



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년06월09일
 (11) 등록번호 10-0835427
 (24) 등록일자 2008년05월29일

(51) Int. Cl.
C07D 495/22 (2006.01) *C07D 517/14* (2006.01)
C07D 517/22 (2006.01) *C09K 11/06* (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2006-7021054
 (22) 출원일자 2006년10월10일
 심사청구일자 2006년10월10일
 번역문제출일자 2006년10월10일
 (65) 공개번호 10-2006-0117379
 (43) 공개일자 2006년11월16일
 (86) 국제출원번호 PCT/JP2005/004006
 국제출원일자 2005년03월08일
 (87) 국제공개번호 WO 2005/087780
 국제공개일자 2005년09월22일
 (30) 우선권주장
 JP-P-2004-00068039 2004년03월10일 일본(JP)
 (56) 선행기술조사문헌
 Macromolecules, 24 Feb, 2004, 37, p1257-1270
 JP2001-261794A
 전체 청구항 수 : 총 9 항

(73) 특허권자
재팬 사이언스 앤드 테크놀로지 에이전시
 일본국, 사이타마켄, 가와구치시, 혼조 4 쯔메 1-8
 (72) 발명자
야마구치 시게히로
 일본 464-0083 아이치 나고야시 치쿠사쿠 기타치 쿠사 1-9-1-214
오카모토 토시히로
 일본 464-0035 아이치 나고야시 치쿠사쿠 하시모 토쇼 3-31-2-503
 (74) 대리인
손민

심사관 : 이수형

(54) 칼코젠함유 축환다환식 유기재료 및 그의 제조방법

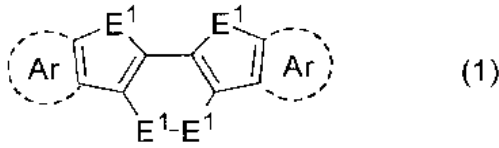
(57) 요약

디아세틸렌 유도체를 출발원료로 이용하고, 유기리튬 시약을 이용하여 디리튬화(dilithiation)한 후, 과잉량의 칼코젠(S, Se)와 반응시킴으로써, 분자내 고리화반응이 진행되는 동시에 3개의 고리골격이 형성된 디칼코게나이드(dichalcogenide) 결합을 갖는 칼코젠함유 축환다환식 유기재료가 얻어지는 것을 발견하였다. 또한, 얻어진 화합물로부터의 탈칼코젠 반응을 실시함으로써, 헤테로아센이 양호한 수율로 얻어지는 것도 발견하였다. 이들의 합성방법에 의해, 일련의 고품면성 칼코젠함유 π 전자계 재료의 합성이 가능하게 되었다. 그 결과, 뛰어난 전하 수송특성을 발휘할 수 있는 칼코젠함유 축환다환식 유기재료 및 그 제조방법을 제공할 수 있다.

특허청구의 범위

청구항 1

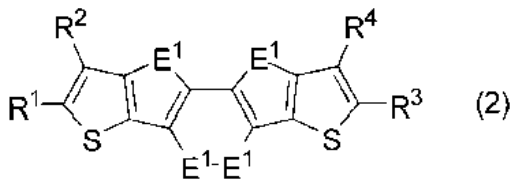
하기 식(1)로 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 칼코겐함유 축환다환식 유기재료.



상기 식에서, E¹은 S 또는 Se를 나타내고, Ar은 벤젠, 치환벤젠, 나프탈렌, 치환나프탈렌, 안트라센, 치환안트라센, 티오펜, 치환티오펜, 퓨란, 치환퓨란, 피롤, 치환피롤, 셀레노펜, 치환셀레노펜, 피리딘, 치환피리딘, 티아졸, 치환티아졸, 벤조티오펜, 치환벤조티오펜, 벤조퓨란, 치환벤조퓨란, 인돌, 또는 치환인돌의 하나의 이중 결합부위를 통하여 축환되는 기를 나타내는데, E¹=S일 때, Ar=벤젠을 제외한다.

청구항 2

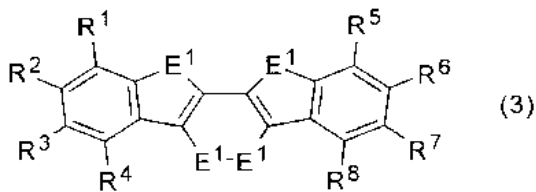
제 1 항에 있어서, 하기 식(2)로 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 칼코겐함유 축환다환식 유기재료.



상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴는 독립적으로, 아틸기, 치환아틸기, 올리고아틸기, 치환올리고아틸기, 1가의 복소환기, 1가의 치환복소환기, 1가의 올리고복소환기, 1가의 치환올리고복소환기, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아틸옥시기, 아틸티오기, 아틸알킬기, 아틸알콕시기, 아틸알킬티오기, 알케닐기, 치환알케닐기, 알키닐기, 치환알키닐기, 알릴기(allyl-), 아미노기, 치환아미노기, 아조기, 카르복실기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 포밀기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 치환실릴기, 스타닐기, 치환스타닐기, 보릴기, 치환보릴기, 포스피노기, 치환포스피노기, 실릴옥시기, 치환실릴옥시기, 아릴설포닐옥시기, 알킬설포닐옥시기, 또는 할로젠원자를 나타낸다.

청구항 3

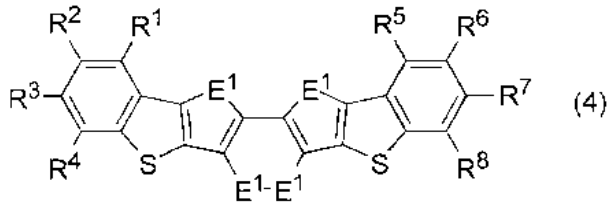
제 1 항에 있어서, 하기 식(3)으로 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 칼코겐함유 축환다환식 유기재료.



상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 독립적으로, 아틸기, 치환아틸기, 올리고아틸기, 치환올리고아틸기, 1가의 복소환기, 1가의 치환복소환기, 1가의 올리고복소환기, 1가의 치환올리고복소환기, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아틸옥시기, 아틸티오기, 아틸알킬기, 아틸알콕시기, 아틸알킬티오기, 알케닐기, 치환알케닐기, 알키닐기, 치환알키닐기, 알릴기, 아미노기, 치환아미노기, 아조기, 카르복실기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 포밀기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 치환실릴기, 스타닐기, 치환스타닐기, 보릴기, 치환보릴기, 포스피노기, 치환포스피노기, 실릴옥시기, 치환실릴옥시기, 아릴설포닐옥시기, 알킬설포닐옥시기, 또는 할로젠원자를 나타내며, 단 E¹=S일 때, R¹=R²=R³=R⁴=R⁵=R⁶=R⁷=R⁸=수소원자인 경우를 제외한다.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 하기 식(4)로 표시되는 구조를 가지는 것을 특징으로 하는 칼코겐함유 축환다환식 유기재료.

