에 정의된 바와 같다.
- [0183] R^S 는 바람직하게는, 각각의 경우 동일하거나 상이하게, H, 1 내지 30개의 탄소 원자를 갖는 직쇄, 분지형 또는 환형 알킬(이때 하나 이상의 CH_2 기는 임의적으로, 0 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로, -O-, -S-, -C(O)-, -C(S)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CF₂-, -CHR⁰=CR⁰⁰-, -CY¹=CY²- 또는 -C≡C-로 대체되고, 하나 이상의 H 원자는 임의적으로 F, Cl, Br, I 또는 CN으로 대체되거나, 또는 바람직하게는 할로젠 또는 전술된 알킬 또는 환형 알킬 기 중 하나 이상에 의해 임의적으로 치환되는, 4 내지 20개의 고리 원자를 갖는 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시를 나타낸다.
- [0184] 추가로 바람직하게는 상기 중합체는 하기 화학식 IV로부터 선택된다:
- [0185]
$$*-[(A)_x-(B)_y-(C)_z]_n* \quad IV$$
- [0186] 상기 식에서,
- [0187] A, B, C는, 서로 독립적으로, 화학식 IIa, IIb 또는 III의 서로 다른 단위를 나타내고,
- [0188] x는 0 초과 1 이하이고,
- [0189] y는 0 이상 1 미만이고,
- [0190] z는 0 이상 1 미만이고,
- [0191] x+y+z는 1이고,
- [0192] n은 1 초과인 정수이다.
- [0193] 바람직하게는 B 또는 C 중 하나 이상은 화학식 IIa의 단위를 나타낸다. 매우 바람직하게는 B 및 C 중 하나는 화학식 IIa의 단위를 나타내고, B 및 C 중 하나는 화학식 IIb의 단위를 나타낸다.

$*-[(Ar^1-D-Ar^2)_x-(Ar^3)_y]_n^*$	IVa
$*-[(Ar^1-D-Ar^2)_x-(Ar^3-Ar^3)_y]_n^*$	IVb
$*-[(Ar^1-D-Ar^2)_x-(Ar^3-Ar^3-Ar^3)_y]_n^*$	IVc
$*-[(Ar^1)_a-(D)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]_n^*$	IVd
$*-[(Ar^1)_a-(D)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]_x-[(Ar^1)_a-(A)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]_y]_n^*$	IVe
$*-[(D-Ar^1-D)_x-(Ar^2-Ar^3)_y]_n^*$	IVf
$*-[(D-Ar^1-D)_x-(Ar^2-Ar^3-Ar^2)_y]_n^*$	IVg
$*-[(D)_b-(Ar^1)_a-(D)_b-(Ar^2)_c]_n^*$	IVh
$*-[(D)_b-(Ar^1)_a-(D)_b-(Ar^2)_c]_x-[(A)_b-(Ar^1)_a-(A)_b-(Ar^2)_d]_y]_n^*$	IVi
$*-[(D-Ar^1)_x-(D-Ar^2)_y-(D-Ar^3)_z]_n^*$	IVk

[0194]

[0195]

상기 식에서, D, Ar^1 , Ar^2 , Ar^3 , a, b, c 및 d는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 화학식 IIa에 주어진 의미 중 하나를 갖고, A는 각각의 경우 동일하거나 상이하게 화학식 IIb에 주어진 의미 중 하나를 갖고, x, y, z 및 n은 화학식 IV에 정의된 바와 같고, 이때 이들 중합체는 교대 또는 랜덤 공중합체일 수 있고, 화학식 IVd 및 IVe에서, 반복 단위 $[(Ar^1)_a-(D)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]$ 중 하나 이상 및 반복 단위 $[(Ar^1)_a-(A)_b-(Ar^2)_c-(Ar^3)_d]$ 중 하나 이상에서, b는 1 이상이고, 화학식 IVh 및 IVi에서, 반복 단위 $[(D)_b-(Ar^1)_a-(D)_b-(Ar^2)_d]$ 중 하나 이상 및 반복 단위 $[(D)_b-(Ar^1)_a-(D)_b-(Ar^2)_d]$ 중 하나 이상에서, b는 1 이상이다.

[0196]

상기 중합체에서, 반복 단위 n의 총 수는 바람직하게는 2 내지 10,000이다. 반복 단위 n의 총 수는, 전술된 n의 상한 및 하한치의 임의의 조합을 비롯하여, 바람직하게는 5 이상, 매우 바람직하게는 10 이상, 가장 바람직하게는 50 이상, 및 가장 바람직하게는 500 이하, 매우 바람직하게는 1,000 이하, 가장 바람직하게는 2,000 이하이다.

[0197]

상기 중합체는, 통계적인 또는 랜덤의 공중합체, 교차 공중합체 또는 블록 공중합체, 또는 전술된 것들의 조합과 같이, 동중중합체 또는 공중합체일 수 있다.

[0198]

특히 바람직한 것은 하기 그룹으로부터 선택되는 중합체이다:

[0199]

- 단위 D 또는 (Ar^1-D) 또는 (Ar^1-D-Ar^2) 또는 (Ar^1-D-Ar^3) 또는 $(D-Ar^2-Ar^3)$ 또는 $(Ar^1-D-Ar^2-Ar^3)$ 또는 $(D-Ar^1-D)$ 의 동중중합체로 이루어진, 즉 모든 반복 단위가 동일한, 그룹 A,

[0200]

- 동일한 단위 (Ar^1-D-Ar^2) 또는 $(D-Ar^1-D)$ 및 동일한 단위 (Ar^3) 로부터 형성된 랜덤 또는 교차 공중합체로 이루어진, 그룹 B,

[0201]

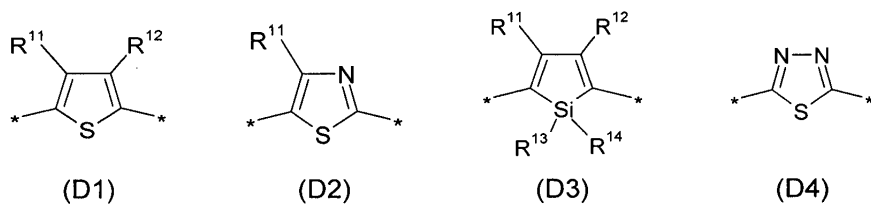
- 동일한 단위 (Ar^1-D-Ar^2) 또는 $(D-Ar^1-D)$ 및 동일한 단위 (A^1) 로 형성되는 랜덤 또는 교차 공중합체로 이루어진, 그룹 C,

[0202]

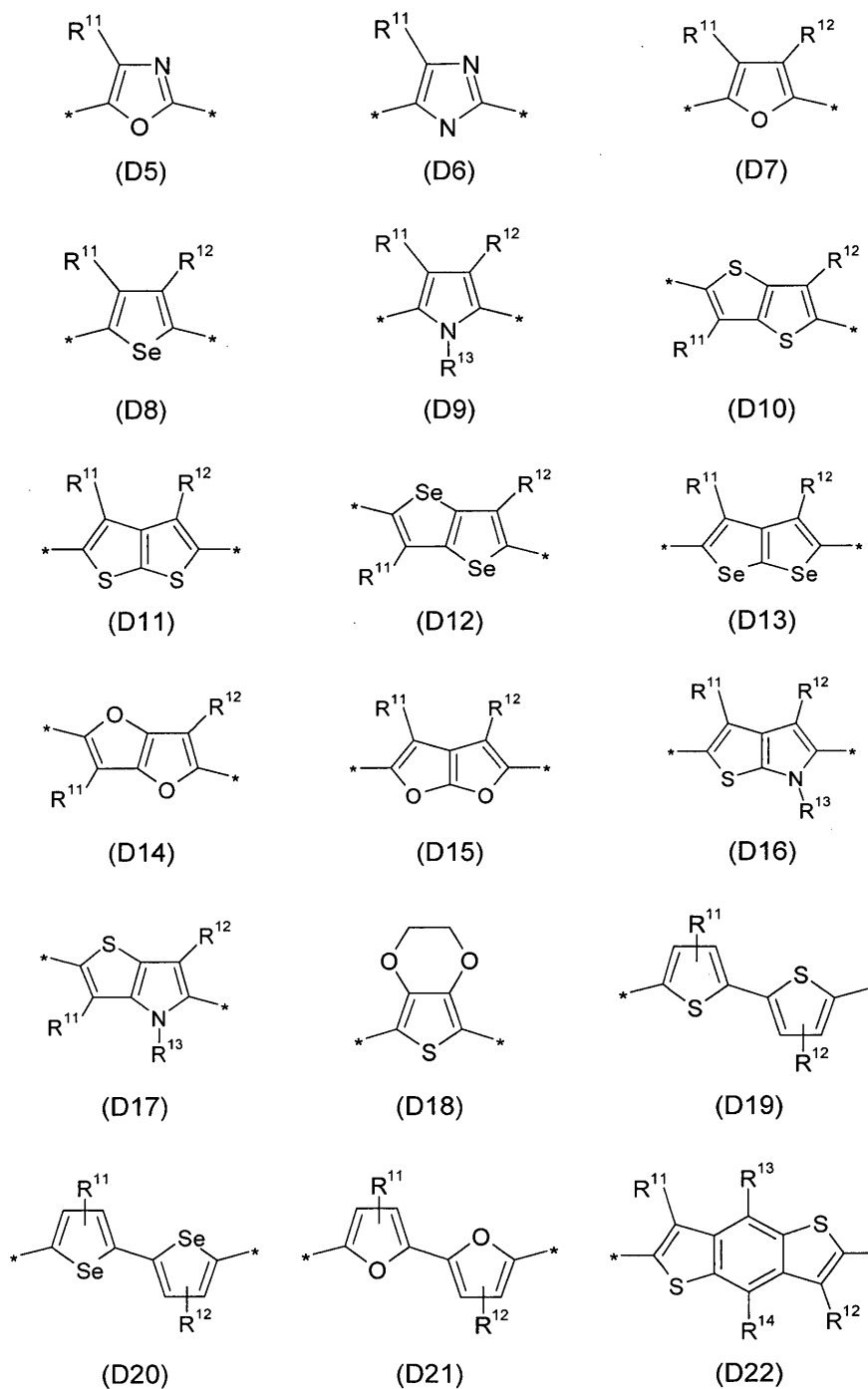
- 동일한 단위 (Ar^1-D-Ar^2) 또는 $(D-Ar^1-D)$ 및 동일한 단위 $(Ar^1-Ac-Ar^2)$ 또는 $(Ac-Ar^1-Ac)$ 로 형성된 랜덤 또는 교차 공중합체로 이루어진, 그룹 D,

[0203] 이때, 이들 그룹 모두에서 D, A, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 상기 및 하기에 정의된 바와 같고, 그룹 A, B 및 C에서 Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 단일 결합이 아니고, 그룹 D에서 Ar^1 및 Ar^2 중 하나는 또한 단일 결합일 수 있다.

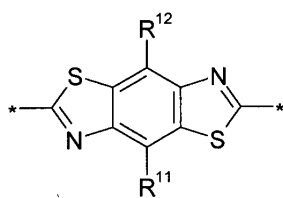
[0204] 화학식 IV 및 IVa 내지 IVk의 바람직한 중합체는 화학식 V로부터 선택된다:



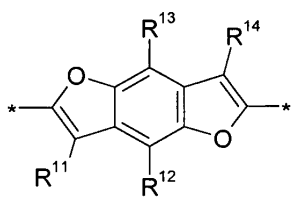
[0205]



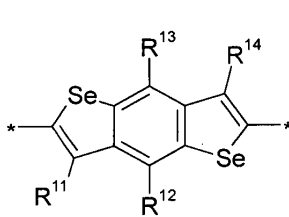
[0206]



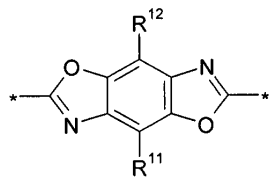
(D23)



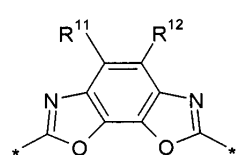
(D24)



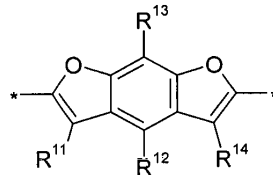
(D25)



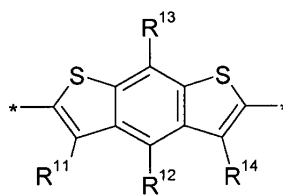
(D26)



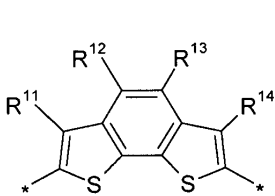
(D27)



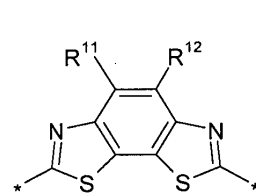
(D28)



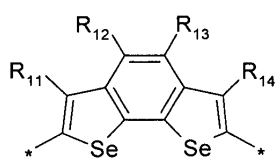
(D29)



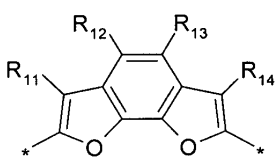
(D30)



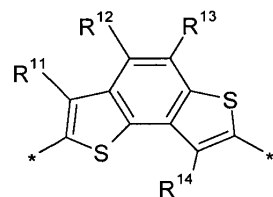
(D31)



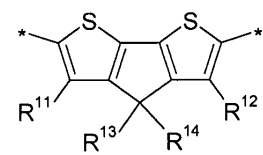
(D32)



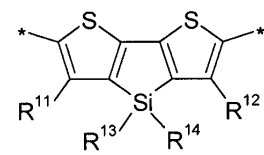
(D33)



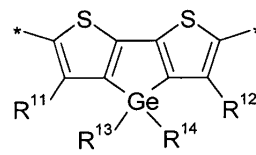
(D34)



(D35)

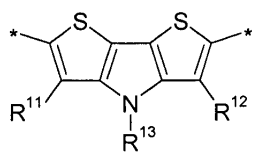


(D36)

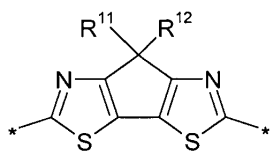


(D37)

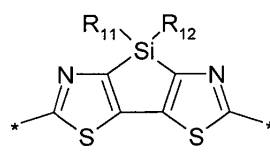
[0207]



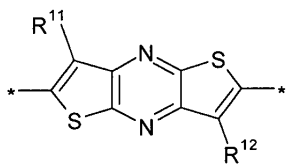
(D38)



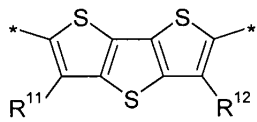
(D39)



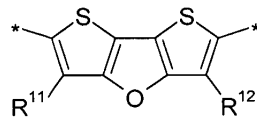
(D40)



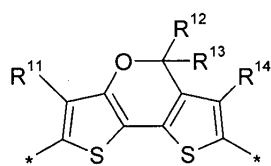
(D41)



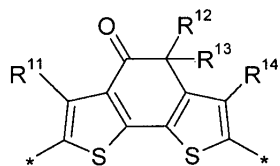
(D42)



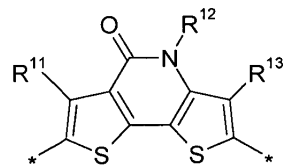
(D43)



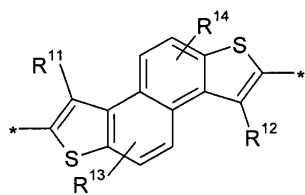
(D44)



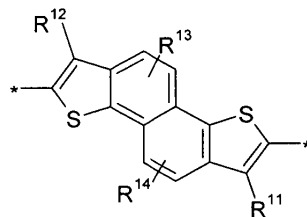
(D45)



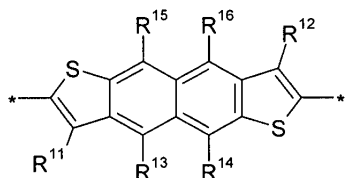
(D46)



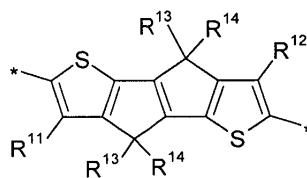
(D47)



(D48)

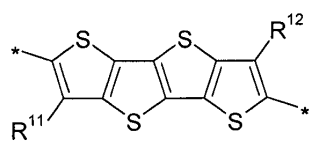


(D49)

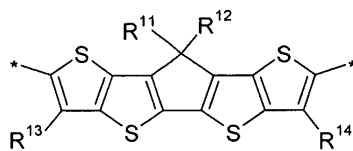


(D50)

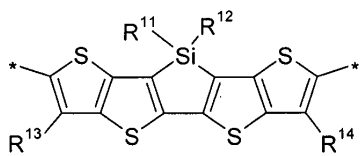
[0208]



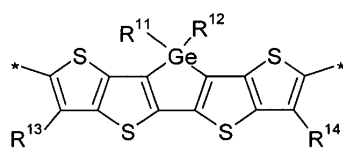
(D51)



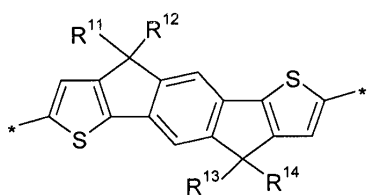
(D52)



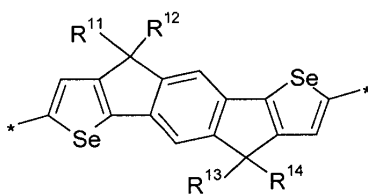
(D53)



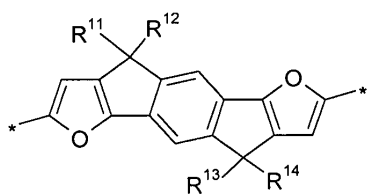
(D54)



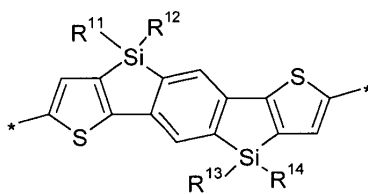
(D55)



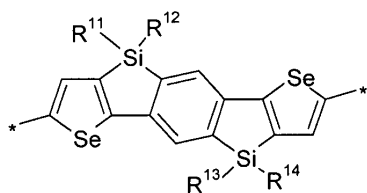
(D56)



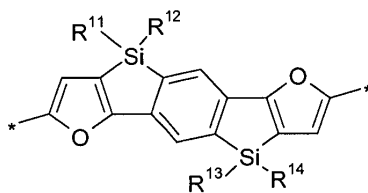
(D57)



(D58)

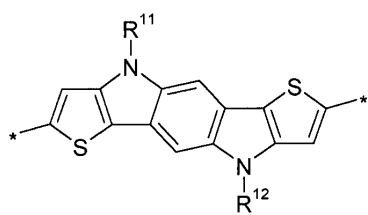


(D59)

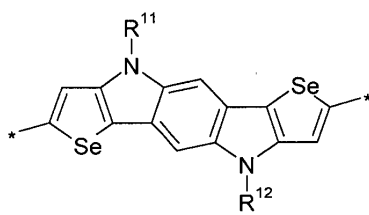


(D60)

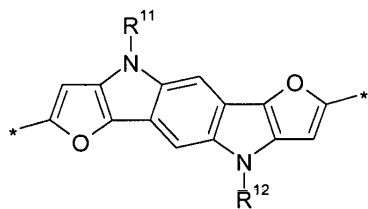
[0209]



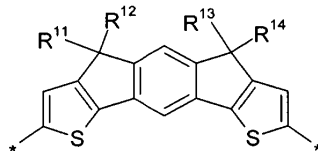
(D61)



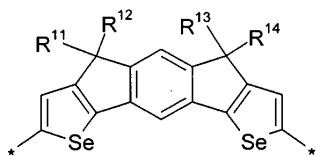
(D62)



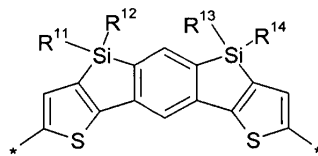
(D63)



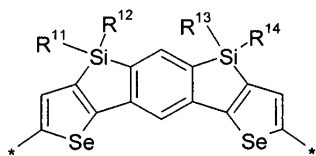
(D64)



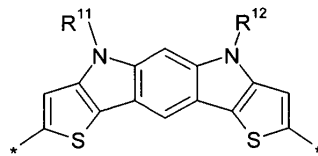
(D65)



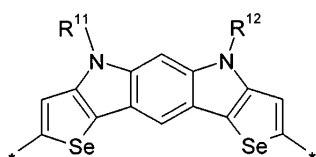
(D66)



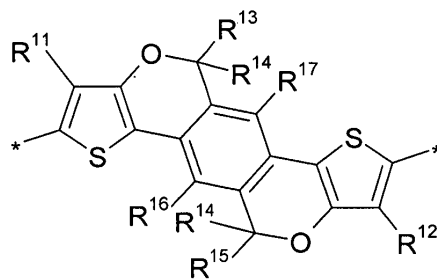
(D67)



(D68)

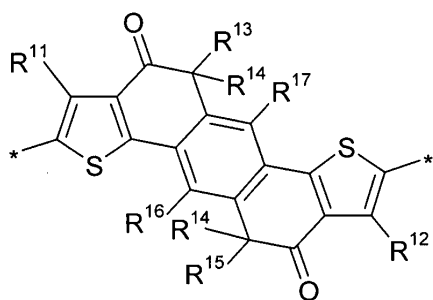


(D69)

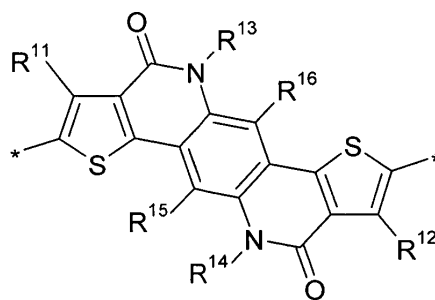


(D70)

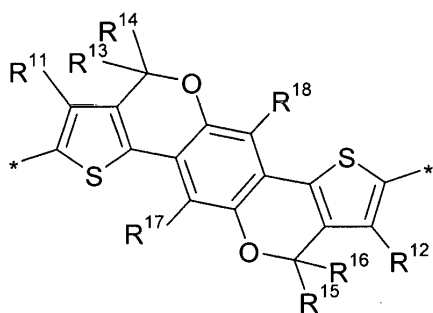
[0210]



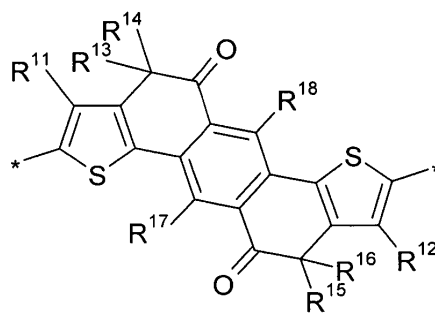
(D71)



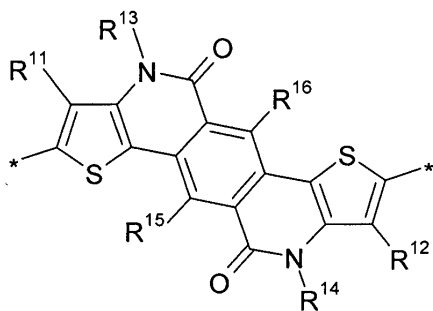
(D72)



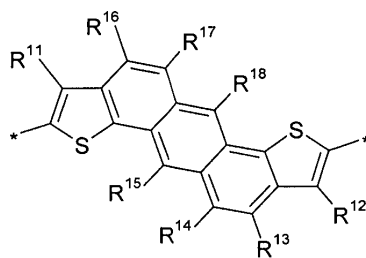
(D73)



(D74)

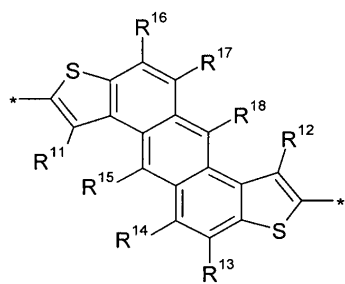


(D75)

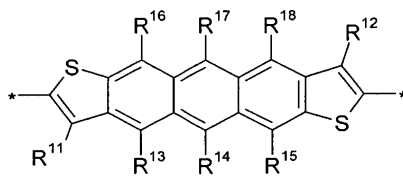


(76)

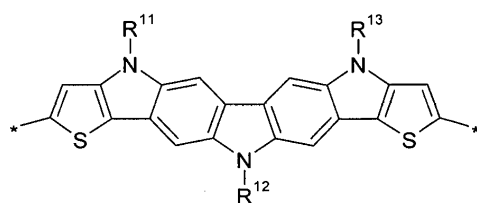
[0211]



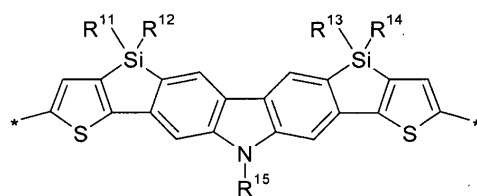
(D77)



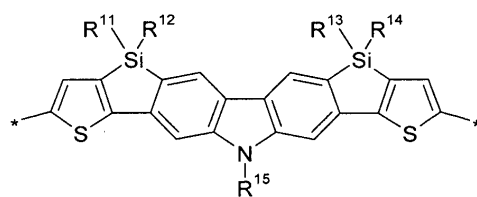
(D78)



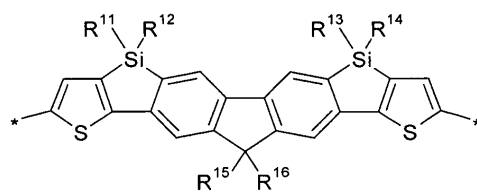
(D79)



(D80)

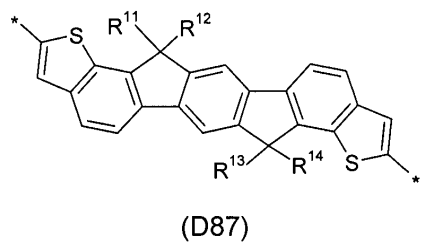
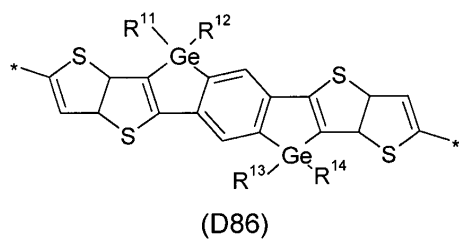
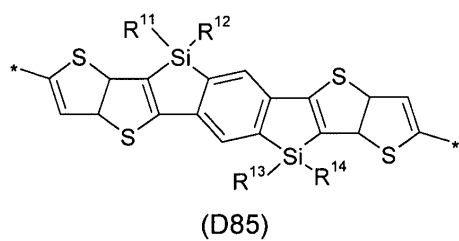
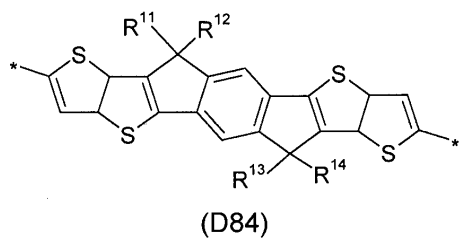
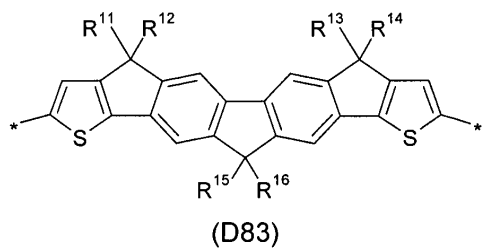


(D81)

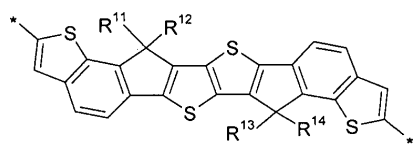


(D82)

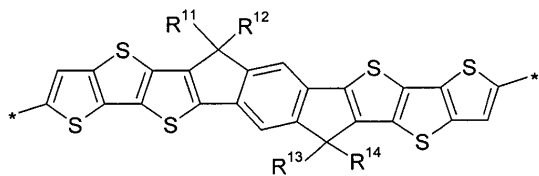
[0212]



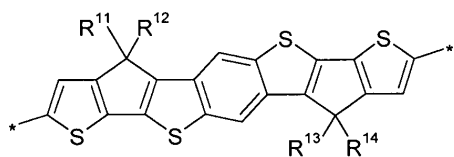
[0213]



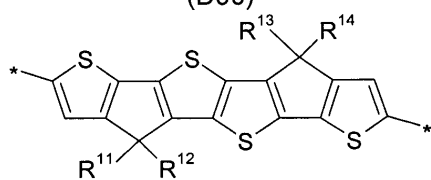
(D88)



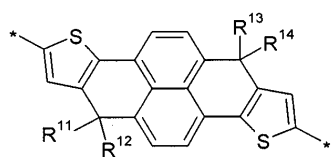
(D89)



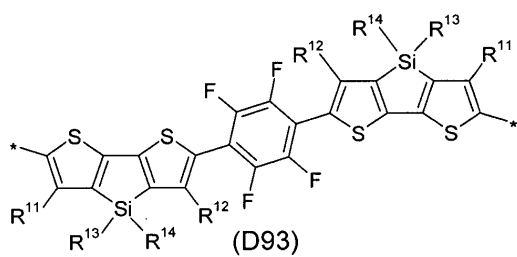
(D90)



(D91)

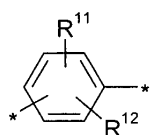


(D92)

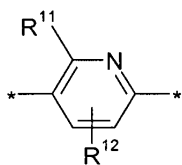


(D93)

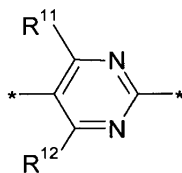
[0214]



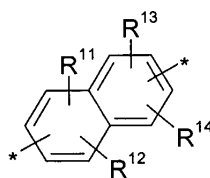
(D94)



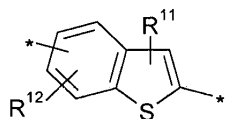
(D95)



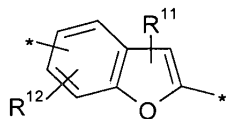
(D96)



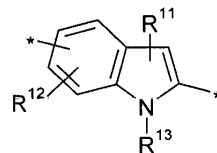
(D97)



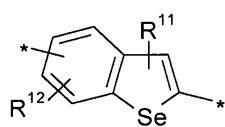
(D98)



(D99)



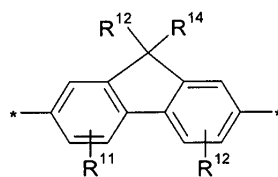
(D100)



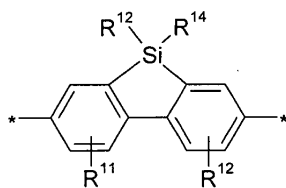
(D101)



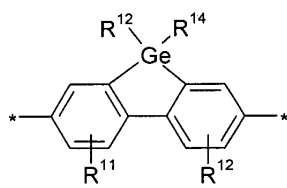
(D102)



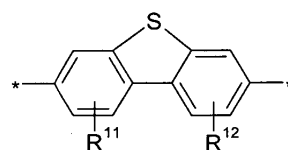
(D103)



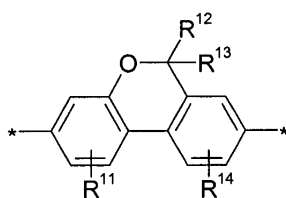
(D104)



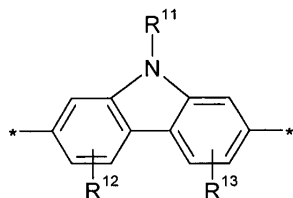
(D105)



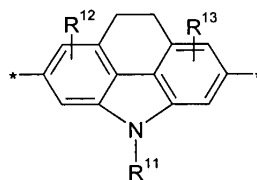
(D106)



(D107)

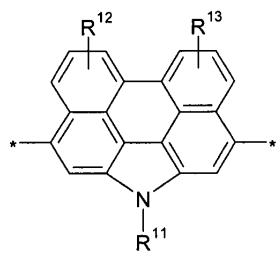


(D108)

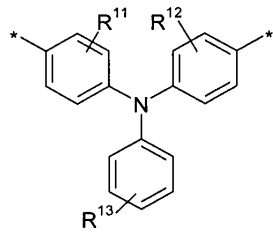


(D109)

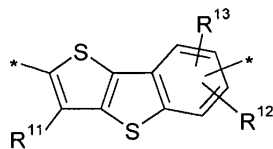
[0215]



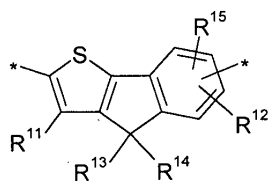
(D110)



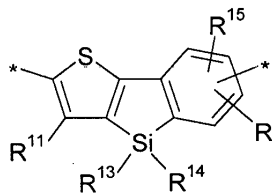
(D111)



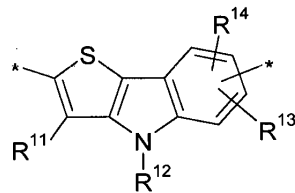
(D112)



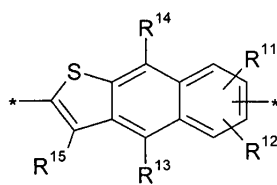
(D113)



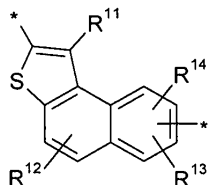
(D114)



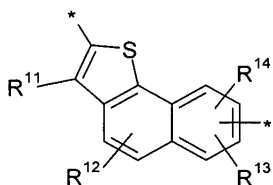
(D115)



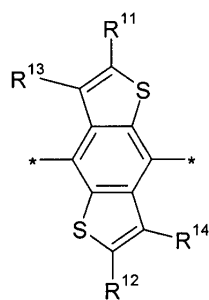
(D116)



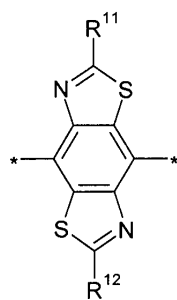
(D117)



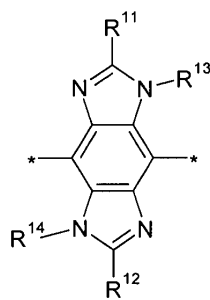
(D118)



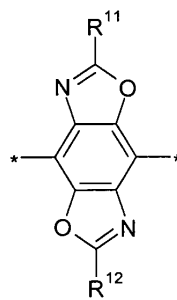
(D119)



(D120)

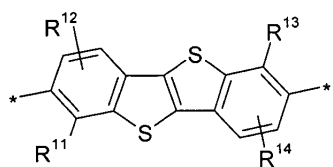


(D121)

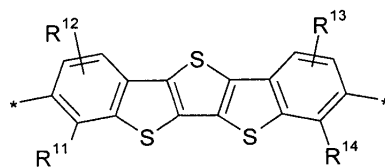


(D122)

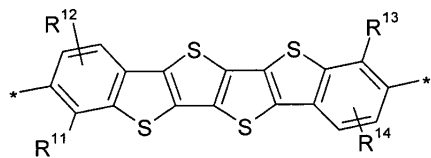
[0216]



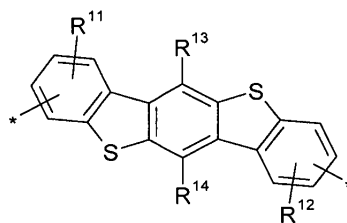
(D123)



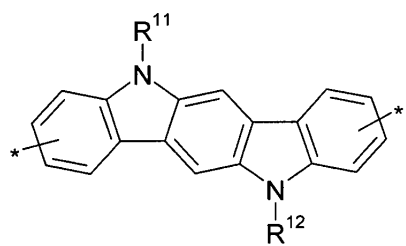
(D124)



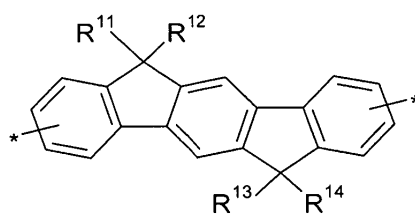
(D125)



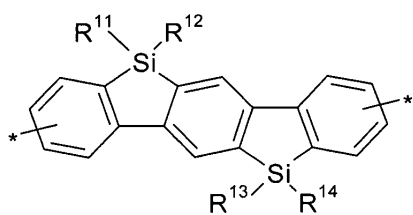
(D126)



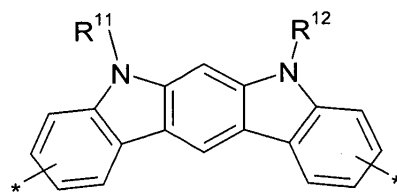
(D127)



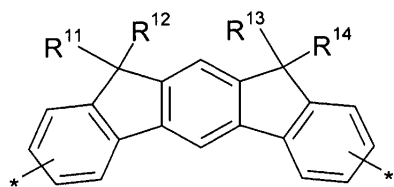
(D128)



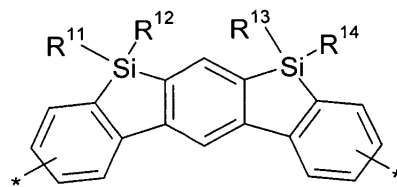
(D129)



(D130)

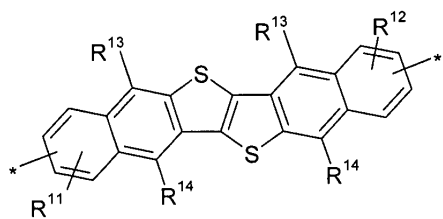


(D131)

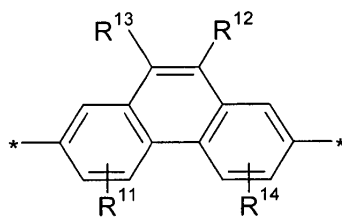


(D132)

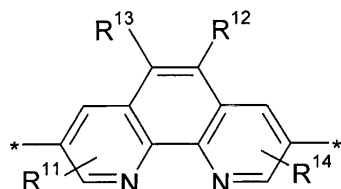
[0217]



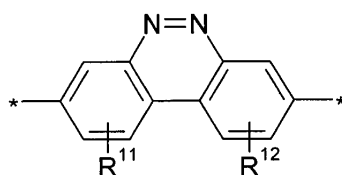
(D133)



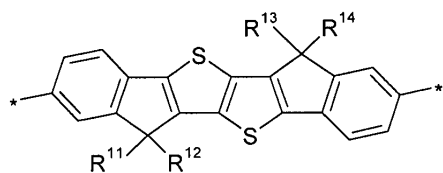
(D134)



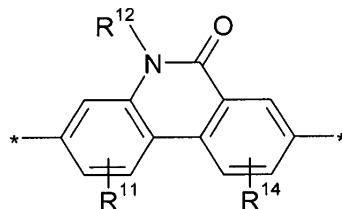
(D135)



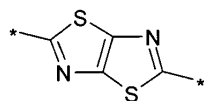
(D136)



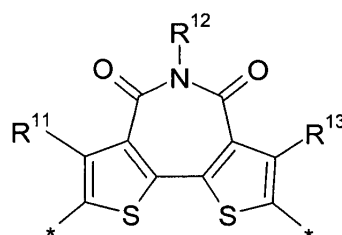
(D137)



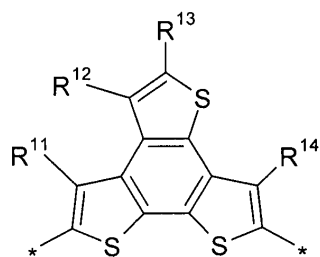
(D138)



(D139)



(D140)



(D141)