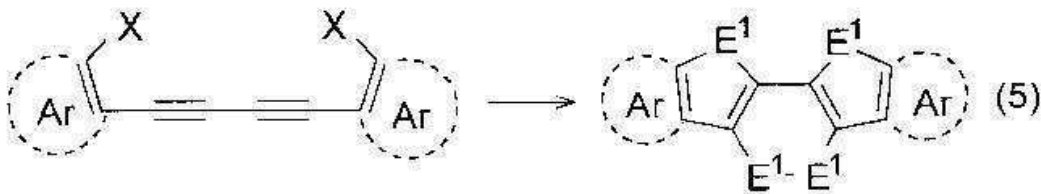


상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 독립적으로, 아릴기, 치환아릴기, 올리고아릴기, 치환올리고아릴기, 1가의 복소환기, 1가의 치환복소환기, 1가의 올리고복소환기, 1가의 치환올리고복소환기, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 알케닐기, 치환알케닐기, 알키닐기, 치환알키닐기, 알릴기, 아미노기, 치환아미노기, 아조기, 카르복실기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 포밀기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 치환실릴기, 스타닐기, 치환스타닐기, 보릴기, 치환보릴기, 포스피노기, 치환포스피노기, 실릴옥시기, 치환실릴옥시기, 아릴실포닐옥시기, 알킬실포닐옥시기, 또는 할로젠원자를 나타낸다.

청구항 5

a) 하기 식 (5)로 표시되는 디아세틸렌에 대하여, 유기금속염기를 이용한 할로젠-메탈 교환반응에 의해 디메탈화하는 단계; 및

b) 상기 디메탈화된 디아세틸렌 화합물을 칼코젠 단체 E¹과 반응시키고, 분자내 삼중고리화 반응에 의해 제1항에 따른, 하기 식(5)로 표시되는 칼코겐함유 축환다환식 유기재료를 얻는 단계를 포함하는 칼코겐함유 축환다환식 유기재료의 제조방법.



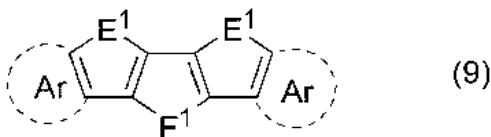
상기 식에서, X는 I, Br 또는 Cl이다.

청구항 6

삭제

청구항 7

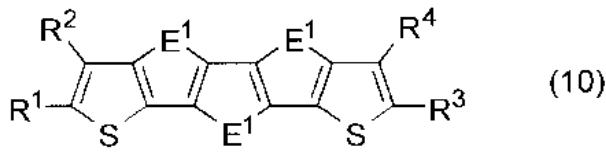
하기 식(9)로 표시되는 헤테로아센 화합물인 것을 특징으로 하는 칼코겐함유 축환다환식 유기재료.



상기 식에서, E¹은 S 또는 Se를 나타내고, Ar은 벤젠, 치환벤젠, 나프탈렌, 치환나프탈렌, 안트라센, 치환안트라센, 티오펜, 치환티오펜, 퓨란, 치환퓨란, 피롤, 치환피롤, 셀레노펜, 치환셀레노펜, 피리딘, 치환피리딘, 티아졸, 치환티아졸, 벤조티오펜, 치환벤조티오펜, 벤조퓨란, 치환벤조퓨란, 인돌, 또는 치환인돌 중의 하나의 이중결합부위를 통하여 축환되는 기를 나타내는데, E¹=S일 때, Ar=벤젠, 티오펜, 및 알킬기 치환티오펜을 제외한다.

청구항 8

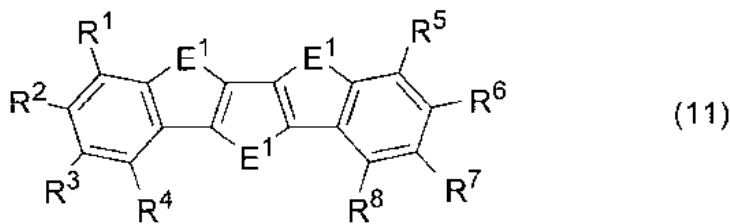
제 7 항에 있어서, 하기 식(10)으로 표시되는 구조를 가지는 헤테로아센 화합물인 것을 특징으로 하는 칼코겐함유 축환다환식 유기재료.



상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴는 독립적으로, 아릴기, 치환아릴기, 올리고아릴기, 치환올리고아릴기, 1가의 복소환기, 1가의 치환복소환기, 1가의 올리고복소환기, 1가의 치환올리고복소환기, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 알케닐기, 치환알케닐기, 알킬닐기, 치환알킬닐기, 알릴기, 아미노기, 치환아미노기, 아조기, 카르복실기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 포밀기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 치환실릴기, 스타닐기, 치환스타닐기, 보틸기, 치환보틸기, 포스피노기, 치환포스피노기, 실릴옥시기, 치환실릴옥시기, 아릴설포닐옥시기, 알킬설포닐옥시기, 또는 할로겐원자를 나타낸다.

청구항 9

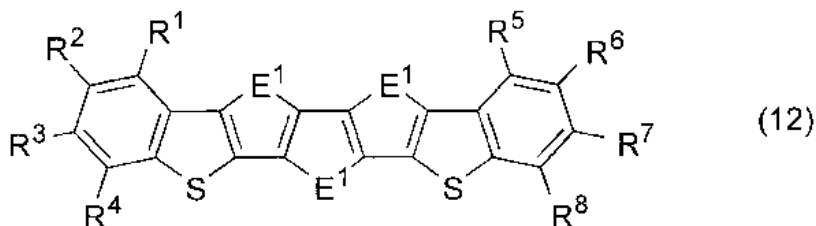
제 7 항에 있어서, 하기 식(11)로 표시되는 구조를 가지는 헤테로아센 화합물인 것을 특징으로 하는 칼코겐함유 축환다환식 유기재료.



상기 식에서, E¹은 S 또는 Se를 나타내며, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 독립적으로, 아릴기, 치환아릴기, 올리고아릴기, 치환올리고아릴기, 1가의 복소환기, 1가의 치환복소환기, 1가의 올리고복소환기, 1가의 치환올리고복소환기, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 알케닐기, 치환알케닐기, 알킬닐기, 치환알킬닐기, 알릴기, 아미노기, 치환아미노기, 아조기, 카르복실기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 포밀기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 치환실릴기, 스타닐기, 치환스타닐기, 보틸기, 치환보틸기, 포스피노기, 치환포스피노기, 실릴옥시기, 치환실릴옥시기, 아릴설포닐옥시기, 알킬설포닐옥시기, 또는 할로겐원자를 나타내며, E¹=S일 때, R¹=R²=R³=R⁴=R⁵=R⁶=R⁷=R⁸=수소원자인 경우를 제외한다.

청구항 10

제 7 항에 있어서, 하기 식(12)로 표시되는 구조를 가지는 헤테로아센 화합물인 것을 특징으로 하는 칼코겐함유 축환다환식 유기재료.