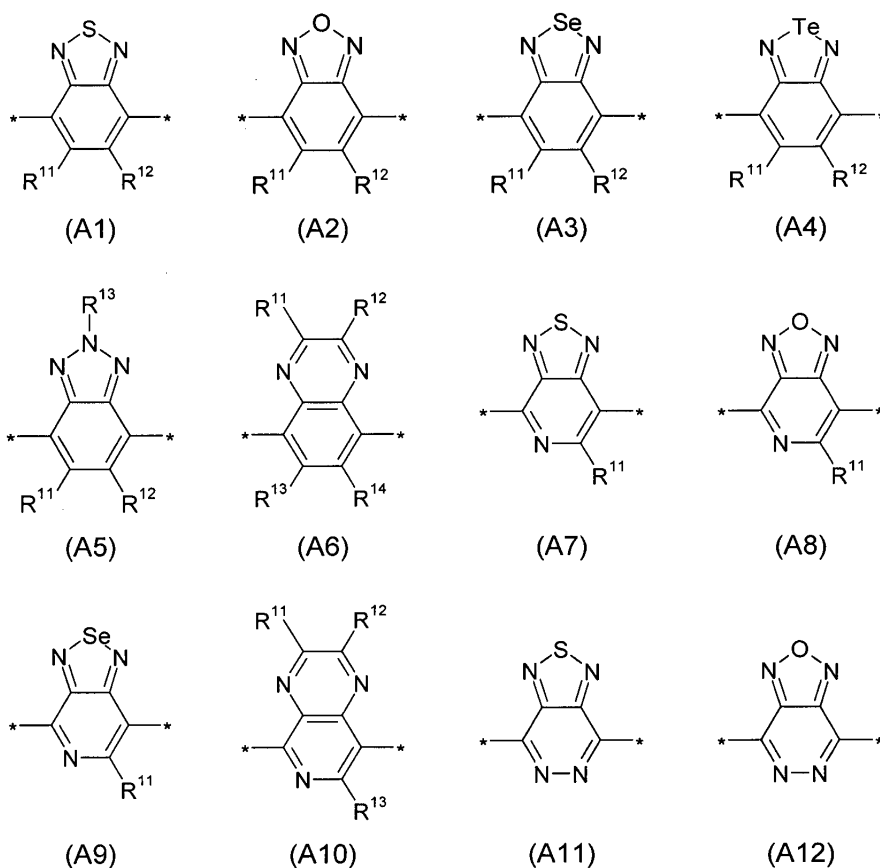
상기 식에서, "쇄(chain)"는 화학식 IV 또는 IVa 내지 IVk의 중합체쇄를 나타내고, R^{21} 및 R^{22} 는, 각각 서로 독립적으로, 상기 정의된 R^5 의 의미 중 하나를 갖거나, 각각 서로 독립적으로, H, F, Br, Cl, I, $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $-\text{CHO}$, $-\text{CR}'=\text{CR}''_2$, $-\text{SiR}'\text{R}''\text{R}'''$, $-\text{SiR}'\text{X}'\text{X}''$, $-\text{SiR}'\text{R}''\text{X}'$, $-\text{SnR}'\text{R}''\text{R}'''$, $-\text{BR}'\text{R}''$, $-\text{B}(\text{OR}')(\text{OR}'')$, $-\text{B}(\text{OH})_2$, $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{R}'$, $-\text{C}\equiv\text{CH}$, $-\text{C}\equiv\text{C}-\text{SiR}'_3$, $-\text{ZnX}'$ 또는 말단캡 기를 나타내고, X' 및 X'' 는 할로젠을 나타내고, R' , R'' 및 R''' 은, 각각 서로 독립적으로, 화학식 I에 주어진 R^0 의 의미 중 하나를 갖고, R' , R'' 및 R''' 중 2개는 또한, 이들이 부착되는

헤테로원자와 함께 고리를 형성할 수 있다.

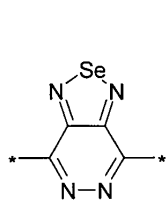
[0221] 바람직한 말단캡 기 R^{21} 및 R^{22} 는 H, C_{1-20} 알킬, 또는 임의적으로 치환된 C_{6-12} 아릴 또는 C_{2-10} 헤테로아릴, 매우 바람직하게는 H 또는 페닐이다.

[0222] 화학식 IV, IVa 내지 IVk 또는 V로 나타내지는 중합체에서, x, y 및 z는 각각 단위 A, B 및 C의 물분율을 나타내고, n은 중합의 정도 또는 단위 A, B 및 C의 총 수를 나타낸다. 이들 화합물은 A, B 및 C의 블록 공중합체, 랜덤 또는 통계적 공중합체 및 교차 공중합체, 또한 A의 동중중합체($x>0$ 및 $y=z=0$ 인 경우)를 포함한다.

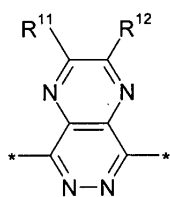
[0223] 바람직하게는 D, Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된다:



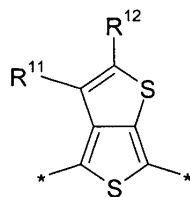
[0224]



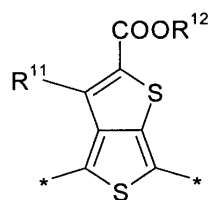
(A13)



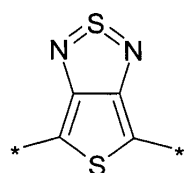
(A14)



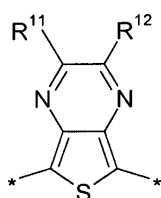
(A15)



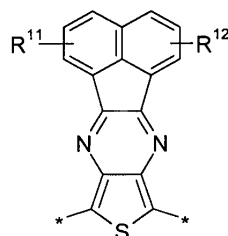
(A16)



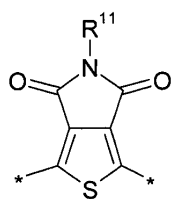
(A17)



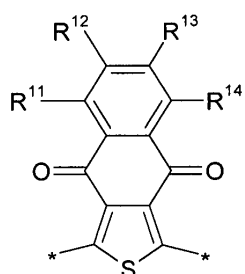
(A18)



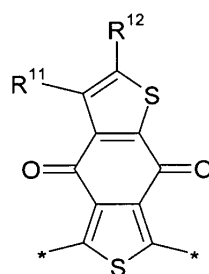
(A19)



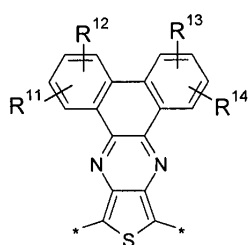
(A20)



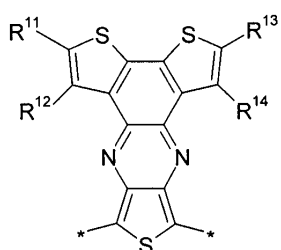
(A21)



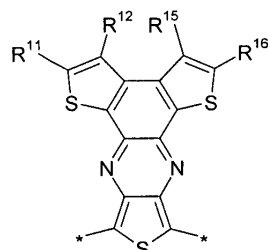
(A22)



(A23)

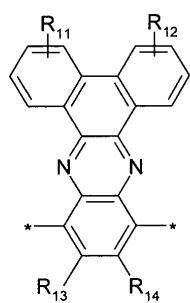


(A24)

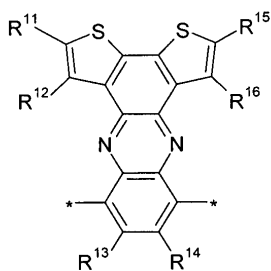


(A25)

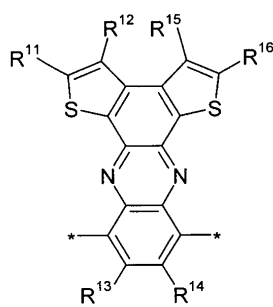
[0225]



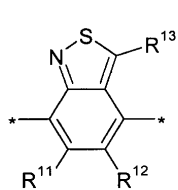
(A26)



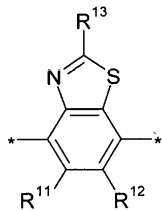
(A27)



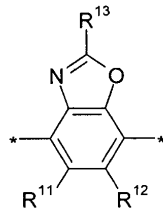
(A28)



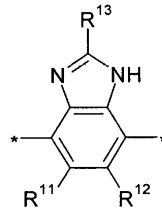
(A29)



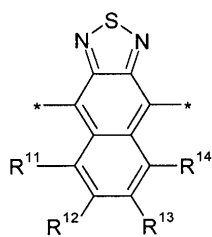
(A30)



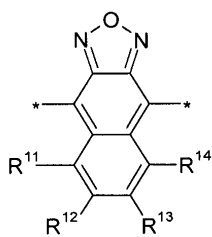
(A31)



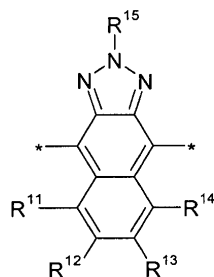
(A32)



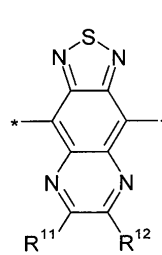
(A33)



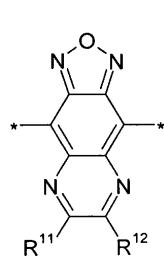
(A34)



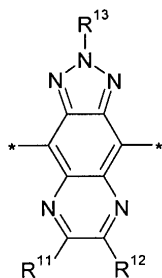
(A35)



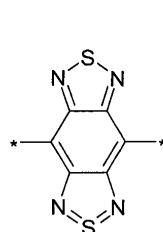
(A36)



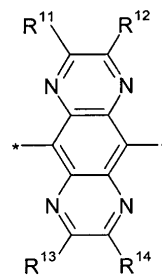
(A37)



(A38)

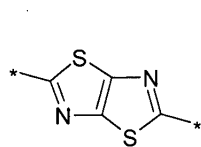


(A39)

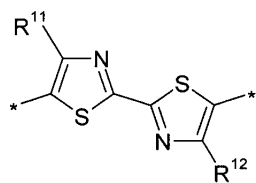


(A40)

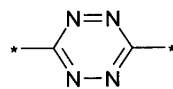
[0226]



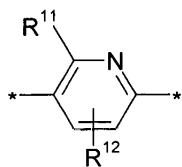
(A41)



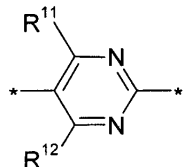
(A42)



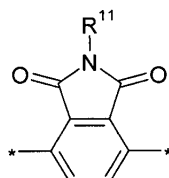
(A43)



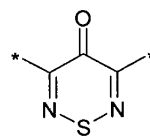
(A44)



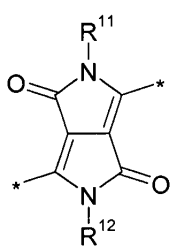
(A45)



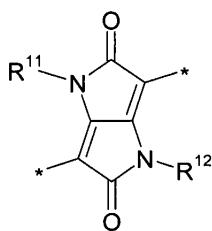
(A46)



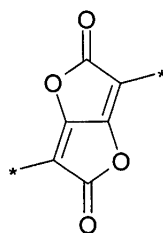
(A47)



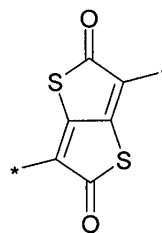
(A48)



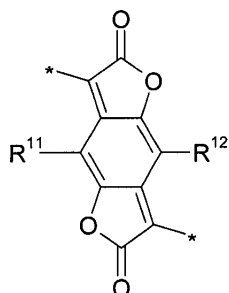
(A49)



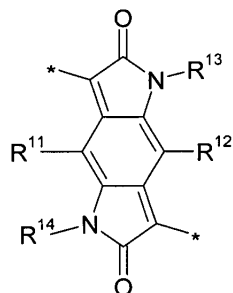
(A50)



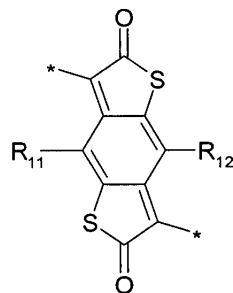
(A51)



(A52)

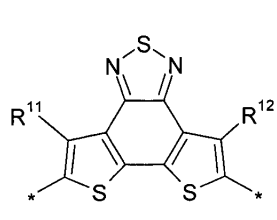


(A53)

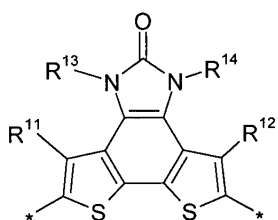


(A54)

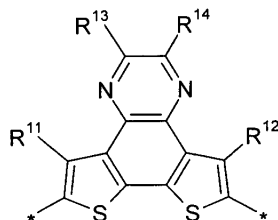
[0227]



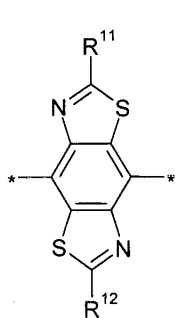
(A55)



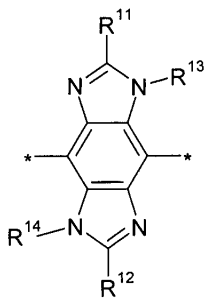
(A56)



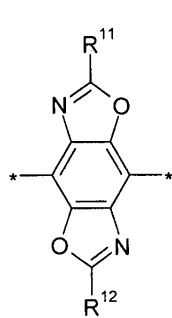
(A57)



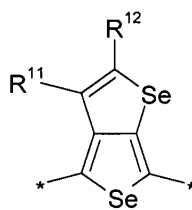
(A58)



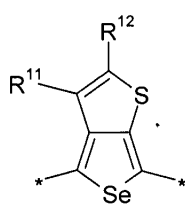
(A59)



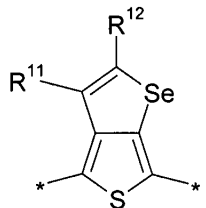
(A60)



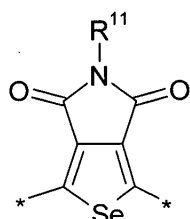
(A61)



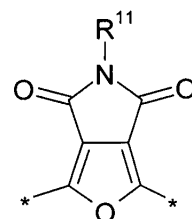
(A62)



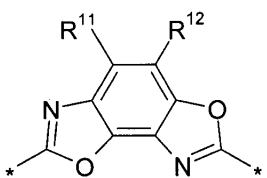
(A63)



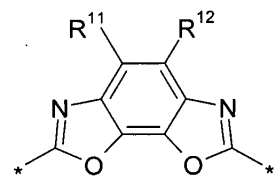
(A64)



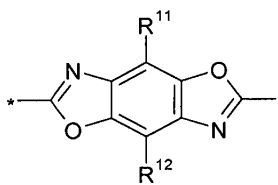
(A65)



(A66)

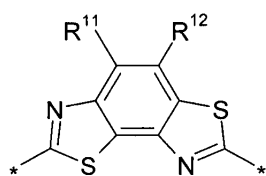


(A67)

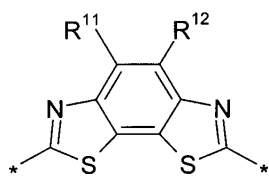


(A68)

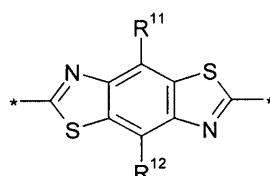
[0228]



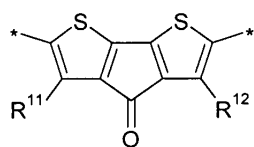
(A69)



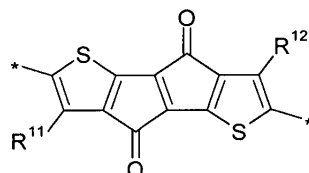
(A70)



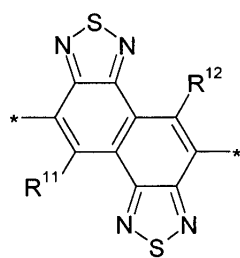
(A71)



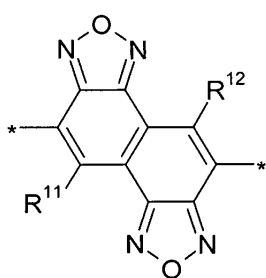
(A72)



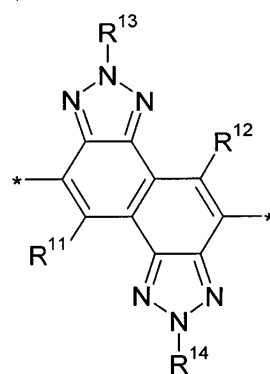
(A73)



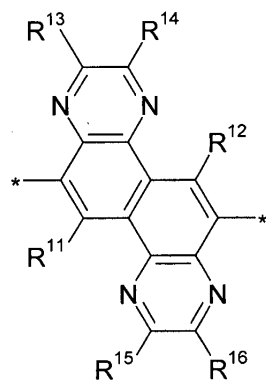
(A74)



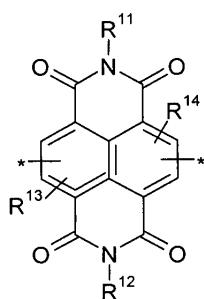
(A75)



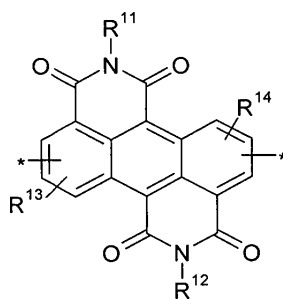
(A76)



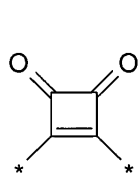
(A77)



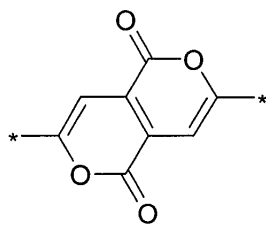
(A78)



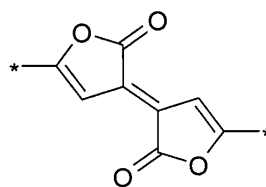
(A79)



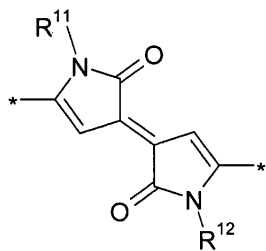
(A80)



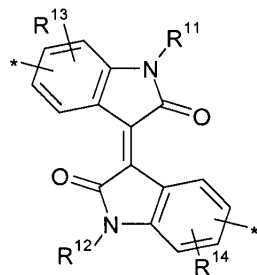
(A81)



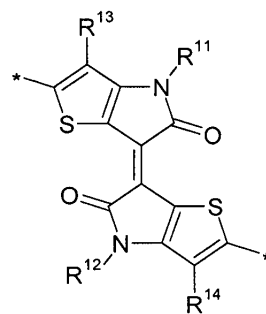
(A82)



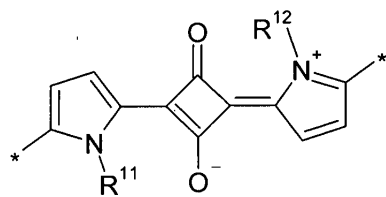
(A83)



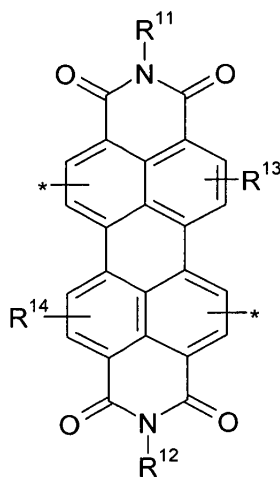
(A84)



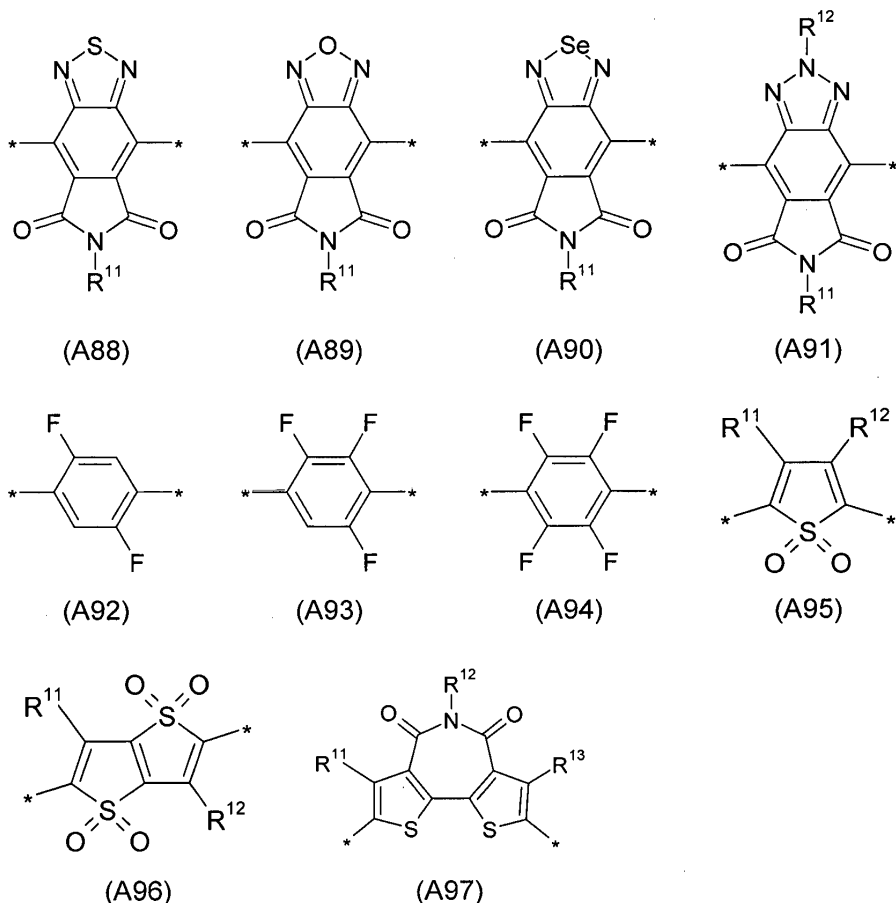
(A85)



(A86)



(A87)



[0231]

[0232]

상기 식에서, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} , R^{17} 및 R^{18} 은 서로 독립적으로 H를 나타내거나 상기 및 하기에 정의된 R^S 에 정의된 의미를 갖는다.