상기 식에서, E¹은 S 또는 Se를 나타내며, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 독립적으로, 아릴기, 치환아릴기, 올리고아릴기, 치환올리고아릴기, 1가의 복소환기, 1가의 치환복소환기, 1가의 올리고복소환기, 1가의 치환올리고

복소환기, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 알케닐기, 치환알케닐기, 알키닐기, 치환알키닐기, 알릴기, 아미노기, 치환아미노기, 아조기, 카르복실기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 포틸기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 치환실릴기, 스타닐기, 치환스타닐기, 보릴기, 치환보릴기, 포스피노기, 치환포스피노기, 실릴옥시기, 치환실릴옥시기, 아릴설폰닐옥시기, 알킬설폰닐옥시기, 또는 할로젠원자를 나타낸다.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 유기박막 트랜지스터와 유기전계발광(electroluminescence, 이하 EL이라고 약기한다) 소자에 응용 가능한 고효율 전하수송 특성을 갖는 칼코겐함유 축환다환식 유기재료 및 그 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

<2> 유기박막 트랜지스터(TFT)와 유기전계발광(EL)소자 등의 유기 일렉트로닉스 분야에서, 뛰어난 전하수송특성을 나타내는 재료의 개발은, p형, n형을 불문하고 가장 근본적이고 가장 중요한 문제 중 하나이며, 이러한 개발과 관련하여 전세계적으로 치열한 경쟁이 전개되고 있는 상황이다.

<3> 상기 재료의 분자설계로는, 유효한 분자간의 상호작용의 실현을 눈앞에 두고 있는 고평면성 π 공역 골격의 구축이 유망하다. 실제로, 이와 같은 구조를 구비한 아센계 화합물인 펜타센은 높은 전하수송특성을 나타내는 것이 잘 알려져 있고, 광범위한 연구대상이 되고 있다.

<4> 이에 반하여, 헥테로 원자를 도입한 헥테로 아센류와 그 유사한 디칼코게나이드 결합을 갖는 축환다환식 방향족 화합물도 유망한 상기 재료로서 기대할 수 있다.

<5> (특허문헌 1)

<6> 특개2001-261794호 공보(공개일: 2001년 9월 26일)

<7> (비특허문헌 1)

<8> K. Oyaizu, T. Iwasaki, Tsukahara, E. Tsuchida, Macromolecules, 2004, ASAP.

<9> (비특허문헌 2)

<10> S. Naoki, Y. Mazaki, K. Kobayashi, T. Kobayashi, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1992, pp765)

<11> (비특허문헌 3)

<12> Y. Mazaki, K. Kobayashi, Tetrahedron Lett. 1989, 30, pp3315.

<13> (비특허문헌 4)

<14> K. Kobayashi, Phosphorous, Sulfur, and Silicon and the Related Elements, 1989, 43, pp187.

<15> (비특허문헌 5)

<16> W. Schroth, E. Hintzsche, H. Viola, R. Winkler, H. Klose, R. Boese, R. Kempe, J. Sieler, Chem. Ber., 1994, 127, pp401.

<17> (비특허문헌 6)

<18> W. Schroth, E. Hintzsche, M. Felicetti, R. Spitzner, J. Sieler, R. Kempe, Angew. Chem., Int. Ed. Engl., 1994, 33, pp739.

<19> (비특허문헌 7)

<20> W. Schroth, D. Strhohl, I. Thondorf, W. Brandt, M. Felicetti, T. Gelbrich, Tetrahedron, 1995, 51, pp8853.

<21> (비특허문헌 8)

<22> W. Schroth, E. Hintzsche, H. Jordan, T. Jende, R. Spitzner, I. Thondorf, Tetranhedron, 1997, 53,

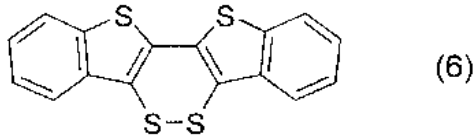
pp7509.

<23> (비특허문헌 9)

<24> R. D. Adams, B. Captain, J. L. Smith Jr., J. Organomet. Chem., 2004, 689, 65.

발명의 상세한 설명

<25> 그러나, 상기 디칼코게나이드 결합을 갖는 축환다환식 방향족 화합물은, 효율적이고 일반적인 합성법이 없어서 지금까지 유기 일렉트로닉스 분야에 응용된 예는 거의 없다(특허문헌 1, 비특허문헌 1 내지 4). 따라서 상기 화합물에 관한 효율적이면서 일반적인 합성법이 요구되고 있다.



<26>

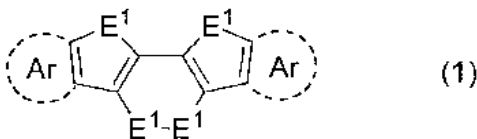
<27> 상기 디칼코게나이드 결합을 갖는 축환다환식 방향족 화합물에 관련된 것으로서, 유일하게 무치환 벤조축환유도체(상기 식(6))에 대한 합성과 구조에 관한 연구가 슈로스(Schroth) 등에 의해 보고되어 있지만(비특허문헌 5 내지 8), 이들의 보고에는 상기 구조를 유기 일렉트로닉스 분야에 응용한 것에 대해서는 어떤 개시도 시사되어 있지 않다.

<28> 또한, 헤테로아센류로서는, 고바야시, 츠치다 등에 의해, 하기 식(9)로 표시되는 화합물 중에서 무치환체 ($R^1=R^2=R^3=R^4=H$) 및 모노메틸 치환체 ($R^1=Me, R^2=R^3=R^4=H$)의 합성이 (비특허문헌 2 내지 4, 특허문헌 1), 또는 츠치다 등에 의해 고분자상 폴리티아센류의 합성이 보고되어 있는데(특허문헌 1 및 비특허문헌 2), 치환기를 갖는 헤테로아센류의 목적하는 바대로의 정밀합성은 달성되지 않아서, 그 개발이 기다려지고 있다.

<29> (본 발명의 요지)

<30> 본 발명은 상기한 과제를 감안하여 이루어진 것으로서, 본 발명자들이 이번에 개념적으로 새로운 합성법을 예의 연구한 결과, 이 중요한 화합물군인 일련의 칼코겐함유 축환다환식 유기재료의 효율적이고 일반적인 합성법의 개발에 성공함으로써, 상기 화합물 및 그 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

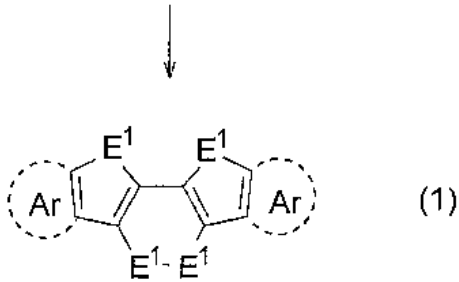
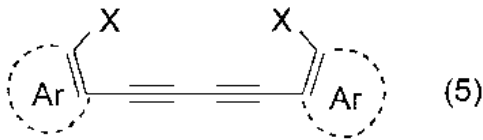
<31> 본 발명에 관한 칼코겐함유 축환다환식 유기재료는, 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 식(1)로 표시되는 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.



<32>

<33> (상기 식에서, E^1 은 S 또는 Se를 나타내고, Ar은 벤젠, 치환벤젠, 나프탈렌, 치환나프탈렌, 안트라센, 치환안트라센, 티오펜, 치환티오펜, 퓨란, 치환퓨란, 피롤, 치환피롤, 셀레노펜, 치환셀레노펜, 피리딘, 치환피리딘, 티아졸, 치환티아졸, 벤조티오펜, 치환벤조티오펜, 벤조퓨란, 치환벤조퓨란, 인돌, 또는 치환인돌의 하나의 이중 결합부위를 통하여 축환되는 기를 나타내는데, 단 $E^1=S$ 일 때, Ar=벤젠을 제외한다.)

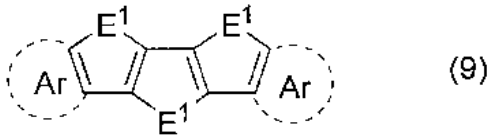
<34> 본 발명에 있어서, 칼코겐함유 축환다환식 유기재료의 제조방법은 상기 과제를 해결하기 위하여 하기 식(5)로 표시되는 디아세틸렌류에 대하여, 분자 내 삼중고리화 반응에 의해 상기 칼코겐함유 축환다환식 유기재료를 얻는 것을 특징으로 한다.



<35>

<36> (상기 식에서, X는 I, Br 또는 Cl을 나타낸다.)

<37> 본 발명에 있어서, 다른 칼코겐함유 축환다환식 유기재료는, 상기 과정을 해결하기 위해, 하기 식(9)로 표시되는 헤테로아센 화합물인 것을 특징으로 한다.



<38>

<39> (상기 식에서, E¹은 S 또는 Se를 나타내고, Ar은 벤젠, 치환벤젠, 나프탈렌, 치환나프탈렌, 안트라센, 치환안트라센, 티오펜, 치환티오펜, 퓨란, 치환퓨란, 피롤, 치환피롤, 셀레노펜, 치환셀레노펜, 피리딘, 치환피리딘, 티아졸, 치환티아졸, 벤조티오펜, 치환벤조티오펜, 벤조퓨란, 치환벤조퓨란, 인돌, 또는 치환인돌 중의 하나의 이중결합부위를 통하여 축환되는 기를 나타내는데, 단 E¹=S일 때, Ar=벤젠을 제외한다.)

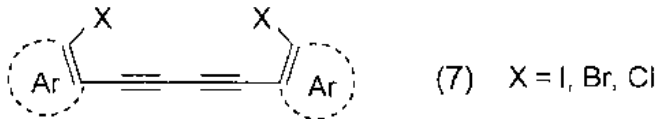
<40> (발명의 효과)

<41> 본 발명에 관한 칼코겐함유 축환다환식 유기재료는, 이상과 같이 식(1) 또는 식(9)에 나타내는 구조를 가지고 있으므로 뛰어난 전하수송특성을 나타낸다고 추측되기 때문에, 유기박막 트랜지스터(TFT)와 유기전계발광(EL)소자 등의 유기 일렉트로닉스 분야에 적합하다고 하는 효과를 나타낸다.

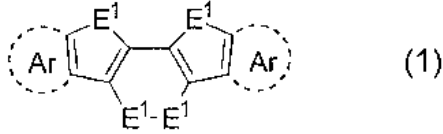
<42> 본 발명에 관한 칼코겐함유 축환다환식 유기재료의 제조방법은, 이상과 같이 분자내 삼중고리화반응에 의해, 뛰어난 전하수송특성을 나타낸다고 추측되는 칼코겐함유 축환다환식 유기재료가 얻어지므로, 유기박막 트랜지스터(TFT)와 유기전계발광(EL)소자 등의 유기일렉트로닉스 분야에 적합한 칼코겐함유 축환다환식 유기재료의 제조를 간편화, 일반화할 수 있다는 효과를 나타낸다.

<43> **발명을 실시하기 위한 최선의 형태**

<44> 본 발명 실시의 제 1 형태에 대하여 설명하면 이하와 같다. 이하에 식(1)로 표시되는 화합물의 합성법에 대하여 설명한다. 먼저, 하기 반응식(8)에 나타낸 바와 같이, 식(7)로 표시되는 디아세틸렌류를 원료로서 유기금속염기를 이용한 할로젠-메탈 교환반응에 의해 디메탈화한 후, 칼코겐 단체 E¹과 반응시킴으로써, 식(1)로 표시되는 화합물(칼코겐함유 축환다환식 유기재료)을 분자내 삼중고리화반응에 의해 합성할 수 있다.



... (8)



<45>

<46>

이 때, 이용하는 유기금속염기로서는, n-BuLi, s-BuLi, t-BuLi 등의 유기리튬시약과 알킬그리나드(Grignard)시약 등의 유기마그네슘 시약을 사용할 수 있다. 이 중에서, t-BuLi를 이용하여 THF 중에서 메탈화를 실시할 때, 가장 수율이 좋다. 또한, 이용하는 칼코겐 단체 E¹로서, S₆ 등의 반응성이 높은 칼코겐 단체 외에, 칼코겐 단체 E¹로서, 시판하는 S(유황) 또는 Se(셀레늄)의 결정(S₈ 또는 Se₈) 또는 그 분말 등을 사용할 수 있다.

<47>

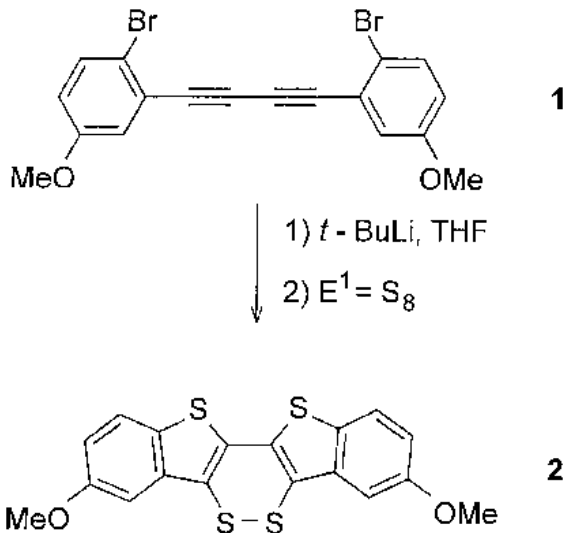
게다가, 상기의 칼코겐 단체 E¹은, 디아세틸렌류가 1몰량에 대하여, 2몰량 내지 10몰량, 바람직하게는 4몰량 내지 6몰량 이용하는 것이 바람직하다. 상기 원료로서는, 할로젠화된 환상화합물기를 적어도 2개 갖는 디아세틸렌류가 바람직하다. 상기 할로젠화는, 상기 환상화합물기 중의 2위치가 바람직하다. 상기 환상화합물기로서는, 특별히 한정되지 않지만, 벤젠에 대응하는 페닐기와, 티오펜 유래의 기를 들 수 있으며, 게다가 치환기를 가지고 있어도 좋다.