[0233]

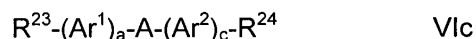
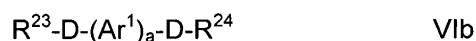
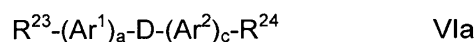
또한 바람직하게는 Ac , Ar^1 , Ar^2 및 Ar^3 은 하기 화학식으로 이루어진 군으로부터 선택된다:

[0234]

상기 식에서, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} 및 R^{16} 은, 각각 서로 독립적으로, H를 나타내거나 상기 및 하기에 정의된 R^S 의 의미 중 하나를 갖는다.

[0235]

상기 중합체는 예컨대 하기 화학식으로부터 선택된 단량체로부터 제조될 수 있다:



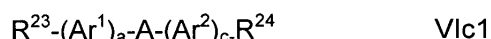
[0236]

[0237]

상기 식에서, A , D , Ar^1 , Ar^2 , a 및 b 는 화학식 IIa 및 IIb의 의미를 갖거나, 상기 및 하기에 기술된 바람직한 의미 중 하나를 갖고, R^{23} 및 R^{24} 는, 바람직하게는 각각 서로 독립적으로, H, Cl, Br, I, 0-토실레이트, 0-트라이플레이트, 0-메실레이트, 0-노나-플레이트, $-SiMe_2F$, $-SiMeF_2$, $-O-SO_2Z^1$, $-B(OZ^2)_2$, $-CZ^3=C(Z^3)_2$, $-C\equiv CH$, $-C\equiv CSi(Z^1)_3$, $-ZnX^0$ 및 $-Sn(Z^4)_3$ (이때 X^0 은 할로젠, 바람직하게는 Cl, Br 또는 I이고, Z^{1-4} 는, 임의적으로 치환된 알킬 및 아릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, 2개의 기 Z^2 은 또한 함께 환형 기를 형성할 수 있음)로부터 선택

된다.

[0238] 적합한 단량체는 예컨대 하기 하위화학식으로부터 선택된다:



[0239]

[0240] 상기 식에서, A, D, Ar^1 , Ar^2 , a, c, R^{23} 및 R^{24} 는 화학식 VIa 내지 VId에 정의된 바와 같다.

[0241]

중합체는 당업자에게 공지되어 있고 문헌에 기재되어 있는 방법에 따르거나 그와 유사하게 합성될 수 있다. 다른 제조 방법은 실시예로부터 선택할 수 있다. 예를 들어, 중합체는 아릴-아릴 커플링 반응, 예컨대 야마모토(Yamamoto) 커플링, 스즈키(Suzuki) 커플링, 슈틸레(Stille) 커플링, 소노가시라(Sonogashira) 커플링, C-H 활성화 커플링, 헵(Heck) 커플링 또는 부흐발트(Buchwald) 커플링으로 적합하게 제조될 수 있다. 스즈키 커플링, 슈틸레 커플링 및 야마모토 커플링이 특히 바람직하다. 중합되어 반복 단위의 중합체를 형성하는 단량체는 당업자에게 공지된 방법에 따라 제조될 수 있다.

[0242]

예컨대 중합체는 화학식 VIa 내지 VId 및 이의 하위화학식으로부터 선택된 하나 이상의 단량체를 아릴-아릴 커플링 반응으로 커플링시켜 제조될 수 있고, 이때 R^{23} 및 R^{24} 는 Cl, Br, I, $-B(OZ^2)_2$ 및 $-Sn(Z^4)_3$ 로부터 선택된다.

[0243]

상기 및 하기에 기재된 공정에서 사용된 바람직한 아릴-아릴 커플링 및 중합 방법은 야마모토 커플링, 쿠마다 커플링, 네기시 커플링, 스즈키 커플링, 슈틸레 커플링, 소노가시라 커플링, 헵 커플링, C-H 활성화 커플링, 울만 또는 부흐발트 커플링이다. 특히 바람직하게는 스즈키 커플링, 네기시 커플링, 슈틸레 커플링 및 야마모토 커플링이다. 스즈키 커플링은 예를 들면 WO 00/53656 A1에 기재되어 있다. 네기시 커플링은 예를 들면 문헌[J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1977, 683-684]에 기재되어 있다. 야마모토 커플링은 예를 들면 문헌[T. Yamamoto et al., Prog. Polym. Sci., 1993, 17, 1153-1205] 또는 WO 2004/022626 A1에 기재되어 있고, 슈틸레 커플링은 예를 들면 문헌[Z. Bao et al., J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 12426-12435]에 기재되어 있다. 예를 들면, 야마모토 커플링을 사용하는 경우, 바람직하게는 2개의 반응성 할라이드 기를 갖는 단량체가 사용된다. 스즈키 커플링을 사용하는 경우, 바람직하게는 2개의 반응성 보론산 또는 보론산 에스터 기 또는 2개의 반응성 할라이드 기를 갖는 화학식 VIa 내지 VId 및 이의 하위화합물의 단량체가 사용된다. 슈틸레 커플링을 사용하는 경우, 바람직하게는 2개의 반응성 스테난 기 또는 2개의 반응성 할라이드 기를 갖는 단량체가 사용된다. 네기시 커플링을 사용하는 경우, 바람직하게는 2개의 반응성 유기아연 기 또는 2개의 반응성 할라이드 기를 갖는 단량체가 사용된다.

[0244]

특히 스즈키, 네기시 또는 슈틸레 커플링에 바람직한 촉매는 Pd(0) 착체 또는 Pd(II) 염으로부터 선택된다. 바람직한 Pd(0) 착체는 하나 이상의 포스핀 리간드, 예컨대 $Pd(Ph_3P)_4$ 를 갖는 것이다. 또 다른 바람직한 포스핀 리간드는 트리스(오르토-톨릴)포스핀, 즉 $Pd(o-Tol_3P)_4$ 이다. 바람직한 Pd(II) 염은 팔라듐 아세테이트, 즉 $Pd(OAc)_2$ 을 포함한다. 또는, Pd(0) 착체는 Pd(0) 다이벤질리덴아세톤 착체, 예를 들어 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0), 비스(다이벤질리덴아세톤)팔라듐(0), 또는 Pd(II) 염 예를 들어 팔라듐 아세테이트와 포스

핀 리간드, 예를 들어 트라이페닐포스핀, 트리스(오르토-톨릴)포스핀 또는 트라이(3급-부틸)포스핀을 혼합하여 제조될 수 있다. 스즈키 중합은 염기, 예를 들어 나트륨 카보네이트, 칼륨 카보네이트, 리튬 수산화물, 칼륨 포스페이트 또는 유기 염기 예컨대 테트라에틸암모늄 카보네이트 또는 테트라에틸암모늄 수산화물의 존재하에 수행된다. 야마모토 중합은 Ni(0) 착체, 예를 들어 비스(1,5-사이클로옥타다이엔일) 니켈(0)을 사용한다.

- [0245] 스즈키 및 슈틸레 중합은 단독 중합체뿐만 아니라 통계적, 교대 및 블록 랜덤 공중합체를 제조하는 데 사용될 수 있다. 통계적 또는 블록 공중합체는 예를 들면 상기 화학식 VI의 단량체 또는 이의 하위 화학식으로부터 제조될 수 있으며, 이때 반응성 기 중 하나는 할로젠이고 다른 반응성 기는 보론산, 보론산 유도체 기 및 알킬 스테난이다. 통계적, 교대 및 블록 공중합체의 합성은 예를 들면 WO 03/048225 A2 또는 WO 2005/014688 A2에 상세히 기재되어 있다.
- [0246] 용매를 비롯한 본 발명에 따른 제형에서의 본 발명의 풀러렌 유도체 또는 풀러렌 혼합물의 농도는, 바람직하게는 0.1 내지 10중량%, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5 중량%이다. 본 발명에 따른 풀러렌 혼합물, 더 구체적으로는 풀러렌 유도체/중합체 혼합물(즉 용매 배제)에서의 본 발명의 풀러렌 유도체의 농도는, 바람직하게는 10 내지 90 중량%, 매우 바람직하게는 33 % 내지 80 중량%이다.
- [0247] 본 발명의 또 다른 양태는, 본 발명의 하나 이상의 풀러렌 유도체 또는 상기 기술된 풀러렌 혼합물을 포함하고, 바람직하게는 유기 용매로부터 선택된 하나 이상의 용매를 추가로 포함하는 제형에 관한 것이다.
- [0248] 이러한 제형은 바람직하게는 OPV 또는 OPD 장치와 같은 OE 장치의 반도체성 층의 제조를 위한 담체로서 사용되고, 이때 풀러렌 유도체 또는 풀러렌 혼합물은 예컨대 광활성층에 사용된다.
- [0249] 임의적으로, 상기 제형은 추가로 예컨대 WO 2005/055248 A1에 기술된 바와 같이 유변학적 특성을 조정하기 위한 하나 이상의 결합제를 포함한다.
- [0250] 본 발명에 따른 제형은 바람직하게는 용액을 형성한다.
- [0251] 본 발명은 추가로, 상기 및 하기에 기술된 본 발명의 풀러렌 유도체 또는 풀러렌 혼합물을 포함하는 전자 장치, 또는 이를 포함하는 반도체성 층을 제공한다.
- [0252] 특히 바람직한 장치는 OFET, TFT, IC, 논리 회로, 커패시터, RFID 태그, OLED, OLET, OPED, OPV, OPD, 태양 전지, 레이저 다이오드, 광전도성체, 광검출기, 전자사진 장치, 전자사진 기록 장치, 유기 기억 장치, 센서 장치, 전하 주입층, 쇼트키 다이오드, 평탄화층, 대전방지 필름, 전도성 기관 및 전도성 패턴이다.
- [0253] 특히 바람직한 전자 장치는 OFET, OLED, OPV 및 OPD 장치, 특히 벌크 헤테로접합 (BHJ) OPV 장치 및 OPD 장치이다. OFET에서, 예컨대 드레인 및 소스 사이의 상기 활성 반도체 채널은 본 발명의 층을 포함할 수 있다. 또 다른 실시예에서, OLED 장치에서, 전하(정공 또는 전자) 주입 또는 수송 층은 본 발명의 층을 포함할 수 있다.
- [0254] OPV 또는 OPD 장치에서의 용도를 위해, 바람직하게는 p-형(전자 공여체) 반도체 및 n-형(전자 수용체) 반도체를 포함하는 풀러렌 혼합물이 사용된다. 상기 p-형 반도체는 예를 들어 상기 도시된 바와 같은 화학식 IIa, IIb 또는 III의 반복 단위, 또는 화학식 IV, V 또는 이의 하위화학식의 중합체, 소분자, 2개 이상의 중합체의 혼합물, 또는 하나 이상의 중합체와 하나 이상의 소분자의 혼합물을 포함하는 공액결합된 중합체이다. 상기 n-형 반도체는 본 발명의 풀러렌 유도체, 2개 이상의 풀러렌의 혼합물이고, 이들 중 하나 이상은 본 발명의 풀러렌 유도체이다.
- [0255] 상기 장치는 또한 바람직하게는 활성층의 일면에 투명 또는 반투명 기관 상에 제 1 투명 또는 반투명 전극 및 활성층의 반대편에 제 2 금속 또는 반투명 전극을 포함한다.
- [0256] 바람직하게는, 본 발명에 따른 활성층은 장치 속성을 향상시키기 위해 추가의 유기 및 무기 화합물과 추가로 블렌딩된다. 예를 들어, 문헌[*Adv. Mater.* **2013**, 25 (17), 2385-2396] 및 [Adv. Ener. Mater. 10.1002/aenm.201400206]에 기재된 근접장 효과(즉 플라즈몬 효과)로 인한 광수확 향상을 위한 금속 입자 예컨대 Au 또는 Ag 나노입자 또는 Au 또는 Ag 나노프리즘, 문헌[*Adv. Mater.* **2013**, 25(48), 7038-7044]에 기재된 광전도성 향상을 위한 분자 도펀트 예컨대 2,3,5,6-테트라플루오로-7,7,8,8-테트라시아노퀴노다이에탄, 또는 UV 흡수제 및/또는 항-라디칼제 및/또는 항산화제로 구성된 안정화제 예컨대 WO 2012095796 A1 및 WO 2013021971 A1에 기재된 2-하이드록시벤조페논, 2-하이드록시페닐벤조트리아졸, 옥살산 아닐리드, 하이드록시페닐 트리아진, 메로시아닌, 장애 페놀, N-아릴-티오모폴린, N-아릴-티오모폴린-1-옥사이드, N-아릴-티오모폴린-1,1-다이옥사이드, N-아릴-티아졸리딘, N-아릴-티아졸리딘-1-옥사이드, N-아릴-티아졸리딘-1,1-다이옥사이드 및 1,4-다

이아자바이사이클로[2.2.2]옥탄.

- [0257] 상기 장치는 바람직하게는 예를 들어 문헌[*J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 12331]에 기재된 바와 같은 UV 내지 가시광 광-변환 층 또는 문헌[*J. Appl. Phys.* **2013**, *113*, 124509]에 기재된 바와 같은 NIR 내지 가시광 또는 IR 내지 NIR 광-변환 층을 추가로 포함할 수 있다.
- [0258] 또한, 바람직하게는 OPV 또는 OPD 장치는 활성층과 제1 또는 제2전극 사이에, 금속 산화물 예를 들어 ZTO, MoO_x, NiO_x, 도핑된 공액결합된 중합체 예를 들어 PEDOT:PSS 및 폴리피롤-폴리스티렌 셀로노이트(PPy:PSS), 공액 중합체 예를 들어 폴리트라이아릴아민(PTAA), 유기 화합물 예를 들어 치환된 트라이아릴 아민 유도체 예를 들어 N,N'-다이페닐-N,N'-비스(1-나프틸)(1,1'-바이페닐)-4,4'-다이아민(NPB), N,N'-다이페닐-N,N'-(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민(TPD), 그래핀-계 물질 예를 들어 그래핀 산화물 및 그래핀 양자점과 같은 물질을 포함하는 정공 차단 층 및/또는 전자 수송 층으로서, 또는, 다르게는, 금속 산화물 예를 들어 ZnO_x, TiO_x, AZO(알루미늄 도핑된 아연 산화물), 염 예를 들어 LiF, NaF, CsF, 공액 중합체 전해질 예를 들어 폴리[3-(6-트라이메틸암모늄헥실)티오펜], 폴리(9,9-비스(2-에틸헥실)-플루오렌)-b-폴리[3-(6-트라이메틸암모늄헥실)티오펜], 또는 폴리[(9,9-비스(3'-(N,N-다이메틸아미노)프로필)-2,7-플루오렌)-alt-2,7-(9,9-다이옥틸플루오렌)], 중합체 예를 들어 폴리(에틸렌이민) 또는 가교결합된 N-함유 화합물 유도체 또는 유기 화합물 예를 들어 트리스(8-퀴놀리놀레이토)-알루미늄(III)(Alq₃), 페난트론 유도체 또는 C₆₀ 또는 C₇₀-계 풀러렌(예를 들어 문헌[*Adv. Energy Mater.* **2012**, *2*, 82-86]에 기재됨)과 같은 물질을 포함하는 정공 차단층 및/또는 전자 수송 층으로서 작용하는 하나 이상의 추가적 완충층을 포함한다.
- [0259] 본 발명에 따른 풀러렌 유도체 및 중합체를 포함하는 풀러렌 혼합물에서, 중합체:풀러렌 유도체의 비는 바람직하게는 중량 기준으로 5:1 내지 1:5, 더욱 바람직하게는 1:1 내지 1:3, 가장 바람직하게는 1:1 내지 1:2이다. 또한, 중합체성 결합체는 5 내지 95 중량% 포함된다. 결합체의 예는 폴리스티렌(PS), 폴리프로필렌(PP) 및 폴리메틸메타크릴레이트(PMMA)를 포함한다.
- [0260] BHJ OPV 장치와 같은 OE 장치에서의 박층을 제조하기 위해, 본 발명의 풀러렌 유도체, 풀러렌 혼합물 또는 제형은 임의의 적합한 방법에 의해 침착될 수 있다. 장치의 액체 코팅이 진공 침착 기술보다 더 바람직하다. 용액 침착 방법이 특히 바람직하다. 본 발명의 제형은 다수의 액체 코팅 기술의 사용을 가능하게 한다. 바람직한 침착 기술은 비-제한적으로 침지 코팅, 스핀 코팅, 잉크젯 인쇄, 노즐 인쇄, 활판 인쇄, 스크린 인쇄, 그라비아 인쇄, 닥터 블레이드 코팅, 롤러 인쇄, 역롤러 인쇄, 오프셋 리소그래피 인쇄, 건조 오프셋 리소그래피 인쇄, 플렉소그래픽 인쇄, 웹 인쇄, 분무 코팅, 커튼 코팅, 브러시 코팅, 슬롯 염료 코팅 또는 패드 인쇄를 포함한다. OPV 장치 및 모듈 제작을 위해, 가요성 기관과 상용성인 영역 인쇄 방법, 예를 들어 슬롯 염료 코팅, 분무 코팅 등이 바람직하다.
- [0261] 본 발명에 따른 풀러렌 유도체(n-형 성분) 및 중합체(p-형 성분)의 혼합물을 함유하는 적합한 용액 또는 제형을 제조하는 경우, 적합한 용매는 모든 성분, p-형 및 n-형의 완전한 용해를 보장하고 선택된 인쇄 방법에 의해 도입되는 경계 조건(예를 들어, 유변학적 특성)을 고려하여 선택되어야 한다.
- [0262] 유기 용매가 일반적으로 이러한 목적을 위해 사용된다. 전형적인 용매는 방향족 용매, 할로겐화된 용매 또는 염화 용매, 예컨대 염화 방향족 용매일 수 있다. 바람직한 용매는 지방족 탄화수소, 염화 탄화수소, 방향족 탄화수소, 케톤, 에터 및 이들의 혼합물이다. 그 예로는 비-제한적으로 다이클로로메탄, 트라이클로로메탄, 테트라클로로메탄, 클로로벤젠, o-다이클로로벤젠, 1,2,4-트라이클로로벤젠, 1,2-다이클로로에탄, 1,1,1-트라이클로로에탄, 1,1,2,2-테트라클로로에탄, 1,8-다이요오도옥탄, 1-클로로나프탈렌, 1,8-옥탄-다이티올, 아니졸, 2-메틸아니졸, 페넨톨, 4-메틸-아니졸, 3-메틸아니졸, 2,6-다이메틸아니졸, 2,5-다이-메틸아니졸, 2,4-다이메틸아니졸, 3,5-다이메틸-아니졸, 4-플루오로아니졸, 3-플루오로-아니졸, 3-트라이플루오로-메틸아니졸, 4-플루오로-3-메틸아니졸, 2-플루오로아니졸, 톨루엔, o-자일렌, m-자일렌, p-자일렌, 자일렌 o-, m-과 p-이성질체의 혼합물, 1,2,4-트라이메틸벤젠, 1,2,3,4-테트라-메틸 벤젠, 펜틸벤젠, 메틸벤젠, 쿠멘, 사이멘, 사이클로헥실벤젠, 다이에틸벤젠, 사이클로헥산, 1-메틸나프탈렌, 2-메틸나프탈렌, 1,2-다이메틸나프탈렌, 테트라린, 데칼린, 인단, 1-메틸-4-(1-메틸에테닐)-사이클로헥산(d-리모넨), 6,6-다이메틸-2-메틸렌바이사이클로[3.1.1]헵탄(β -피넨), 2,6-루티딘, 2-플루오로-m-자일렌, 3-플루오로-o-자일렌, 2-클로로-벤조트라이플루오라이드, 2-클로로-6-플루오로톨루엔, 2,3-다이메틸피라진, 2-플루오로벤조니트릴, 4-플루오로베라트릴, 3-플루오로벤조-니트릴, 1-플루오로-3,5-다이메톡시-벤젠, 3-플루오로벤조-트라이플루오라이드, 벤조트라이플루오라이드, 트라이플루오로메톡시-벤젠, 4-플루오로벤조트라이플루오라이드, 3-플루오로피리딘, 톨루엔, 2-플루오로-톨루엔, 2-플루오로벤조트라

이플루오라이드, 3-플루오로톨루엔, 4-이소프로필바이페닐, 페닐 에터, 피리딘, 4-플루오로톨루엔, 2,5-다이플루오로톨루엔, 1-클로로-2,4-다이플루오로벤젠, 2-플루오로피리딘, 3-클로로플루오로-벤젠, 1-클로로-2,5-다이플루오로벤젠, 4-클로로플루오로벤젠, 2-클로로플루오로벤젠, 메틸 벤조에이트, 에틸 벤조에이트, 니트로벤젠, 벤즈알데하이드, 벤조니트릴, 테트라하이드로푸란, 1,4-다이옥산, 1,3-다이옥산, 모폴린, 아세톤, 메틸에틸케톤, 에틸 아세테이트, n-부틸 아세테이트, N,N-다이메틸아닐린, N,N-다이메틸폼아마이드, N-메틸피롤리돈, 다이메틸아세트아마이드, 다이메틸설폭사이드 및/또는 이들의 혼합물을 포함한다.