<48>

이하, 본 발명을 상세히 설명하기 위하여 각 실시예를 각각 예시하였는데, 본 발명은 이들 각 실시예에 한정되는 것은 아니다. 합성 전략과 실제의 조작, 화합물의 동정에 관한 결과를 이하에 나타낸다. 또한, 상기 및 이하에 나타내는 모든 반응은, 아르곤 가스의 분위기 하에서 실시되었다.

<49>

(화합물 2의 합성)



<50>

<51>

화합물 1(2.3g, 5.5mmol)의 THF(25ml) 용액에, t-BuLi(1.43M 헵탄용액, 15.4ml, 22mmol)을 -78℃에서 5분간 걸쳐서 가하였다. 반응혼합물을 90분간 동일 온도에서 교반한 후, 칼코겐 단체 E¹로서의 유황(결정, S₈)(705mg, 22mmol)을 고체상태로 가하였다. 10분간 교반한 후, 실온까지 승온하고, 추가로 10시간 교반하였다.

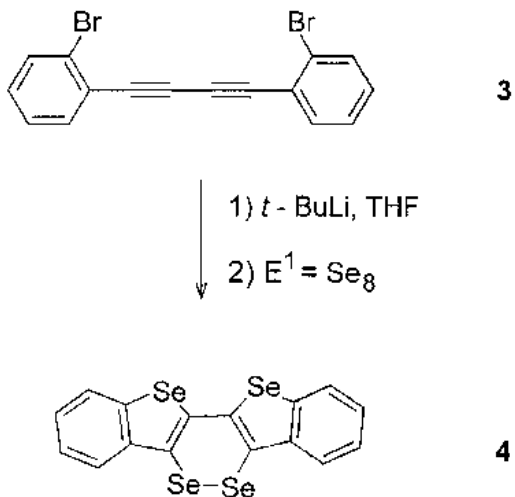
<52>

이 반응혼합물을 감압하에서 농축하였다. 얻어진 혼합물에 10% 수산화나트륨 수용액을 가하고, 여기에 디클로로메탄을 가하여 진탕추출하였다. 이어서, 상기 디클로로메탄의 유기층과 물층을 분리하고, 분리한 물층에 페리시안화칼륨(potassium ferricyanide) 수용액을 가하고, 물층 중에 석출된 적색 고체를 디클로로메탄으로 추출하였다.

<53> 이 디클로로메탄의 유기층을 물층과 분리하여 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조한 후, 상기 유기층으로부터 용매를 증류제거함으로써, 목적의 화합물 2(1.07g, 2.75mmol, 수율 49%)를 적색분말로 얻었다. 화합물 2의 물성치를 이하에 나타낸다.

<54> 화합물 2: C₁₈H₁₂O₂S₄; 적색분말. ¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 7.69(d, 2H, J=8.5Hz), 7.21(d, 2H, J=2.5Hz), 7.04(dd, 2H, J=8.5Hz, 2.5Hz), 3.92(s, 6H). ¹³C NMR(67.5MHz, CDCl₃) δ 158.32, 138.02, 135.30, 130.65, 123.40, 120.09, 116.40, 104.93, 55.64.

<55> (화합물 4의 합성)



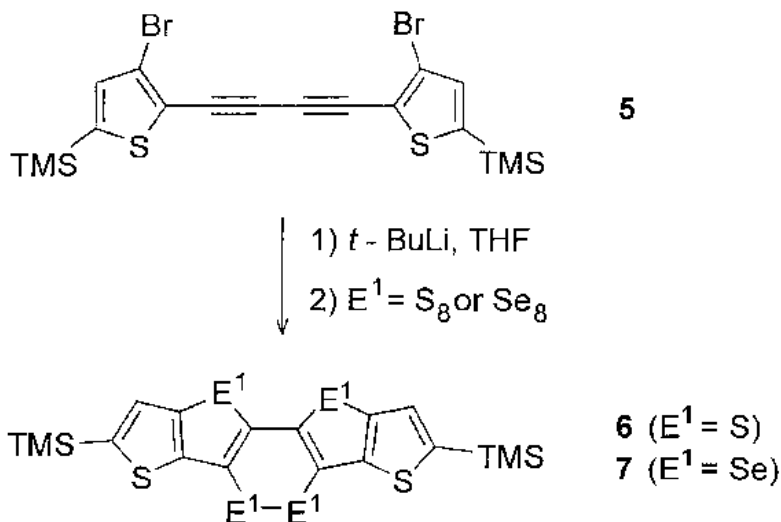
<56>

<57> 화합물 3(360mg, 1.0mmol)의 THF(10ml)용액에, *t*-BuLi(1.45M 헵탄 용액, 2.8mL, 4.0mmol)을 -78°C에서 5분간 걸쳐서 가하였다. 30분간 동일 온도에서 교반한 후, 칼코겐 단체 E¹로서의 셀레늄(분말, Se₈)(474mg, 6.0mmol)을 고체상태로 가하였다. 얻어진 반응혼합물을 10분간 -78°C에서 교반한 후, 실온까지 승온하고, 다시 8시간 교반하였다.

<58> 이 반응혼합물에 증류수를 가하고, 디클로로메탄으로 추출하였다. 얻어진 유기층을 증류수로 세정하고, 황산마그네슘으로 건조한 후, 용매를 감압하에서 증류제거하였다. 얻어진 적자색 혼합물을 알루미늄 키움크로마토그래피(전개용매: 디클로로메탄)로 분리정제함으로써 목적하는 화합물 4(262mg, 0.51mmol, 수율 51%)를 보라색 고체로서 얻었다. 화합물 4의 물성치를 이하에 나타낸다.

<59> 화합물 4: C₁₆H₈Se₄; 보라색 플레이트(디클로로메탄-헥산으로부터 재결정). ¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 7.89-7.86(m, 4H), 7.49(m, 2H), 7.33(m, 2H). ¹³C NMR(67.5MHz, CDCl₃) δ 140.97, 140.41, 127.00, 125.78, 125.67, 125.58, 116.15. MS(EI): 520(M⁺).

<60> (화합물 6, 7의 합성)



<61>

<62> TMS(트리메틸실릴)기를 갖는 화합물 5(200mg, 0.39mmol)의 THF(5mL) 용액에, *t*-BuLi(1.48M 헵탄용액, 1.05mL, 1.55mmol)을 -78℃에서 5분간 적하하였다. 80분간 동일온도에서 교반한 후, 유황(결정)(50mg, 1.55mmol)을 고체상태로 가하였다. 1시간 교반한 후, 반응혼합물을 실온까지 승온하고, 다시 3.5시간 교반하였다.