[0263] 특히 바람직한 용매는 비-염화된 지방족 또는 방향족 탄화수소, 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0264] 또한 바람직한 용매는 5% 미만의 할로젠화된 것이지만 비-염화된(예컨대 불화된, 브롬화된 또는 요오드화된) 지방족 또는 방향족 탄화수소 예컨대 1,8-다이요오도옥탄을 함유하는 비-염화된 지방족 또는 방향족 탄화수소 또는 이들의 혼합물로부터 선택된다.

[0265] 이러한 유형의 바람직한 용매는 1,2,4-트라이메틸벤젠, 1,2,3,4-테트라메틸 벤젠, 펜틸벤젠, 메시틸렌, 큐멘, 시멘, 사이클로헥실벤젠, 다이에틸벤젠, 테트라린, 데칼린, 2,6-루티딘, N,N-다이메틸폼아마이드, 2,3-다이메틸 피라진, 2-메틸아니졸, 페넨톨, 4-메틸-아니졸, 3-메틸아니졸, 2,5-다이메틸-아니졸, 2,4-다이메틸아니졸, 3,5-다이메틸-아니졸, N,N-다이메틸아닐린, 에틸 벤조에이트, 1-메틸나프탈렌, 2-메틸나프탈렌, N-메틸피롤리돈, 다이옥산, 4-아이소프로필바이페닐, 페닐 에터, 피리딘, 1,8-옥탄다이트올, 니트로벤젠, 1-클로로나프탈렌, p-자일렌, m-자일렌, o-자일렌, 또는 o-, m- 및 p-이성질체의 혼합물로부터 선택된다.

[0266] OPV 장치는 예를 들어 문헌으로부터 공지된 임의의 유형일 수 있다(예를 들어, 문헌[Waldauf et al., Appl. Phys. Lett., 2006, 89, 233517] 참조).

[0267] 제 1 바람직한 본 발명에 따른 OPV 장치는 하기 층을 (아래에서 위 순서로) 포함한다:

[0268] - 임의적으로 기판,

[0269] - 애노드로서 작용하는, 바람직하게는 금속 산화물, 예컨대 ITO, 또는 전도성 그리드(grid)를 포함하는 높은 일 함수 전극,

[0270] - 바람직하게, 예를 들어 PEDOT:PSS(폴리(3,4-에틸렌다이옥시티오펜):폴리(스티렌-설포네이트)), 치환된 트라이아릴 아민 유도체, 예컨대 TBD(N,N'-다이페닐-N,N'-비스(3-메틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민) 또는 NBD(N,N'-다이페닐-N,N'-비스(1-나프틸페닐)-1,1'-바이페닐-4,4'-다이아민)의 유기 중합체 또는 중합체 블렌드를 포함하는 임의적인 전도성 중합체 층 또는 정공 수송 층,

[0271] - 예를 들어 BHJ를 형성하는, p-형/n-형의 2층으로서 또는 별개의 p-형 및 n-형 층으로서, 또는 p-형 및 n-형 반도체의 블렌드로서 존재할 수 있는, p-형 및 n-형 유기 반도체를 포함하는 층("광활성층"으로도 지칭됨),

[0272] - 임의적으로, 예를 들어 LiF, TiO_x, ZnO_x, PFN, 폴리(에틸렌이민) 또는 가교결합된 질소 함유 화합물 유도체 또는 페난트롤린 유도체를 포함하는, 전자 수송 특성 및/또는 정공-차단 특성을 갖는 층, 및

[0273] - 캐소드로서 작용하는, 바람직하게는 금속, 예를 들어 알루미늄을 포함하는 낮은 일 함수 전극

[0274] (이때, 전극들 중 하나 이상, 바람직하게는 애노드는 가시광에 대해 적어도 부분적으로 투과성이고, n-형 반도체는 본 발명의 풀러렌 유도체이다).

[0275] 제 2 바람직한 본 발명에 따른 OPV 장치는 역 OPV 장치이고, 하기 층을 (아래에서 위 순서로) 포함한다:

[0276] - 임의적으로 기판,

[0277] - 캐소드로서 작용하는, 예를 들어 ITO 또는 전도성 그리드를 포함하는 높은 일 함수 금속 또는 금속 산화물 전극,

[0278] - 바람직하게는 금속 산화물 예를 들어 TiO_x 또는 ZnO_x를 포함하거나, 또는 유기 화합물 예를 들어 중합체 예컨대 폴리(에틸렌이민) 또는 가교결합된 질소 함유 화합물 유도체 또는 페난트롤린 유도체를 포함하는 정공 차단 특성을 갖는 층,

[0279] - 예를 들어 BHJ를 형성하는, p-형/n-형의 2층으로서 또는 별개의 p-형 및 n-형 층, 또는 p-형과 n-형 반도체의 블렌드로서 존재할 수 있는, 전극들 사이에 위치한 p-형 및 n-형 유기 반도체를 포함하는 광활성층,

[0280] - 바람직하게는 예를 들어 PEDOT:PSS 또는 치환된 트라이아릴 아민 유도체 예컨대 TBD 또는 NBD의 유기 중합체

또는 중합체 블렌드를 포함하는 임의적인 전도성 중합체 층 또는 정공 수송 층, 및

- [0281] - 애노드로서 작용하는 예를 들어 은과 같은 높은 일 함수 금속을 포함하는 전극
- [0282] (이때, 전극들 중 하나 이상, 바람직하게는 캐소드는 가시광선에 대해 적어도 부분적으로 투과성이고, n-형 반도체는 본 발명의 풀러렌 유도체이다).
- [0283] 본 발명의 OPV 장치에서, 바람직하게는 p-형 및 n-형 반도체 물질은 상기에 개시된 물질 예컨대 중합체/풀러렌 시스템으로부터 선택된다.
- [0284] 광활성층이 기판에 침착되는 경우, 이는, 나노규모 준위로서 상이 분리되는 BHJ를 형성한다. 나노규모 상 분리에 대한 논의는, 문헌[Dennler et al, Proceedings of the IEEE, 2005, 93 (8), 1429] 또는 [Hoppe et al, Adv. Func. Mater, 2004, 14(10), 1005]을 참조한다. 임의의 어닐링(annealing) 단계가, 이후 블렌드 모폴로지 및 이에 따른 OPV 장치 성능을 최적화하는 데 필요할 수 있다.
- [0285] 장치 성능을 최적화하는 또 다른 방법은, 올바른 방식으로 상 분리를 촉진시키기 위해 다양한 비점의 첨가제를 포함할 수 있는, OPV(BHJ) 장치 제작용 제형을 제조하는 것이다. 1,8-옥탄다이티올, 1,8-다이요오도옥탄, 니트로벤젠, 1-클로로나프탈렌, N,N-다이메틸폼아마이드, 다이메틸아세트아마이드, 다이메틸설폭사이드, 및 다른 첨가제가 고효율 태양 전지를 수득하는 데 사용된다. 그 예가 문헌[J. Peet, et al, Nat. Mater., 2007, 6, 497] 또는 [Frechet et al. J. Am. Chem. Soc., 2010, 132, 7595-7597]에 개시되어 있다.
- [0286] 본 발명의 풀러렌 유도체, 풀러렌 혼합물 및 반도체성 층은 또한 다른 OE 장치 또는 장치 컴포넌트에서, 예컨대 OFET 장치의 반도체성 채널에서, 또는 OLED 또는 OPV 장치의 완충층, 전자 수송 층(ETL) 또는 정공 차단 층(HBL)에서, n-형 반도체로서 사용하기에 적합하다.
- [0287] 따라서, 본 발명은 또한 게이트 전극, 절연(또는 게이트 절연)층, 소스 전극, 드레인 전극 및 소스 및 드레인 전극을 연결하는 유기 반도체 채널을 포함하는 OFET를 제공하되, 이때 유기 반도체 채널은 본 발명에 따른 풀러렌 유도체, 풀러렌 혼합물, 또는 본 발명에 따른 유기 반도체층을 n-형 반도체로서 포함한다. OFET의 다른 특징은 당업자에 주지되어 있다.
- [0288] OSC 물질이 게이트 유전체 및 드레인 및 소스 전극 사이의 박막으로서 배열되는 OFET가 일반적으로 공지되어 있고, 예를 들어 US 5,892,244, US 5,998,804, US 6,723,394 및 이들의 배경기술 부분에 언급된 참조 문헌에 기재되어 있다. 본 발명에 따른 화합물의 가용성 특성 및 이에 따른 넓은 표면의 가공성을 이용한 저비용과 같은 이점으로 인하여, 이러한 FET의 바람직한 용도는, 예컨대 집적 회로, TFT 디스플레이 및 보안 용도이다.
- [0289] OFET 장치에서의 게이트, 소스 및 드레인 전극, 및 절연 및 반도체성 층은 임의의 순서로 배열될 수 있으나, 단 소스 및 드레인 전극은 절연층에 의해 게이트 전극으로부터 분리되고, 게이트 전극 및 반도체층 모두는 절연층에 접촉되고, 소스 전극 및 드레인 전극 둘 모두는 반도체층과 접촉된다.
- [0290] 본 발명에 따른 OFET 장치는 바람직하게는 하기를 포함한다:
- [0291] - 소스 전극,
- [0292] - 드레인 전극,
- [0293] - 게이트 전극,
- [0294] - 반도체층,
- [0295] - 하나 이상의 절연층,
- [0296] - 임의적으로 기판
- [0297] (여기서 반도체층은 상기 및 하기에 기재된 바와 같은 본 발명의 풀러렌 유도체 또는 풀러렌 혼합물을 포함한다).
- [0298] OFET 장치는 상부 게이트 장치 또는 하부 게이트 장치일 수 있다. 적합한 구조 및 OFET 장치의 제조 방법은 당업자에 공지되어 있고, 문헌, 예를 들어 US 2007/0102696 A1에 개시되어 있다.
- [0299] 게이트 절연층은 바람직하게는 플루오로중합체, 예를 들어 시판중인 사이톱(Cytop) 809M(등록상표) 또는 사이톱 107M(등록상표)(아사히 글라스(Asahi Glass))를 포함한다. 바람직하게는 게이트 절연 층은, 예를 들어 스핀 코팅, 닥터 블레이딩, 와이어 바 코팅, 분무 또는 침지 코팅 또는 기타 공지된 방법에 의해, 절연 물질 및 하나

이상의 플루오로 원자를 갖는 용매(플루오로용매), 바람직하게는 퍼플루오로용매를 포함하는 제형으로부터 침착된다. 적합한 퍼플루오로용매는, 예를 들어 FC75(등록상표)(아크로스(Acros)에서 시판 중임, 카탈로그 번호 12380)이다. 다른 적합한 플루오로중합체 및 플루오로용매, 예를 들어 퍼플루오로중합체 테플론(Teflon) AF(등록상표) 1600 또는 2400(듀폰트(Dupont)) 또는 플루오로펠(Fluoropel, 등록상표)(사이토닉스(Cytonix)) 또는 퍼플루오로용매 FC43(등록상표)(아크로스, 번호 12377)는 종래 기술에 공지되어 있다. 특히 바람직한 것은, 예를 들어 US 2007/0102696 A1 또는 US 7,095,044에 개시된 바와 같은, 1.0 내지 5.0, 매우 바람직하게는 1.8 내지 4.0의 낮은 유전율(또는 유전 상수)을 갖는 유기 유전 물질("저 k 물질")이다.

[0300] 보안 용도에서, OFET 및 본 발명에 따른 반도체성 물질을 갖는 기타 장치, 예컨대 트랜지스터 또는 다이오드는 RFID 태그 또는 보안 마킹에 사용되어, 지폐, 신용카드 또는 ID 카드, 주민등록증(national ID document), 면허증 또는 화폐 가치를 갖는 임의의 제품, 예컨대 우표, 티켓, 주식, 수표 등의 진위를 증명하고 위조를 막을 수 있다.

[0301] 달리, 본 발명에 따른 폴리렌 유도체, 폴리렌 혼합물, 및 반도체성 층은 OLED, 예컨대 OLED의 완충층, ETL 또는 HBL에서 사용될 수 있다. 상기 OLED 장치는 예컨대 평판 디스플레이 장치에서 활성 디스플레이 층으로서, 또는 예컨대 액정 디스플레이와 같은 평판 디스플레이의 백라이트로서 사용될 수 있다. 통상의 OLED는 다중층 구조를 사용하여 실현된다. 발광층은 일반적으로 하나 이상의 전자 수송 및/또는 정공 수송 층 사이에 삽입된다. 전압을 인가함으로써, 전하 캐리어로서의 정공 및 전자가 발광층으로 이동하고, 여기서 이들의 재조합은 발광층 내에 함유된 루토포어(lumophor) 단위의 여기(excitation) 및 이에 따른 발광을 유발한다.

[0302] 본 발명에 따른 폴리렌 유도체, 폴리렌 혼합물 또는 반도체성 층은 ETL, HBL 또는 완충층 중 하나 이상에, 특히 이의 수용성 유도체(예컨대 극성 또는 이온성 측쇄 기를 가짐) 또는 이온 도핑된 형태로 사용될 수 있다. OLED에서의 용도를 위한 본 발명의 반도체 물질을 포함하는 층의 처리는, 일반적으로 당업계 숙련자에게 공지되어 있고, 예컨대 문헌[Muller et al, Synth. Metals, **2000**, 111-112, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., **2000**, 88, 7124-7128], [O'Malley et al, Adv. Energy Mater. **2012**, 2, 82-86], 및 이에 언급된 문헌을 참조한다.

[0303] 또 다른 용도에 있어서, 본 발명에 따른 폴리렌 유도체, 폴리렌 혼합물, 및 물질, 특히 광발광 특성을 나타내는 물질은, 예컨대 EP 0 889 350 A1 또는 문헌[C. Weder et al., Science, 1998, 279, 835-837]에 개시된 디스플레이 장치에서 광원 물질로 사용될 수 있다.

[0304] 본 발명의 또 다른 양태는 본 발명에 따른 폴리렌 유도체의 산화 및 환원된 형태 둘 모두에 관한 것이다. 전자를 잃거나 얻는 것은 매우 비편재화된 이온 형태(이는 높은 전도성을 가짐)를 형성시킨다. 이는 통상의 도판트에 노출시 발생할 수 있다. 적합한 도판트 및 도핑 방법은, 예를 들어 EP 0 528 662, US 5,198,153 또는 WO 96/21659로부터 당업자에 공지되어 있다.

[0305] 도핑 방법은 전형적으로, 산화환원 반응에서 산화제 또는 환원제를 이용하여 반도체 물질을 처리하여, 적용된 도판트로부터 유래된 상응하는 반대 이온과 함께, 물질 내에 비편재화된 이온 중심을 형성하는 것을 포함한다. 적합한 도핑 방법은, 예를 들어 대기압에서 또는 감압하에서 도핑 증기에 노출시키는 것, 도판트를 포함하는 용액 중에서의 전기화학적 도핑, 도판트를 열 확산된 반도체 물질과 접촉시키는 것 및 도판트를 반도체 물질에 이온-주입하는 것을 포함한다.

[0306] 전자가 캐리어로서 사용되는 경우, 적합한 도판트는 예를 들어 할로젠(예컨대 I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr 및 IF), 루이스산(예컨대 PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BCl₃, SbCl₅, BBr₃ 및 SO₃), 양성자성 산, 유기산 또는 아미노산(예컨대 FeCl₃, FeOCl, Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₅, WCl₆, UF₆ 및 LnCl₃(Ln은 란타늄족임), 음이온(예컨대 Cl⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻, 및 다양한 설폰산의 양이온, 예컨대 아릴-SO₃⁻)이다. 정공이 캐리어로 사용되는 경우, 도판트의 예는 양이온(예컨대 H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ 및 Cs⁺), 알칼리 금속(예컨대 Li, Na, K, Rb 및 Cs), 알칼리 토금속(예컨대 Ca, Sr 및 Ba), O₂, XeOF₄, (NO₂⁺)(SbF₆⁻), (NO₂⁺)(SbCl₆⁻), (NO₂⁺)(BF₄⁻), AgClO₄, H₂IrCl₆, La(NO₃)₃·H₂O, FSO₂OOSO₂F, Eu, 아세틸콜린, R₄N⁺(R은 알킬 기임), R₄P⁺(R은 알킬 기임), R₆As⁺(R은 알킬 기임) 및 R₃S⁺(R은 알킬 기임)이다.