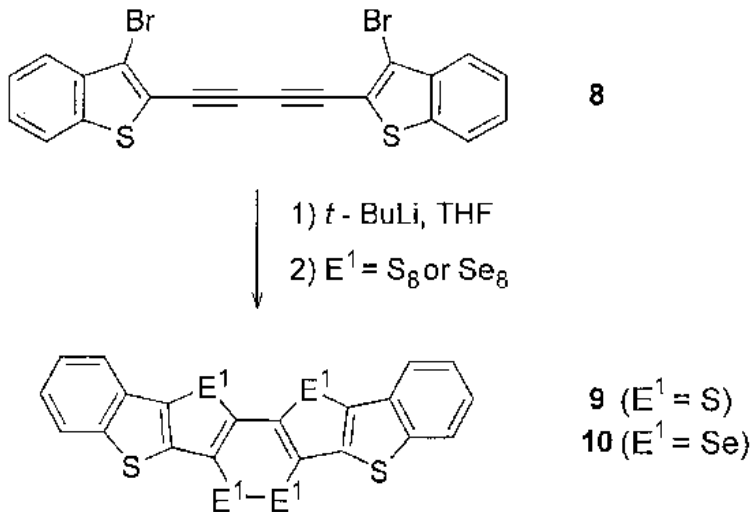
<63> 이 반응혼합물에 10% 수산화나트륨 수용액을 가하고, 이어서 페리시안화칼륨으로 처리한 후, 디클로로메탄에 의해 추출하였다. 얻어진 유기층을 증류수로 세정하고, 황산나트륨으로 건조한 후, 용매를 감압하에서 증류제거하였다. 얻어진 적색혼합물을 알루미늄을 이용한 쇼트컬럼(전개용매: 디클로로메탄)에 통과시키고, 다시 GPC(클로로포름)을 이용하여 분리정제함으로써, 목적으로 하는 화합물 6(78mg, 0.16mmol, 수율 41%)을 적색 고체로서 얻었다. 화합물 6의 물성치를 이하에 나타낸다.

<64> 화합물 6: C₁₈H₂₀S₆Si₂; 적색 플레이트(클로로포름-에탄올로부터 재결정). ¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 7.33(s, 2H), 0.39(s, 18H). ¹³C NMR(67.5MHz, CDCl₃) δ 145.38, 143.20, 136.86, 132.80, 125.54, 115.79, -0.25. MS(EI): 484(M⁺)

<65> 화합물 7은, 유황 대신에 셀레늄을 이용한 것 외에는, 화합물 6의 합성과 동일한 방법에 의해 수율 56%로 얻어졌다. 화합물 7의 물성치를 이하에 나타낸다.

<66> 화합물 7: C₁₈H₂₀S₂Se₄Si₂; 보라색 플레이트(클로로포름-에탄올로부터 재결정). ¹H NMR(500MHz, CDCl₃) δ 7.42(s, 2H), 0.37(s, 18H). ¹³C NMR(67.5MHz, CDCl₃) δ 147.43, 144.62, 142.03, 137.35, 129.52, 128.85, -0.23. MS(EI): 676(M⁺).

<67> (화합물 9, 10의 합성)



<68>

<69> 화합물 8(1.42g, 3.0mmol)의 THF(60mL) 용액에, *t*-BuLi(1.48M 헵탄용액, 8.1mL, 12.0mmol)을 -78℃에서 5분간 걸쳐서 가하였다. 반응혼합물을 100분간 동일 온도에서 교반한 후, 유황(결정)(385mg, 12.0mmol)을 고체상태로 가하였다.

<70> 그리고, 동일 온도에서 60분간 교반한 후, 실온까지 승온하고, 다시 10시간 교반하였다. 얻어진 반응혼합물에 10% 수산화나트륨 수용액을 가하고, 이어서 페리시안화칼륨으로 처리한 후, 석출된 고체를 여과에 의해 취하였다. 얻어진 고체를 증류수와 에탄올을 이용하여 세정하고, 감압하에서 P₂O₅(diphosphorus pentoxide) 상에서 건조하였다. 얻어진 고체를 *o*-디클로로벤젠으로 재결정함으로써, 목적으로 하는 화합물 9(900mg, 2.04mmol, 수율 68%)를 적자색 분말로서 얻었다. 화합물 9의 물성치를 이하에 나타낸다.

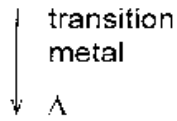
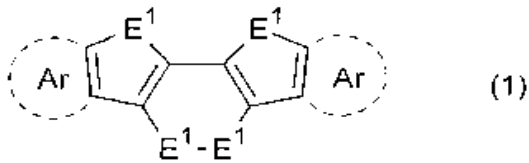
<71> 화합물 9: C₂₀H₈S₆; 적자색 분말. ¹H NMR(500MHz, CDCl₃/CS₂=1/9) δ 7.86-7.80(m, 4H), 7.47-7.38(m, 4H). MS(EI): 440(M⁺).

<72> 화합물 10은 유황 대신에 셀레늄을 이용한 것 외에, 화합물 9의 합성과 동일한 방법에 의해 수율 24%로 얻어졌다. 화합물 10의 물성치를 이하에 나타낸다.

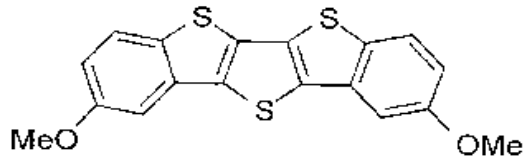
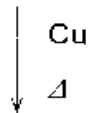
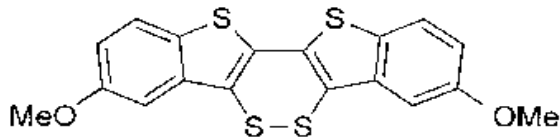
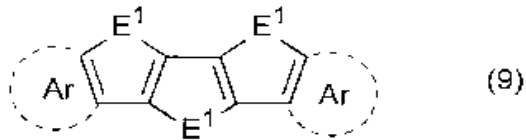
<73> 화합물 10: C₂₀H₈S₂Se₄; 보라색 분말. MS(EI): 629(M⁺).

<74> 이와 같이 합성에 성공한 화합물 중에서, 화합물 4에 관하여 X선결정구조분석을 실시한 결과, 헤링본(herringbone) 구조의 팩킹 양식을 가지는 것을 알 수 있었다. 이 구조는, 높은 전하수송특성의 발현에 유리한 구조이다.

<75> 본 발명의 실시의 제 2형태에 관한 헤테로아센 화합물(칼코겐함유 축환다환식 유기재료)에 대하여 설명하면 이하와 같다. 이하에 식(9)로 나타내는 화합물의 합성방법에 대하여 설명한다. 먼저, 상기 식(1)로 나타내어지는 화합물을 원료로 이용하고, 하기의 반응식(13)에 나타내는 바와 같이, 상기 각 비특허문헌 5 및 9에 기재된 탈칼코겐반응을 행함으로써 식(9)로 나타내어지는 화합물을 헤테로아센 화합물로서 합성할 수 있다. 구체적으로는, 식(1)로 나타내어지는 화합물을 동분말, 백금착체(Pt(COD)₂, COD는 1,5-시클로옥타디엔을 나타낸다) 등의 전이금속 공존하에서 가열하는 방법을 들 수 있다.



... (13)



<76>

<77>

다음으로 본 발명 실시의 제 2 형태의 실시예를 이하에 나타낸다. 먼저, 아르곤 분위기하에서 화합물 2(50mg, 0.13mmol)를 동(나노사이즈 분말)(32mg, 0.50mmol, 3.9mol. amt.) 존재하에서, 히트건(heat gun)(약 200℃)으로 15분간 가열하였다. 냉각 후, 뜨거운 클로로포름을 가하여, 불용 성분을 여과하고, 여액을 농축함으로써 목적으로 하는 화합물 11(32mg, 수율 70%)을 무색고체인 헤테로아센 화합물로서 얻었다. 얻어진 화합물 11의 물 성치를 이하에 나타낸다.

<78>

화합물 11: C₁₈H₁₂O₂S₃; 무색 분말; ¹H NMR(270MHz, CDCl₃) δ 7.74(d, 2H, J=8.9Hz), 7.29(d, 2H, J=2.6Hz), 7.01(dd, 2H, J=8.9Hz, 2.6Hz), 3.94(s, 6H).

<79>

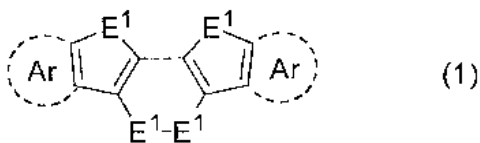
본 발명의 칼코겐함유 축환다환식 유기재료는, 전하수송재료로서 사용 가능한 신규한 화합물이다.

<80>

(전술한 과제를 해결하기 위한 방법)

<81>

본 발명에 관한 칼코겐함유 축환다환식 유기재료는, 상기 과제를 해결하기 위해, 하기 식(1)



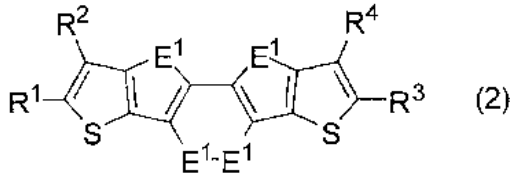
<82>

<83>

(식에서, E¹은 S 또는 Se를 나타내고, Ar은 벤젠, 치환벤젠, 나프탈렌, 치환나프탈렌, 안트라센, 치환안트라센, 티오펜, 치환티오펜, 퓨란, 치환퓨란, 피롤, 치환피롤, 셀레노펜, 치환셀레노펜, 피리딘, 치환피리딘, 티아졸,

치환티아졸, 벤조티오펜, 치환벤조티오펜, 벤조퓨란, 치환벤조퓨란, 인돌, 또는 치환인돌의 하나의 이중결합부위를 통하여 축환되는 기를 나타내는데, 단 E¹=S일 때, Ar=벤젠을 제외한다)로 표시되는 구조를 갖는 것을 특징으로 한다.

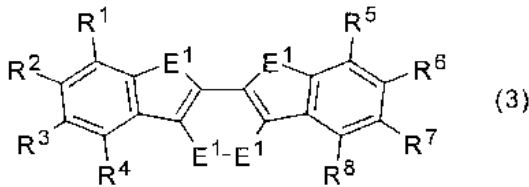
<84> 상기 칼로겐함유 축환다환식 유기재료는, 하기 식(2)



<85>

<86> (식에서, R¹, R², R³, R⁴는 독립적으로, 아릴기(aryl-), 치환아릴기, 올리고아릴기, 치환올리고아릴기, 1가의 복소환기, 1가의 치환복소환기, 1가의 올리고복소환기, 1가의 치환올리고복소환기, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 알케닐기, 치환알케닐기, 알키닐기, 치환알키닐기, 알릴기(allyl-), 아미노기, 치환아미노기, 아조기, 카르복실기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 포름기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 치환실릴기, 스타닐기, 치환스타닐기, 보릴기, 치환보릴기, 포스피노기, 치환포스피노기, 실릴옥시기, 치환실릴옥시기, 아릴설포닐옥시기, 알킬설포닐옥시기, 또는 할로젠원자를 나타낸다)로 표시되는 구조를 갖는 것이어도 된다.

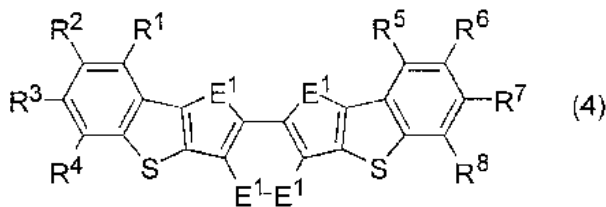
<87> 상기 칼로겐함유 축환다환식 유기재료는, 하기 식(3)



<88>

<89> (식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 독립적으로, 아릴기, 치환아릴기, 올리고아릴기, 치환올리고아릴기, 1가의 복소환기, 1가의 치환복소환기, 1가의 올리고복소환기, 1가의 치환올리고복소환기, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 알케닐기, 치환알케닐기, 알키닐기, 치환알키닐기, 알릴기, 아미노기, 치환아미노기, 아조기, 카르복실기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 포름기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 치환실릴기, 스타닐기, 치환스타닐기, 보릴기, 치환보릴기, 포스피노기, 치환포스피노기, 실릴옥시기, 치환실릴옥시기, 아릴설포닐옥시기, 알킬설포닐옥시기, 또는 할로젠원자를 나타내며, 단 E¹=S일 때, R¹=R²=R³=R⁴=R⁵=R⁶=R⁷=R⁸=수소원자인 경우를 제외한다)으로 표시되는 구조를 갖는 것이어도 된다.

<90> 상기 할로겐함유 축환다환식 유기재료는, 하기 식(4)

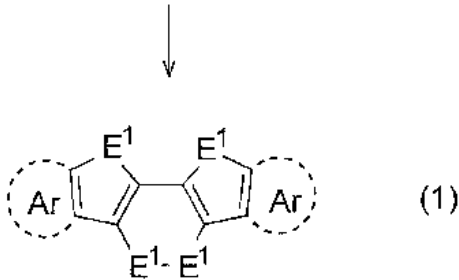
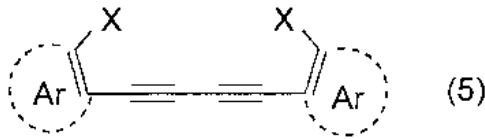


<91>

<92> (식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 독립적으로, 아릴기, 치환아릴기, 올리고아릴기, 치환올리고아릴기, 1가의 복소환기, 1가의 치환복소환기, 1가의 올리고복소환기, 1가의 치환올리고복소환기, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 알케닐기, 치환알케닐기, 알키닐기, 치환알키닐기, 알릴기, 아미노기, 치환아미노기, 아조기, 카르복실기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 포름기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 치환실릴기, 스타닐기, 치환스타닐기, 보릴기, 치환보릴기, 포스피노기, 치환포스피노기, 실릴옥시기, 치환실릴옥시기, 아릴설포닐옥시기, 알킬설포닐옥시기, 또는 할로젠원자를 나타내며, 단 E¹=S일 때, R¹=R²=R³=R⁴=R⁵=R⁶=R⁷=R⁸=수소원자인 경우를 제외한다)으로 표시되는 구조를 갖는 것이어도 된다.

타낸다)로 표시되는 구조를 갖는 것이어도 된다.

<93> 본 발명에 관한 칼코겐함유 축환다환식 유기재료의 제조방법은, 상기 과제를 해결하기 위하여 하기 식(5)로 표시되는 디아세틸렌류에 대하여 분자 내 삼중고리화 반응에 의해 상기 칼코겐함유 축환다환식 유기재료를 얻는 것을 특징으로 한다.

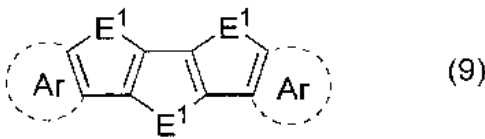


<94>

<95> 상기 식에서, X는 I, Br 또는 Cl을 나타낸다.

<96> 상기 제조방법에서는, 상기 디아세틸렌류에 대하여, 유기금속염기를 이용한 할로젠-메탈 교환반응에 의해 디메탈화한 후, 칼코겐 단체 E¹과 반응시켜도 된다.

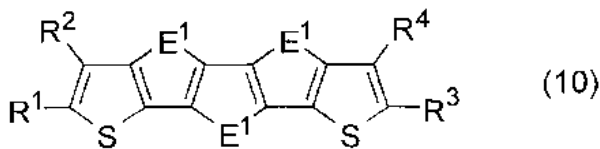
<97> 상기한 과제를 해결하기 위해 본 발명에 따른 다른 칼코겐함유 축환다환식 재료는 하기 식(9)로 표시되는 헤테로아센 화합물일 수 있다.



<98>

<99> 상기 식에서, E¹은 S 또는 Se를 나타내고, Ar은 벤젠, 치환벤젠, 나프탈렌, 치환나프탈렌, 안트라센, 치환안트라센, 티오펜, 치환티오펜, 퓨란, 치환퓨란, 피롤, 치환피롤, 셀레노펜, 치환셀레노펜, 피리딘, 치환피리딘, 티아졸, 치환티아졸, 벤조티오펜, 치환벤조티오펜, 벤조퓨란, 치환벤조퓨란, 인돌, 또는 치환인돌 중의 하나의 이중결합부위를 통하여 축환되는 기를 나타내는데, E¹=S일 때, Ar=벤젠을 제외한다.

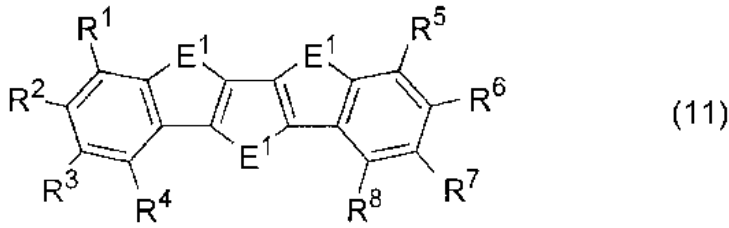
<100> 상기 칼코겐함유 축환다환식 유기재료는, 하기 식(10)으로 표시되는 구조를 가지는 헤테로아센 화합물일 수 있다.



<101>

<102> 상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴은 독립적으로, 아릴기, 치환아릴기, 올리고아릴기, 치환올리고아릴기, 1가의 복소환기, 1가의 치환복소환기, 1가의 올리고복소환기, 1가의 치환올리고복소환기, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 알케닐기, 치환알케닐기, 알킬닐기, 치환알킬닐기, 알릴기, 아미노기, 치환아미노기, 아조기, 카르복실기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 포름기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 치환실릴기, 스타닐기, 치환스타닐기, 보틸기, 치환보틸기, 포스피노기, 치환포스피노기, 실릴옥시기, 치환실릴옥시기, 아릴실포닐옥시기, 알킬실포닐옥시기, 또는 할로젠원자를 나타내며, E¹=S일 때, R¹=R²=R³=R⁴=수소원자, 또는 R¹=메틸기, R²=R³=R⁴=수소원자인 경우를 제외한다.

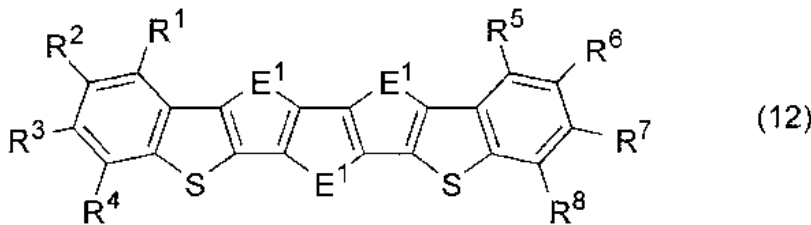
<103> 상기 칼로겐함유 축환다환식 유기재료는, 하기 식(11)로 표시되는 구조를 가지는 헤테로아센 화합물일 수 있다.



<104>

<105> 상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 독립적으로, 아릴기, 치환아릴기, 올리고아릴기, 치환올리고아릴기, 1가의 복소환기, 1가의 치환복소환기, 1가의 올리고복소환기, 1가의 치환올리고복소환기, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 알케닐기, 치환알케닐기, 알키닐기, 치환알키닐기, 알릴기, 아미노기, 치환아미노기, 아조기, 카르복실기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 포밀기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 치환실릴기, 스타닐기, 치환스타닐기, 보릴기, 치환보릴기, 포스피노기, 치환포스피노기, 실릴옥시기, 치환실릴옥시기, 아릴설포닐옥시기, 알킬설포닐옥시기, 또는 할로젠원자를 나타내며, E¹=S일 때, R¹=R²=R³=R⁴=R⁵=R⁶=R⁷=R⁸=수소원자인 경우를 제외한다.

<106> 상기 칼코겐함유 축환다환식 유기재료는, 하기 식(12)로 표시되는 구조를 가지는 헤테로아센 화합물일 수 있다.



<107>

<108> 상기 식에서, R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸은 독립적으로, 아릴기, 치환아릴기, 올리고아릴기, 치환올리고아릴기, 1가의 복소환기, 1가의 치환복소환기, 1가의 올리고복소환기, 1가의 치환올리고복소환기, 수소원자, 알킬기, 알콕시기, 알