- [0307] 본 발명의 풀러렌 유도체의 전도성 형태는, 비-제한적으로 OLED 용도에서의 전하 주입층 및 ITO 평탄화층, 평판 디스플레이 및 터치 스크린을 위한 필름, 전자 용품(예컨대 인쇄 회로 보드 및 콘덴서)에서의 대전방지 필름, 인쇄된 전도성 기관, 패턴 또는 트랙트(tract)를 비롯한 용도에서 유기 "금속"으로서 사용될 수 있다.
- [0308] 또 다른 용도에 따르면, 본 발명에 따른 풀러렌 유도체 및 풀러렌 혼합물은 단독으로 또는 다른 물질과 함께, 예를 들어 US 2003/0021913에 기재된 바와 같은 LCD 또는 OLED 장치에서의 배향층에 또는 배향층으로서 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 전하 수송 화합물의 사용은 배향층의 전기 전도성을 증가시킬 수 있다. LCD에 사용되는 경우, 이러한 전기적 전도성의 증가는 전환가능 LCD 전지에서 역 잔류 dc 효과를 감소시킬 수 있고, 이미지 고착을 억제하거나 예를 들어 강유전성 LCD에 있어서는 강유전성 LC의 자발적인 분극 전하의 전환에 의해 생성되는 잔류 전하를 감소시킬 수 있다. 배향층 상에 제공되는 발광 물질을 포함하는 OLED 장치에 사용되는 경우, 이러한 전기 전도성의 증가는 발광 물질의 전기발광을 향상시킬 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 풀러렌 유도체, 풀러렌 혼합물, 및 물질은 US 2003/0021913 A1에 기재된 바와 같은 광배향층에 사용하거나 광배향층으로서 사용하기 위해 광이성질화가능 화합물 및/또는 발색단과 조합될 수 있다.
- [0309] 또 다른 용도에 따르면, 본 발명에 따른 풀러렌 유도체, 풀러렌 혼합물, 및 물질, 특히 그 수용성 유도체(예를 들어, 극성 또는 이온성 측기를 가짐) 또는 이온 도핑된 형태는 DNA 서열을 검출 및 식별하기 위한 화학 센서 또는 물질로 사용될 수 있다. 이러한 용도는, 예를 들어 문헌[L. Chen, D. W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. Wudl and D. G. Whitten, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 1999, 96, 12287]; [D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G. C. Bazan and A. J. Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A., 2002, 99, 49]; [N. DiCesare, M. R. Pinot, K. S. Schanze and J. R. Lakowicz, Langmuir, 2002, 18, 7785]; 및 [D. T. McQuade, A. E. Pullen, T. M. Swager, Chem. Rev., 2000, 100, 2537]에 개시되어 있다.
- [0310] 달리 분명하게 지시하지 않는 한, 본원에서 사용된 용어의 복수 형태는 단수 형태를 포함하는 것으로 간주되고, 그 역도 마찬가지이다.
- [0311] 본원의 상세한 설명 및 특허청구범위 전체에 걸쳐, "포함하다" 및 "함유하다"라는 용어 및 변형된 용어, 예를 들어 "포함하는" 및 "함유하는"은, "~에 제한되지는 않지만 포함하는"을 의미하고, 다른 구성요소를 배제하는 것으로 의도되지 않는다(제외하지 않는다).
- [0312] 상기 언급된 본 발명의 실시양태의 변형 역시 본 발명의 범주 이내인 것으로 간주된다. 달리 언급되지 않는 한, 본원에 개시된 각 특징은 동일한, 등가의 또는 유사한 목적을 제공하는 대체 특징에 의해 대체될 수 있다. 따라서, 달리 언급되지 않는 한, 개시된 각 특징은 포괄적인 일련의 등가의 또는 유사한 특징 중의 단지 하나의 예일 뿐이다.
- [0313] 본원에 개시된 모든 특징은 이러한 특징 및/또는 단계의 적어도 일부가 서로 배타적인 조합을 제외하고는, 임의의 조합으로 조합될 수 있다. 특히, 본 발명의 바람직한 특징은 본 발명의 모든 양태에 적용가능하고, 임의의 조합으로 사용될 수 있다. 마찬가지로, 필수적이지 않는 조합으로 개시된 특징이 개별적으로(조합하지 않고) 사용될 수 있다.
- [0314] 상기 및 하기에서, 달리 지시되지 않는 한 백분율은 중량%이고, 온도는℃로 제시된다. 유전 상수 ϵ ("유전율")은 20℃ 및 1,000 Hz에서 취해진 값을 참조한다.
- [0315] 본 발명이 이제 하기 실시예를 참조하여 더 상세히 기술되지만, 이는 단지 예시일 뿐이며 본 발명의 범주를 제한하지 않는다.

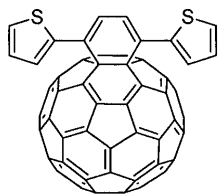
도면의 간단한 설명

- [0316] 도 1은 몇몇 풀러렌 유도체를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0317] A) 화합물 실시예

[0318] 비교예 1

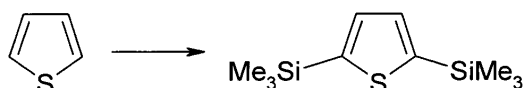


[0319]

[0320] 풀러렌 C1 및 이의 제조 방법은 문헌[*Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1345-1349]에 개시되어 있다.

[0321] 비교예 2

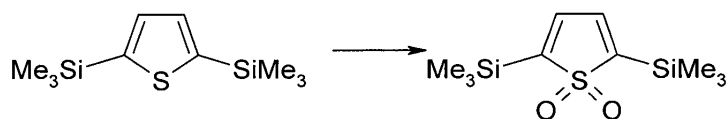
[0322] 비교예 C2.1 - 2,5-비스(트라이메틸실릴)티오펜



[0323]

[0324] 아르곤 분위기 하에서, 80 cm³ 무수 THF 중의 티오펜 (3)(50 mmol, 4.21g)의 용액을 -78℃로 냉각시키고, 이어서 n-부틸리튬(105 mmol, 66 cm³, 헥산 중의 1.6M)을 적가한다. 용액을 60분 동안 -78℃에서 교반하고 30분 동안 실온으로 가온한다. 용액을 -78℃로 냉각한 후, 트라이메틸실릴 클로라이드(SiMe₃Cl)(110 mmol, 14.0 cm³)을 적가하고, 반응 혼합물을 -78℃에서 60분 동안 교반한 후, 또 12시간 동안 실온으로 가온한다. 반응물을 물(100 cm³)로 켄칭하고, 유기층을 분리하였다. 수성 층을 헥산(3 × 50 cm³)으로 추출하고, 합한 유기 추출물을 무수 Na₂SO₄로 건조시키고 회전 증발에 의해 농축시켜 무색 오일을 수득한다. 이 오일을 추가의 정제 없이 직접 다음 단계에 사용한다. (8.7g, 75%).

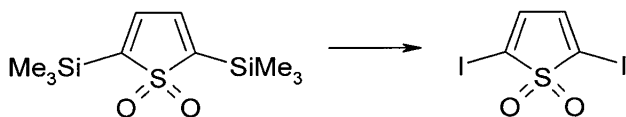
[0325] 비교예 C2.2 - 2,5-비스(트라이메틸실릴)티오펜-1,1-다이옥사이드



[0326]

[0327] 2,5-비스(트라이메틸실릴)티오펜(30 mmol, 6.96g)을 600 cm³의 무수 염화 메틸렌에 용해시키고, m-MCPA(90 mmol, 20.17g, 77% 순도)를 단계적으로 가한다. 혼합물을 24시간 동안 21℃에서 교반하고, 여과하고, 먼저 10% NaHCO₃로 세척한 후, 증류수로 세척한다. 수성 층을 염화 메틸렌(3 × 50 cm³)으로 추출하고, 합한 유기 추출물을 무수 Na₂SO₄로 건조시키고 회전 증발에 의해 농축시켜 무색 오일을 제공한다. 이러한 방식으로 수득된 오일을 헥산/염화 메틸렌 50:50을 사용하여 실리카 겔 상에서 크로마토그래피하였다. 총 5.1g(65% 순도)의 2,5-비스(트라이메틸실릴)티오펜-1,1-다이옥사이드를 백색 결정질 물질로서 수득한다. 질량(m/z, DART): 261.08 ([M+H]⁺).

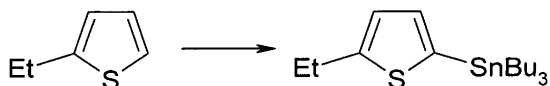
[0328] 비교예 C2.3 - 2,5-다이요오도티오펜-1,1-다이옥사이드



[0329]

[0330] 0℃에서 1시간 동안 염화 메틸렌(200 cm³) 중의 AgBF₄(57.6 mmol, 11.2 g)의 존재 하에 2,5-비스(트라이메틸실릴)티오펜-1,1-다이옥사이드(9.6 mmol, 2.5g)를 요오드(I₂)(38.4 mmol, 9.75 g)와 반응시킨다. 반응물을 빙수로 켄칭시킨 후, 아황산나트륨(NaHSO₃)으로 3회 세척하여 미-반응된 요오드를 제거한 후, NaHSO₃ 용액 및 염수를 제거하고, 합한 유기 추출물을 무수 Na₂SO₄로 건조시킨다. 회전 증발에 의해 농축시킨 후, 조 물질을 헥산으로부터 재결정화하여 백색 고체(2.9 g, 82%)를 수득한다.

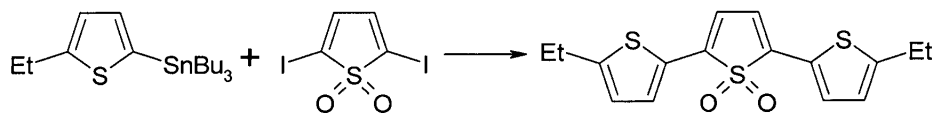
[0331] 비교예 C2.4 2-에틸-5-트라이-n-부틸스타닐 티오펜



[0332]

[0333] 아르곤 분위기 하에, 50 cm³ 중의 2-에틸-티오펜(40 mmol, 4.63 g)의 용액을 -78℃로 냉각시킨 후, n-부틸리튬(n-BuLi)(48 mmol, 30 cm³, 헥산 중의 1.6 M)을 적가한다. 용액을 60분 동안 -78℃에서 교반한 후, 30분 동안 실온으로 가온한다. 용액을 다시 -78℃로 냉각한 후, 트라이부틸스타닐 클로라이드(SnBu₃Cl)(52.8 mmol, 17.2 g)를 적가하고, 반응 혼합물을 -78℃에서 60분 동안 교반한 다음, 또 12시간 동안 실온으로 가온한다. 반응물을 물(100 cm³)로 켄칭하고, 유기층을 분리한다. 수성 층을 염화 메틸렌(3 × 50 cm³)으로 추출하고, 합한 유기 추출물을 무수 Na₂SO₄로 건조시키고 회전 증발에 의해 농축하여 황색 오일을 수득한다. 이 오일을 추가의 정제 없이 직접 다음 단계에 사용한다. ¹H NMR (300 MHz, CDCl₃) δ: 6.99(d, 1H), 6.92(d, 1H), 2.91(m, 2H), 1.34-0.86(m, 30H).

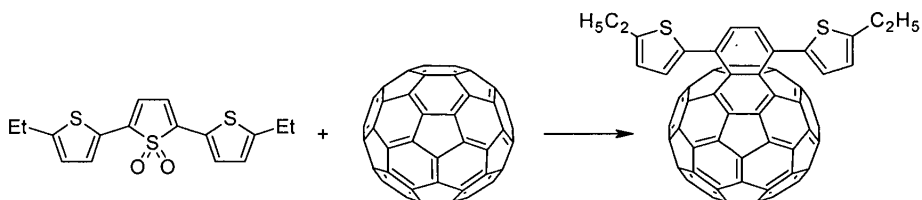
[0334] 비교예 C2.5 - 5,5"-비스에틸-2,2':5',2"-터티오펜-1',1'-다이옥사이드



[0335]

[0336] 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0)(0.750 mmol, 687 mg) 및 트라이페닐아르신(AsPh₃)(3.00 mmol, 919 mg)을 30 cm³의 무수 톨루엔에 용해시키고, 이 용액을 30분 동안 교반한다. 그 후, 1.84 g(5.00 mmol)의 2,5-다이요도티오펜-1,1'-다이옥사이드 및 15 mmol(6.0 g)의 2-에틸-5-트라이-n-부틸스타닐 티오펜을 함유하는 톨루엔 용액을 가하고, 혼합물을 다른 12시간 동안 환류시킨다. 용매를 증발시킨 후, 조 생성물을 염화 메틸렌을 사용하여 실리카 겔 상에서 칼럼 크로마토그래피로 정제하여 적색 결정성 생성물(0.6 g, 36% 수율)을 수득한다. ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃) δ: 7.45 (d, 2H), 6.81 (d, 2H), 6.62 (s, 2H), 2.88 (m, 4H), 1.34 (t, 6H).

[0337] 비교예 C2.6 - 풀러렌 C2

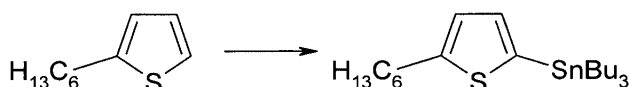


[0338]

[0339] 톨루엔(400 cm³) 중의 C₆₀(576.0 mg, 0.80 mmol)과 5,5"-비스에틸-2,2':5',2"-터티오펜-1',1'-다이옥사이드(280.0 mg, 0.80 mmol)의 혼합물을 48시간 동안 가열 환류시킨다. 반응물을 냉각시키고, 용매를 감압 하에 제거한다. 조 반응 혼합물을 용리액으로서 데칼린을 사용하여 실리카 겔 칼럼 상에서 칼럼 크로마토그래피로 정제한다. 다음, 벅키프레프(Buckyprep) 칼럼(나카라이(Nacalai))(용리액:톨루엔)을 사용하여 중간 압력 액체 크로마토그래피로 최종 정제하여 갈색 고체(150 mg, 19%)를 수득한다. 질량(m/z, MALDI-TOF): 994.07 ([M+H]⁺).

[0340] 실시예 1

[0341] 실시예 1.1 - 2-헥실-5-트라이-n-부틸스타닐 티오펜

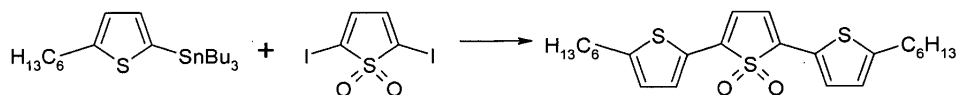


[0342]

[0343] 아르곤 분위기 하에, 100 cm³의 무수 테트라하이드로퓨란 중의 2-헥실-티오펜(100 mmol, 16.8 g)의 용액을 -78℃로 냉각시킨 후, n-부틸리튬(n-BuLi)(110 mmol, 44 cm³, 헥산 중의 2.5 M)을 적가한다. 용액을 다시 -78℃로 냉

각시킨 후, 트라이부틸스타닐 클로라이드(SnBu_3Cl) (115.5 mmol, 37.6 g)를 적가하고, 반응 혼합물을 -78°C 에서 60분 동안 교반한 다음, 다른 12시간 동안 실온으로 가온한다. 반응물을 물(200 cm^3)로 켄칭하고, 유기층을 분리한다. 수성 층을 염화 메틸렌($3 \times 100 \text{ cm}^3$)로 추출하고, 합한 유기 추출물을 무수 Na_2SO_4 로 건조시키고 회전 증발에 의해 농축하여 황색 오일을 제공한다. 이 오일을 추가의 정제 없이 직접 다음 단계에 사용한다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 6.98 (d, 1 H), 6.90 (d, 1H), 2.87 (m, 2H), 1.55-0.91 (m, 20H), 0.89 (m, 18H).

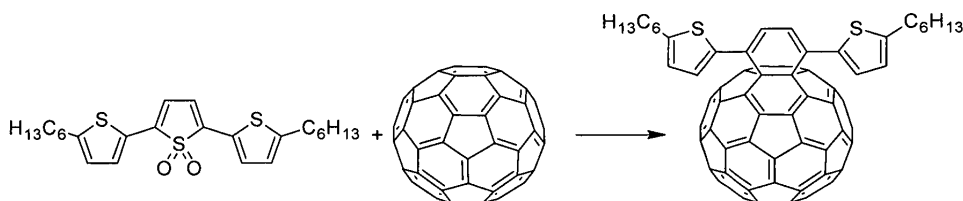
[0344] 실시예 1.2 - 5,5"-비스헥시-2,2':5',2"-터티오펜-1',1'-다이옥사이드



[0345]

[0346] 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0) (0.750 mmol, 687 mg) 및 트라이페닐아르신(AsPh_3) (3.00 mmol, 919 mg)을 30 cm^3 의 무수 톨루엔에 용해시키고, 용액을 30분 동안 교반한다. 그 후, 1.84 g (5.00 mmol)의 2,5-다이요오도티오펜-1,1'-다이옥사이드 및 15 mmol (6.9 g)의 2-헥실-5-트라이-n-부틸스타닐 티오펜을 함유하는 톨루엔 용액을 가하고, 혼합물을 다른 12시간 동안 환류시킨다. 용매를 증발시킨 후, 조 생성물을 염화 메틸렌을 사용하여 실리카 겔 상에서 크로마토그래피하여 적색 고체 (0.7 g, 31% 수율)를 수득한다. 질량(m/z , DART): 448.17 ($[\text{M}]^+$)

[0347] 실시예 1.3 - 풀러렌 1

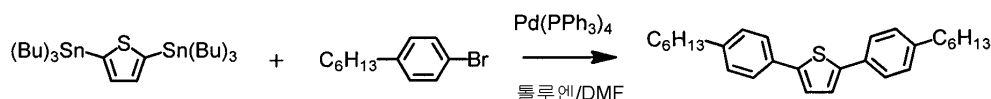


[0348]

[0349] 톨루엔(250 cm^3) 중의 C_{60} (360.0 mg, 0.50 mmol) 및 5,5"-비스헥실-2,2':5',2"-터티오펜-1',1'-다이옥사이드 (220 mg, 0.50 mmol)를 48시간 동안 가열 환류시킨다. 반응물을 냉각하고, 용매를 감압 하에 제거한다. 조 반응 혼합물을 용리액으로서 데칼린을 사용하여 실리카 겔 칼럼 상에서 칼럼 크로마토그래피로 정제한 다음, 벅키프랩 칼럼(나카라이)을 사용하여 중간 압력 액체 크로마토그래피로 최종 정제하여 갈색 고체 (130 mg, 24%)로서 수득한다. ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ : 7.25 (d, 2H), 6.76 (d, 2H), 6.32 (s, 2H), 2.87 (t, 4H), 1.74 (m, 4H), 1.40 - 1.25 (m, 12H), 0.90 (t, 6H). 질량 (m/z , MALDI-TOF): 1106.11 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

[0350] 실시예 2

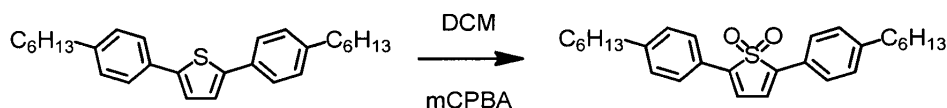
[0351] 실시예 2.1 - 2,5-비스(4-헥실페닐)티오펜



[0352]

[0353] 오일 욕을 120°C 로 상승시킨다. 교반 봉을 갖춘 깨끗한 건조 250 cm^3 플라스크에 1.85 g (7.67 mmol, 2.4 당량)의 1-브로모-4-n-헥실벤젠, 2.11 g (3.20 mmol, 1 당량)의 2,5-비스(트라이부틸스타닐)티오펜 및 739 mg (0.639 mmol, 0.2 당량)의 테트라키스(트라이페닐포스핀)팔라듐(0)을 가한다. 처음 두 시약을 적하기를 사용하여 중량 가한다. 플라스크를 밀봉하고 질소 및 진공 하에 3회 퍼징한다. 무수 톨루엔(25.6 cm^3) 및 무수 DMF(6.4 cm^3)를 주사기에 의해 가한다. 반응물을 120°C 에서 오일 욕에 붓고 밤새 교반한다. 하룻밤 후, 반응물은 황색이고, 검은 침전물이 생긴다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 풍부한 DCM으로 실리카 플러그를 통해 뽑아내고, 용매를 실리카 겔의 존재 하에 감압 하에 제거한다. 조 물질을 실리카 및 헥산에 이어서 헥산 및 1% 에틸 아세테이트를 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제한다. 물질을 다음 반응에서 직접 사용한다.

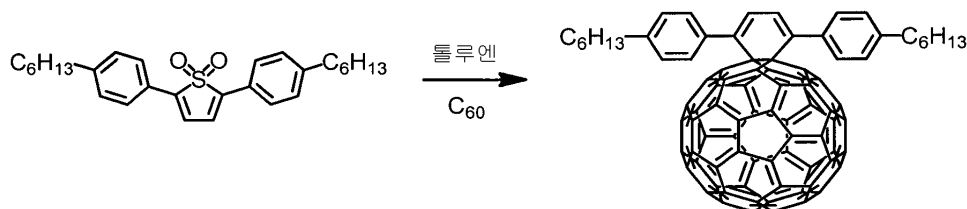
[0354] 실시예 2.2 2,5-비스(4-헥실페닐)-1λ⁶-티오펜-1,1-다이온



[0355]

[0356] 교반 봉을 갖춘 깨끗한 건조 250 cm³ 환저 플라스크에 1.34 g(3.93 mmol, 1 당량) 2,5-비스(4-헥실페닐)티오펜 및 3.96 g(17.68 mmol, 77 중량% 이하, 4.5 당량) mCPBA를 가한다. 플라스크를 밀봉하고, 질소 및 진공 하에 3 회 퍼징한다. 무수 DCM(78.6 cm³)을 주사기에 의해 가하고, 반응물을 18시간 동안 23℃에서 교반한다. 반응 혼합 물을 실리카 상에 회전 증발시키고, 용리액으로서 실리카 및 헥산 중의 5 내지 7% 에틸 아세테이트를 사용하여 칼럼 크로마토그래피에 의해 정제한다. 표제 생성물을 밝은 황색 왁스성 고체(2단계에 걸쳐 196.4 mg, 14.1% 수율)로서 수득한다. ¹H NMR(500 MHz, CD₂Cl₂(5.3 ppm으로 설정)) δ 7.665 (d (q), J = 8.5 Hz, 4H), 7.287 (d (q), J = 8.5 Hz, 4H), 6.995 (s, 2H), 2.640 (t, J = 7.5 Hz, 4H), 1.9-0.8 (m, 22H).

[0357] 실시예 2.3 - 풀러렌 2

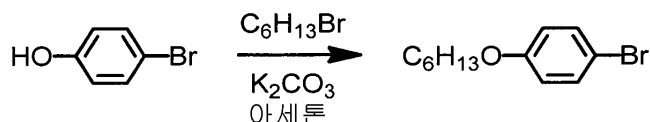


[0358]

[0359] 오일 욕을 125℃로 한다. 교반 봉을 갖춘 깨끗한 건조 1 cm³ 환저 플라스크에 964.5 mg의 C₆₀ 풀러렌(1.34 mmol, 3 당량) 및 620 cm³의 톨루엔을 가한다. 환저에 응축기를 장착하고 교반 및 가열 환류시킨 후, 194.8 mg의 2,5-비스(4-헥실페닐)-1λ⁶-티오펜-1,1-다이온(0.446 mmol, 1 당량)을 50 cm³의 톨루엔 중에 주사기로 가한다. 반응 물을 환류시키고 2일 동안 교반하고, 이때 이를 냉각시키고 용매를 감압 하에 제거한다. 조 물질을 정지 상으로서의 코스모실 벽키프랩 물질(나카라이 테스크(Nacalai Tesque); 페닐프로필 기 결합 실리카) 및 이동 상으로서의 톨루엔을 갖는 칼럼을 사용하여 HPLC로 정제한다. 순수 생성물을 함유하는 분획을 합하고, 용매를 회전 증발기를 사용하여 제거한다. 샘플을 감압 하에 70℃에서 밤새 오븐에 방치하여 잔류 용매를 제거한다. 생성물을 갈색 결정성 고체(183 mg, 37.5%)로서 단리한다. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃ (7.26 ppm으로 설정)) δ 7.743 (br, 4H), 7.315 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 6.187 (s, 2H), 2.662 (t, J = 8.0 Hz, 4H), 1.8 - 0.8 (m, 22H).

[0360] 실시예 3

[0361] 실시예 3.1 1-브로모-4-(헥실옥시)벤젠

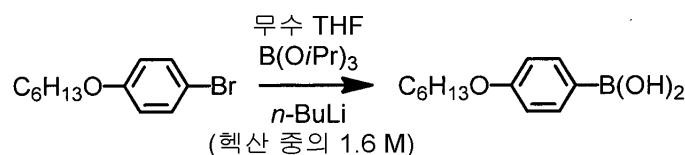


[0362]

[0363] 오일 욕을 65℃로 상승시킨다. 교반 봉을 갖춘 500 cm³ 환저 플라스크에 10 g(57.8 mmol, 1.0 당량)의 4-브로모페놀 및 26.36 g(190.7 mmol, 3.3 당량)의 탄산 칼륨을 가한 다음 202.3 cm³의 아세톤을 가한다. 용기를 밀봉하고, 응축기를 장착하고, 10분 동안 아르곤의 정상류로 퍼징한다. 10분이 경과한 후, 8.9 cm³(64 mmol, 1.1 당량)의 n-헥실브로마이드를 주사기로 서서히 가하고, 반응물을 마려된 가열된 오일 욕에서 하루 동안 환류 하에 교반한다. 박층 크로마토그래피(실리카, 헥산)에 의해 목적하는 반응을 확인한 후, 조 반응 혼합물을 여과하여 탄산 칼륨을 제거한다. 여액에 물을 가하고, 이를 다이에틸 에터로 2회 추출한다. 그 후, 에터 추출물을 황산 마그네슘으로 건조시키고, 이를 이어서 여과에 의해 제거한다. 용매를 감압 하에 제거하고, 조 물질을 실리카 및 헥산을 사용하여 크로마토그래피로 정제하여 13.96 g(93.9% 수율)의 표제 생성물을 GCMS에 의해 올바른 분자 이온을 보여주는 투명한 액체로서 제공한다. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃ (7.26 ppm으로 설정)) δ 7.355 (m, 2H), 6.770 (m, 2H), 3.912 (t, J = 6.75 Hz, 2H), 1.764 (m, 2H), 1.49-1.40 (m, 2H), 1.37-1.30 (m, 4H),

0.905 (t, J = 7.0, 3H).

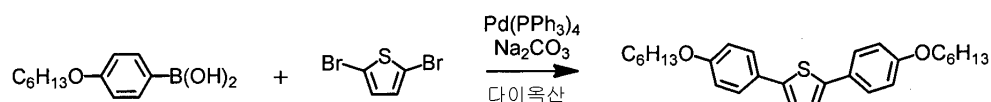
[0364] 실시예 3.2 [4-(헥실옥시)페닐]보론산



[0365]

[0366] 교반 봉이 갖춰진 깨끗한 건조 500 cm³ 환저 플라스크에 10 g(38.88 mmol, 1.0 당량)의 1-브로모-4-(헥실옥시)벤젠을 가한다. 그 후, 플라스크를 캡핑하고 질소 및 진공 하에 3회 퍼징한다. 무수 테트라하이드로퓨란(171.2 cm³)을 주사기로 가하고, 혼합물을 드라이아이스 욕에서 교반하면서 30분 동안 아세톤을 사용하여 -78℃로 냉각시킨다. 이 혼합물에 29.16 cm³(46.66 mmol, 1.2 당량)의 헥산 중의 n-부틸리튬 용액 1.6 몰을 주사기 및 주사기 펌프를 사용하여 45분에 걸쳐 적한다. 이어서, 혼합물을 -78℃에서 추가 45분 동안 교반하고, 그 후 10.78 cm³(46.66 mmol, 1.2 당량)의 트라이이소프로필보레이트를 가한다. 이어서, 반응물을 1시간 동안 실온으로 가온한다. 물(250 cm³)을 반응 혼합물에 가하고, 백색 고체 침전물이 형성된다. 백색 고체를 여과하고, 헥산으로 세척한다. 회전 증발기를 사용하여 여액으로부터 헥산 및 상당량의 물을 제거한다. 추가의 침전물을 또한 여과에 의해 수집한다. 2개의 여과된 부분을 함께 모아 7.13 g(82.6% 수율)을 제공한다. 조 생성물을 추가의 정제 없이 다음 반응에 사용한다.

[0367] 실시예 3.3 2,5-비스[4-(헥실옥시)페닐]티오펜



[0368]

[0369] 오일 욕을 90℃로 승온시키고 2 몰의 탄산 나트륨 용액을 제조한다. 교반 봉을 갖춘 깨끗한 건조 250 cm³의 환저 플라스크에 3.44 g(15.5 mmol, 2.5 당량)의 [4-(헥실옥시)페닐]보론산 및 358 mg(0.310 mmol, 0.05 당량)의 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(0)을 가한다. 플라스크를 밀봉하고 질소 및 진공 하에 3회 펌프-퍼징한다. 무수 다이옥산(62 cm³)을 주사기로 가한 다음, 0.70 cm³(6.20 mmol, 1 당량)의 2,5-다이브로모티오펜 및 74.4 cm³의 2 M 탄산 나트륨 용액을 가한다. 반응물을 90℃에서 오일 욕 내로 하강시키고 2일 동안 교반한다. 박층 크로마토그래피(실리카 및 4:1 헥산:DCM) 및 직접 노출 질량 분광법은 성공적인 반응을 확인시켜 준다. 반응 혼합물을 냉각시키고, 10% HCl(부피 기준, 약 1.22 M)을 서서히 가한다. 이어서, 반응 혼합물을 분별 깔대기로 옮기고, 여기서 에틸 아세테이트 및 더 많은 10% HCl(부피 기준, 약 1.22 M) 용액을 가한다. 교반 후, 수성 상을 분리하고 상당한 고체가 유기 상에 침전한 것을 알 수 있다. 이 반짝이는 백색 고체(2.488 g)를 여과에 의해 제거한다. 여액을 분별 깔대기로 회송하고 일부 염수의 도움을 받아 물로 2회 세척한다. 유기층을 황산 마그네슘으로 건조시키고 작은 실리카 플러그를 통해 여과하여 호박색 용액을 수득한다. 용매를 회전 증발에 의해 제거한다. 추가의 백색 고체의 침전을 관찰하고 여과(0.121 g)에 의해 제거한다. 총 2.609 g(96.3% 수율)의 백색 물질을 수집한다. 이 고체를 추가 정제 없이 다음 반응에 사용한다. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃ (7.26 ppm으로 설정)) δ 7.524 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 7.135 (s, 2H), 6.906 (d, J = 8.5 Hz, 4H), 3.982 (t, J = 6.75 Hz, 4H), 1.794 (m, 4H), 1.51 - 1.43 (m, 4H), 1.39 - 1.31 (m, 8H), 0.913 (t, J = 7.0, 6H).

[0370] 실시예 3.4 2,5-비스[4-(헥실옥시)페닐]-1λ⁶-티오펜-1,1-다이온

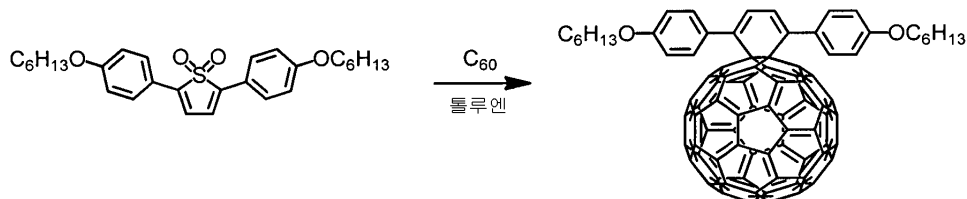


[0371]

[0372] 교반 봉을 갖춘 깨끗한 건조 250 cm³ 환저 플라스크에 2.75 g(6.30 mmol, 1 당량)의 2,5-비스[4-(헥실옥시)페닐]티오펜 및 6.352 g(28.34 mmol, 77 중량% 이하, 4.5 당량)의 mCPBA를 가한다. 반응물을 플라스크 내에서 다이클로로메탄(126 cm³)으로 세척하고, 반응물을 18시간 동안 23℃에서 교반한다. 실온 수조를 가해 반응물을 냉각시킨다. 18시간 후, 모두 용액으로 될 때까지 다이클로로메탄을 가한다. 이어서, 전체 반응 혼합물을 실리카 상으로 회전 증발시키고 용리액으로서 실리카 및 1:1 헥산:DCM을 사용하여 칼럼 크로마토그래피로 정제한다. 표

제 생성물을 밝은 황색 왁스성 고체(440 mg, 2단계에 걸쳐 15.1% 수율)로서 수득한다. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 (7.26 ppm으로 설정)) δ 7.708 (d (q), J = 8.5 Hz, 4H), 6.963 (d (q), J = 9.0 Hz, 4H), 6.845 (s, 2H), 4.002 (t, J = 6.75 Hz, 4H), 1.798 (m, 4H), 1.51 - 1.42 (m, 4H), 1.38 - 1.31 (m, 8H), 0.914 (t, J = 7.0, 6H).

[0373] 실시예 3.5 폴러렌 3

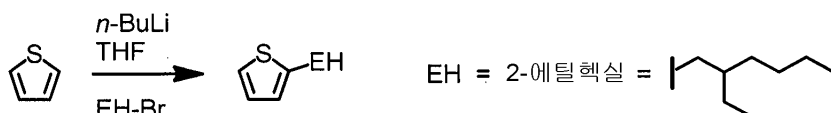


[0374]

[0375] 오일 욕을 125°C로 승온시킨다. 교반 봉을 갖춘 깨끗한 건조 2 dm³ 환저 플라스크에 2.03 g의 C₆₀ 폴러렌(2.82 mmol, 3 당량) 및 1.308 dm³의 톨루엔을 가한다. 환저에 응축기를 장착하고 교반 및 가열 환류시킨 후, 440 mg의 2,5-비스[4-(헥실옥시)페닐]-1λ⁶-티오펜-1,1-다이온(0.939 mmol, 1 당량)을 100 cm³의 톨루엔 중에 주사기로 가한다. 반응물을 환류시키고 2일 동안 교반하고, 이때 이를 냉각시키고 용매를 감압 하에 제거한다. 조 물질을 용리액으로서 일반 실리카 및 1:1 ODCB:헥산을 사용하여 플래시 크로마토그래피로 정제한다. 샘플을 감압 하에 70°C에서 밤새 오븐에 방치하여 잔류 용매를 제거한다. 생성물을 갈색 결정성 고체(677 mg, 64.1%)로서 단리한다. ^1H NMR (500 MHz, 톨루엔-d₈ (2.09 ppm으로 설정된 메틸)) δ 7.740 (br, 4H), 7.939 (d, J = 9.0 Hz, 4H), 6.056 (s, 2H), 3.653 (t, J = 6.75 Hz, 4H), 1.629 (m, 4H), 1.38 - 1.17 (m, 12H), 0.893 (t, J = 7.0, 6H).

[0376] 실시예 4

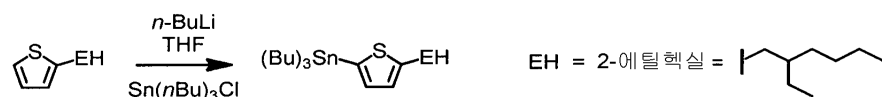
[0377] 실시예 4.1 2-(2-에틸헥실)티오펜



[0378]

[0379] 교반 봉 및 응축기를 갖춘 깨끗한 건조 1 dm³의 3구 환저 플라스크에 80.06 cm³(1000 mmol, 8 당량)의 티오펜을 가한다. 이어서, 플라스크를 캡핑하고 질소 및 진공 하에 3회 퍼징한다. 무수 테트라하이드로푸란(223.8 cm³)를 주사기로 가하고, 혼합물을 빙욕을 사용하여 교반하면서 0°C로 30분에 걸쳐 냉각시킨다. 이 혼합물에 0°C에서 주사기 및 주사기 펌프를 사용하여 1시간에 걸쳐 헥산 중의 1.6 몰 n-부틸리튬 용액 102 cm³(162.5 mmol, 1.3 당량)를 가한다. 이어서, 혼합물을 0°C에서 추가 30분 동안 교반하고, 그 후 22.2 cm³(125 mmol, 1 당량)의 1-브로모-2-에틸헥산을 0°C에서 조심스럽게 가한다. 반응물을 실온으로 살짝 가온한 다음 밤새 60°C에서 교반한다. 냉각시킨 후, 물을 가해 반응 혼합물을 켜징한다. 조 혼합물을 헥산으로 2회 추출한다. 유기층을 황산 마그네슘으로 건조시키고 여과한다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하여 24.34 cm³의 조 생성물을 오일로서 수득한다. 헥산 중의 실리카 상에서의 크로마토그래피는 용매의 엄격한 제거 후 18.96 g(77.3% 수율)의 순수한 생성물을 오일로서 수득한다. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 (7.26 ppm으로 설정됨)) δ 7.109 (d, J = 5.5 Hz, 1H), 6.914 (dd, J = 5.0 Hz, J = 3.5 Hz, 1H), 6.756 (d, J = 3.5 Hz, 1H), 2.762 (d, J = 6.5 Hz, 2H), 1.575 (m, 1H), 1.38 - 1.23 (m, 8H), 0.886 (t, J = 7.5, 3H), 0.886 (t, J = 7.5, 3H)

[0380] 실시예 4.2 트라이부틸[5-(2-에틸헥실)티오펜-2-일]-스타난



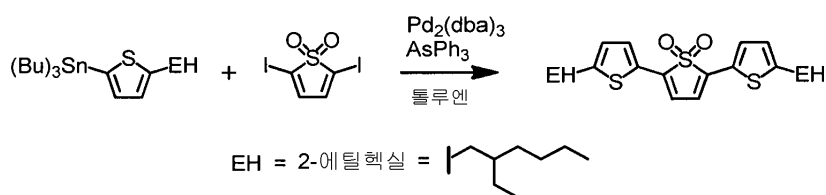
[0381]

[0382] 교반 봉을 갖춘 깨끗한 건조 100 cm³ 환저 플라스크에 2.40 g(12.22 mmol, 1 당량)의 2-(2-에틸헥실)티오펜을 적하기를 사용하여 중량으로 가한다. 이어서, 플라스크를 캡핑하고 질소 및 진공 하에 3회 퍼징한다. 무수 테트라

하이드로푸란(15 cm³)을 주사기로 가하고, 혼합물을 아세톤 드라이아이스 욕을 사용하여 -78℃로 교반하면서 30분에 걸쳐 냉각시킨다. 이 혼합물에 -78℃에서 주사기 및 주사기 펌프를 사용하여 30분에 걸쳐 hexan 중의 1.6 몰 n-부틸리튬 용액 9.17 cm³(14.67 mmol, 1.2 당량)를 가한다. 이어서, 혼합물을 -78℃에서 추가 30분 동안 교반하고, 그 후 30분 동안 수조를 사용하여 실온으로 가온한 다음, -78℃로 다시 냉각시킨다. 30분 동안 평형화시킨 후, 4.31 cm³(15.89 mmol, 1.3 당량)의 트라이부틸스타닐 클로라이드를 30분에 걸쳐 주사기 및 주사기 펌프를 사용하여 적가한다. 첨가 종료 후, 반응물을 1시간 동안 -78℃에서 교반하고, 실온으로 가온하고 밤새 교반한다. 백색 침전물이 밤새 나타났다. 물을 가하고 반응 혼합물을 분별 깔때기로 옮긴다. 유기층을 제거하고, 남은 수 층을 다이클로로메탄으로 3회 추출한다. 합한 유기 상을 황산 마그네슘으로 건조시키고 여과한다. 용매를 회전 증발에 의해 제거하여 조 생성물을 오일로서 수득하고, 이를 추가 조작 없이 다음 반응에서 직접 사용한다. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃ (7.26 ppm으로 설정됨)) δ 6.979 (td, J = 11.5 Hz, J = 3.0 Hz, 1H), 6.878 (d, J = 3.0 Hz, 1H), 2.800 (t, J = 7.0 Hz, 2H), 1.70 - 0.75 (m, 42H).

[0383]

실시에 4.3 2,5-비스[5-(2-에틸헥실)티오펜-2-일]-1λ⁶-티오펜-1,1-다이온



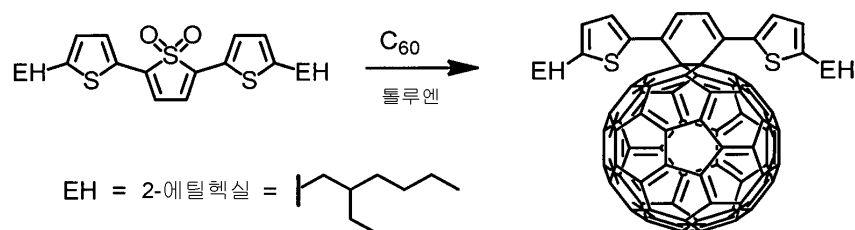
[0384]

[0385]

오일 욕을 125℃로 상승시킨다. 교반 봉을 갖춘 250 cm³ 3구 환저 플라스크 내의 조 트라이부틸[5-(2-에틸헥실)티오펜-2-일]스타난(약 5.934 g, 12.23 mmol, 3 당량)에 1.5 g(4.08 mmol, 1 당량)의 2,5-다이요도티오펜-1,1-다이옥사이드를 가한다. 플라스크에 응축기를 장착하고 고무 마개로 캡핑하고 질소 및 진공 하에 3회 퍼징한다. 이어서, 무수 톨루엔(약 60 cm³)을 주사기로 가한다. 교반 봉을 갖춘 다른 깨끗한 건조 100 cm³ 플라스크에 560.0 mg(0.612 mmol, 0.15 당량, 915.72 g/mol)의 트리스(다이벤질리덴아세톤)다이팔라듐(0) 및 749.1 mg(2.45 mmol, 0.6 당량)의 트라이페닐아르신을 가한다. 플라스크를 고무 마개로 캡핑하고 또한 질소 및 진공 하에 3회 퍼징한다. 무수 톨루엔(약 25 cm³)을 촉매 혼합물에 가하고, 이를 이어서 실온으로 교반한다. 30분 후, 촉매 혼합물을 100 cm³ 플라스크로부터 250 cm³ 플라스크로 주사기로 옮긴다. 추가 35 cm³의 무수 톨루엔을 사용하여 동일한 주사기를 사용하여 한 플라스크에서 다른 플라스크까지 모든 것을 세척한다. 250 cm³ 플라스크를 125℃ 욕 내로 넣고 밤새 교반시킨다. 반응 혼합물을 이어서 냉각시키고, 실리카 상에서 회전 증발시키고, hexan 중의 2 내지 5% 에틸 아세테이트에 이어서 hexan 중의 1% 에틸 아세테이트를 사용하여 실리카 상에서 칼럼 크로마토그래피로 2회 정제하여, 236 mg(11.5% 수율)의 목적 생성물을 적색 고체로서 수득한다. ¹H NMR (500 MHz, CDCl₃ (7.26 ppm으로 설정됨)) δ 7.452 (d, J = 4.0 Hz, 2H), 6.784 (d, J = 3.5 Hz, 2H), 6.621 (s, 2H), 2.769 (d, J = 6.5 Hz, 4H), 1.39 - 1.21 (m, 18H), 0.93 - 0.84 (m, 12H).

[0386]

실시에 4.4 풀러렌 4



[0387]

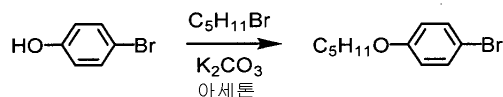
[0388]

오일 욕을 125℃로 한다. 교반 봉을 갖춘 깨끗한 건조 2 dm³ 환저 플라스크에 2.00 g의 C₆₀ 풀러렌(2.78 mmol, 5.94 당량) 및 1.4 dm³의 톨루엔을 가한다. 환저에 응축기를 장착하고 교반 및 가열 환류시킨 후, 236 mg의 2,5-비스[5-(2-에틸헥실)티오펜-2-일]-1λ⁶-티오펜-1,1-다이온(0.468 mmol, 1 당량)을 100 cm³의 톨루엔 중에 주사기로 가한다. 반응물을 환류시키고 2일 동안 교반하고, 이때 이를 냉각시키고 용매를 감압 하에 제거한다. 조 물질을 정지 상으로서의 코스모실 벤키프랩 물질(나카라이 테스크; 프레닐프로필 기 결합 실리카) 및 이동 상으로서의 톨루엔을 갖는 칼럼을 사용하여 HPLC로 정제한다. 순수 생성물을 함유하는 분획을 합하고, 용매를 회전

증발기를 사용하여 제거한다. 샘플을 감압 하에 70℃에서 밤새 오븐에 방치하여 잔류 용매를 제거한다. 생성물을 갈색 결정성 고체(90 mg, 16.6%)로서 단리한다. ^1H NMR (500 MHz, 톨루엔- d_8 (메틸 2.09 ppm으로 설정됨)) δ 7.198 (dd, J = 3.5 Hz, J = 2.0 Hz 2H), 6.591 (d, J = 3.5 Hz, 2H), 6.185 (s, 2H), 2.659 (d, J = 7.0 Hz, J = 3.0 Hz, 4H), 1.559 (m, 2H), 1.37 - 1.17 (m, 16H), 0.93 - 0.81 (m, 12H).

[0389] 실시예 5

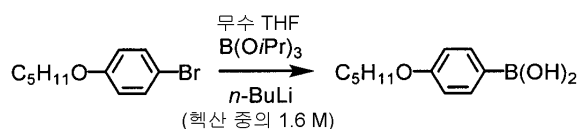
[0390] 실시예 5.1 1-브로모-4-(펜틸옥시)벤젠



[0391]

[0392] 실시예 5.1을 실시예 3.1과 유사하게 제조하여 13.71 g(97.6% 수율)을 투명한 오일로서 수득한다. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 (7.26 ppm으로 설정됨)) δ 7.357 (m, 2H), 6.771 (m, 2H), 3.913 (t, J = 6.75 Hz, 2H), 1.773 (m, 2H), 1.475 - 1.325 (m, 4H), 0.931 (t, J = 7.25, 3H).

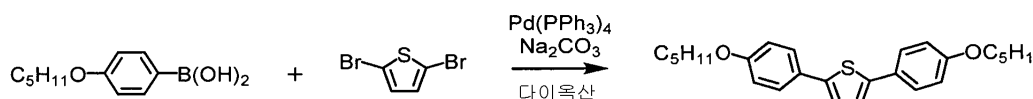
[0393] 실시예 5.2 [4-(펜틸옥시)페닐]보론산



[0394]

[0395] 실시예 5.2를 실시예 3.2와 유사하게 제조하여 5.79 g(96.6% 수율)을 백색 고체로서 수득한다. 실시예 5.2의 경우, 포화 염화 암모늄 용액을 최종 냉각된 조 반응 혼합물에 서서히 가한다. 강한 침전이 관찰된다. 이후 바로 물과 THF를 상 분리한 후, 상당량의 침전물을 신속히 재용매화시킨다. 소량의 여분의 물을 가해 모든 고체를 완전히 용매화시킨다. THF 층을 제거하고, 물을 다이에틸 에터로 2회 세척한다. 합한 THF 및 다이에틸 에터 상을 염수로 세척하고, 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거한다. 생성물을 추가 정제 없이 다음 반응에 사용한다.

[0396] 실시예 5.3 2,5-비스[4-(펜틸옥시)페닐]티오펜



[0397]

[0398] 실시예 5.3을 실시예 3.3과 유사하게 제조하여 4.48 g(정량적 수율)을 담황색 빛을 갖는 고체로서 수득한다. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 (7.26 ppm으로 설정됨)) δ 7.525 (d (q), J = 9.0 Hz, 4H), 7.135 (s, 2H), 6.906 (d (q), J = 9.0 Hz, 4H), 3.983 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 1.804 (m, 4H), 1.50 - 1.35 (m, 8H), 0.942 (t, J = 7.25, 6H).

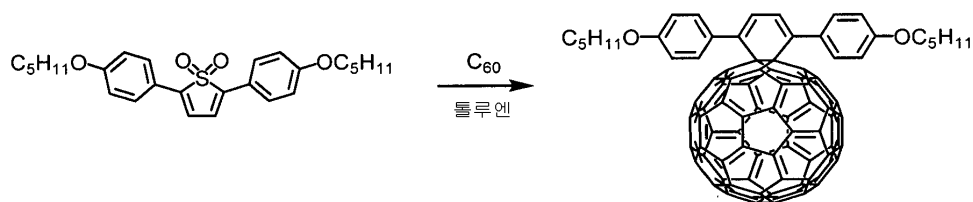
[0399] 실시예 5.4 2,5-비스[4-(펜틸옥시)페닐]-1,1'-디옥소



[0400]

[0401] 실시예 5.4를 실시예 3.4와 유사하게 제조하여 392 mg(9% 수율)을 황색 고체로서 수득한다. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 (7.26 ppm으로 설정됨)) δ 7.707 (d (q), J = 9.0 Hz, 4H), 6.963 (d (q), J = 9.0 Hz, 4H), 6.845 (s, 2H), 4.002 (t, J = 6.5 Hz, 4H), 1.806 (m, 4H), 1.50 - 1.35 (m, 8H), 0.940 (t, J = 7.0, 6H).

[0402] 실시예 5.5 폴러렌 5

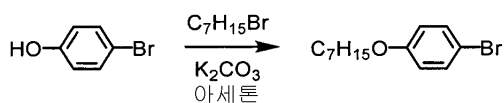


[0403]

[0404] 실시예 5.5를 실시예 3.5와 유사하게 제조하여 294 mg(30.1% 수율)을 갈색 결정성 고체로서 수득한다. 순도는 HPLC에 의해 99.29%로 확인된다.

[0405] 실시예 6

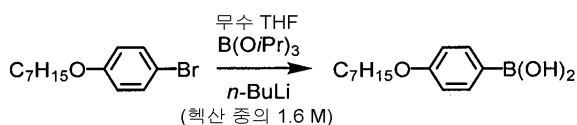
[0406] 실시예 6.1 1-브로모-4-(헵틸옥시)벤젠



[0407]

[0408] 실시예 6.1을 실시예 3.1과 유사하게 제조하여 15.85 g(정량적 수율)을 투명한 오일로서 수득한다. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 (7.26 ppm으로 설정)) δ 7.355 (m, 2H), 6.769 (m, 2H), 3.910 (t, J = 6.5 Hz, 2H), 1.764 (m, 2H), 1.475 - 1.385 (m, 2H), 1.385 - 1.26 (m, 6H), 0.892 (t, J = 6.75, 3H).

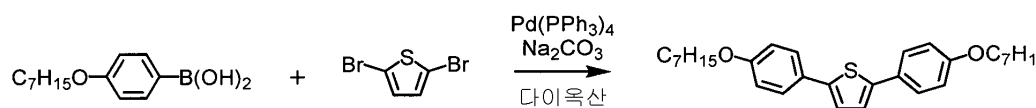
[0409] 실시예 6.2 [4-(헵틸옥시)페닐]보론산



[0410]

[0411] 실시예 6.2를 실시예 3.2와 유사하게 제조하여 약 7 g(정량적 수율)을 백색 고체로서 수득한다. 실시예 6.2의 경우, 포화 염화 암모늄 용액을 최종 냉각된 조 반응 혼합물에 서서히 가한다. 강한 침전이 관찰된다. 이후 바로 물과 THF를 상 분리한 후, 상당량의 침전물을 신속히 재용매화시킨다. 소량의 여분의 물을 가해 모든 고체를 완전히 용매화시킨다. THF 층을 제거하고, 물을 다이에틸 에터로 2회 세척한다. 합한 THF 및 다이에틸 에터 상을 염수로 세척하고, 황산 마그네슘으로 건조시키고, 여과하고, 용매를 회전 증발에 의해 제거한다. 생성물을 추가 정제 없이 다음 반응에 사용한다.

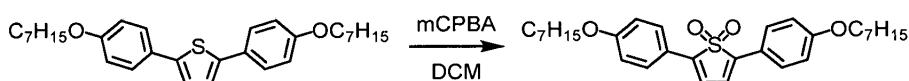
[0412] 실시예 6.3 2,5-비스[4-(헵틸옥시)페닐]티오펜



[0413]

[0414] 실시예 6.3을 실시예 3.3과 유사하게 제조하여 5.87 g(94.4% 수율)을 담회색 빛이 나는 고체로서 수득한다. ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3 (7.26 ppm으로 설정)) δ 7.524 (d (q), J = 9.0 Hz, 4H), 7.135 (s, 2H), 6.906 (d (q), J = 8.5 Hz, 4H), 3.982 (t, J = 6.75 Hz, 4H), 1.796 (m, 4H), 1.51 - 1.42 (m, 4H), 1.41 - 1.26 (m, 12H), 0.899 (t, J = 7.0, 6H).

[0415] 실시예 6.4 2,5-비스[4-(헵틸옥시)페닐]-1λ⁶-티오펜-1,1-다이온

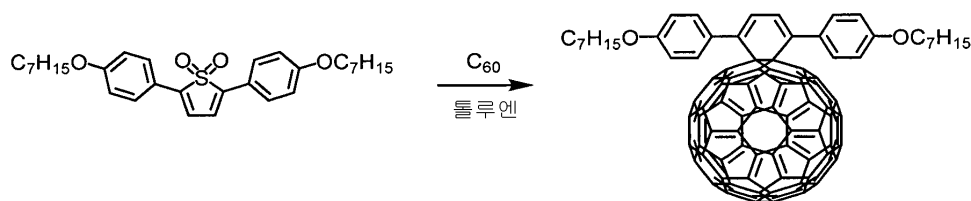


[0416]

[0417] 실시예 6.4를 실시예 3.4과 동일하게 제조하여 1.51 g(28% 수율)을 황색 고체로서 수득한다. ^1H NMR (500 MHz,

CDCl_3 (set to 7.26 ppm)) δ 7.707 (d (q), $J = 9.0$ Hz, 4H), 6.962 (d (q), $J = 9.0$ Hz, 4H), 6.844 (s, 2H), 4.000 (t, $J = 6.5$ Hz, 4H), 1.798 (m, 4H), 1.50 - 1.41 (m, 4H), 1.40 - 1.25 (m, 12H), 0.899 (t, $J = 7.0$, 6H).

[0418] 실시예 6.5 풀러렌 6



[0419]

[0420] 실시예 6.5를 실시예 3.5과 유사하게 제조하여 757 mg(65% 수율)을 갈색 결정성 고체로서 수득한다. 순도는 HPLC에 의해 99.73%로 확인된다.

[0421] B) 용도 실시예

[0422] 실시예 B1

[0423] 풀러렌 C1, C2, 1-6으로부터의 벌크 헤테로접합 유기 광전변환 장치(OPV)

[0424] LUMTEC 코포레이션으로부터 구매한 사전-패턴화된 ITO-유리 기판($13\Omega/\text{sq.}$) 상에서 유기 광전변환(OPV) 장치를 제조하였다. 기판을 초음파 배스 내에서 통상적인 용매(아세톤, 이소-프로판올, 탈이온화된 물)를 사용하여 세정하였다. 폴리(스티렌 설펜산)으로 도핑된 전도성 중합체 폴리(에틸렌 다이옥시 티오펜)[클레비오스(Clevios) VPAI 4083 (H.C. Starck)]을 탈이온화된 물과 1:1 비율로 혼합시켰다. 이 용액을 $0.45\ \mu\text{m}$ 필터를 사용하여 여과시킨 후, 스핀-코팅하여 20 nm의 두께를 수득하였다. 기판을 스핀-코팅 공정 전에 오존에 노출시켜서 우수한 습윤 특성이 보장되도록 하였다. 필름을 이어서 질소 분위기 하에서 140°C 에서 30분 동안 어닐링시키고, 여기서 공정의 나머지 부분을 유지하였다. 용질을 완전히 용해시키기 위해 활성 물질 용액(즉, 중합체 + 풀러렌)을 제조하였다. 박막을 질소 대기 하에서 스핀-코팅 또는 블레이드-코팅하여, 조면계(profilometer)를 사용하여 측정시 50 내지 500 nm의 활성 층 두께를 수득하였다. 짧은 시간 동안 건조하여 모든 잔여 용매를 제거하였다.

[0425] 전형적으로, 블레이드-코팅된 필름을 70°C 에서 2분 동안 핫플레이트 상에서 건조시켰다. 장치 제조의 마지막 단계를 위해, $\text{Ca}(30\ \text{nm})/\text{Al}(100\ \text{nm})$ 캐소드를 새도 마스크(shadow mask)를 통해 열적으로 증발시켜서 전지를 형성하였다. 태양 전지를 $100\ \text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ 백색 광에서 뉴포트 솔라 시뮬레이터(Newport Solar Simulator)로 조사시키면서 키슬리(Keithley) 2400 SMU를 사용하여 전류-전압 특성을 측정하였다. 상기 솔라 시뮬레이터에 AM1.5G 필터를 장착하였다. Si 광다이오드를 사용하여 조명 강도를 검정하였다. 건조-질소 대기 하에서 모든 장치 제조 및 특성분석을 수행하였다.

[0426] 하기 식을 사용하여 전압 변환 효율을 산출한다:

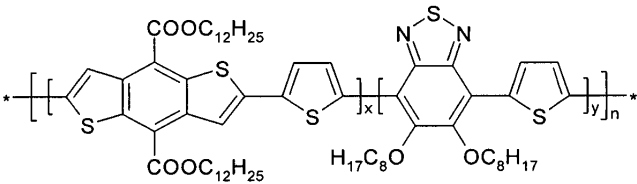
$$\eta = \frac{V_{oc} \times J_{sc} \times FF}{P_{in}}$$

[0427]

$$FF = \frac{V_{max} \times J_{max}}{V_{oc} \times J_{sc}}$$

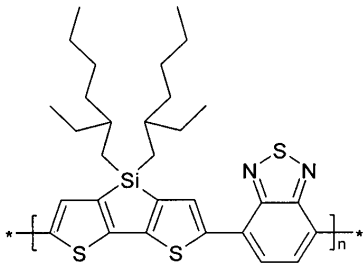
[0428] 상기 식에서, FF는 로 정의된다.

[0429] 하기 표 1에 도시되는 총 고체 농도의 o-다이클로로벤젠 용액으로부터 코팅된, 광활성층이 각각 중합체와 실시예 1 내지 5의 풀러렌 유도체의 블렌드를 함유하는 것을 특징으로 하는 OPV 장치를 제조한다. 상기 OPV 장치 특성을 하기 표 1에 도시하였다.



중합체 1

중합체 1 및 이의 제조는 WO 2011/131280에 기술되어 있다.



중합체 2

중합체 2 및 이의 제조는 US 2008/006324에 기술되어 있다.

표 1. 광전지 특성

폴러렌	중합체	비율	conc ⁿ mg.ml ⁻¹	Voc mV	Jsc mA.cm ⁻²	FF %	PCE %
		중합체: 폴러렌					
C1	1	1.00:1.50	30	800	-0.76	26.8	0.16
C1	1	1.00:3.00	30	-	-	-	-*
C2	1	1.00:1.50	30	807	-1.00	27	0.22
C2	1	1.00:3.00	30	720	-1.86	21	0.36
1	1	1.00:1.50	30	900	-8.33	39	3.0
1	1	1.00:3.00	30	920	-6.26	62	3.6
1	P3HT	1.00:1.00	30	640	-5.40	49	1.7
1	2	1.00:2.00	30	686	-4.40	40	1.2
2	1	1.00:1.50	30	840	-5.21	39	1.7
2	1	1.00:3.00	30	860	-5.84	43	2.2
3	1	1.00:1.50	30	900	-8.24	48	3.6
3	1	1.00:3.00	30	880	-8.03	48	3.4
3	P3HT	1.00:1.00	30	680	-5.98	53	2.2
3	2	1.00:2.00	30	690	-5.38	34	1.3
4	1	1.00:1.50	30	860	-8.72	45	3.4
4	1	1.00:3.00	30	860	-6.87	56	3.1
5	1	1.00:1.50	30	900	-7.15	45	2.9
5	1	1.00:3.00	30	899	-8.92	48	3.8
6	1	1.00:1.50	30	868	-4.25	42	1.5
6	1	1.00:3.00	30	898	-9.47	43	3.7
* 작동 장치 없음							

통상의 유기 용매 중의 제한된 용해성을 갖는 비교예 1 및 2의 폴러렌 C1 및 C2는, 훨씬 더 우수한 성능을 보여 주는 본 발명에 따른 폴러렌 1 내지 6에 비해, 양호한 성능을 달성하기에 적합한 모폴로지(morphology)의 형성을 방해하는 것을 알 수 있다.

도면

도면1

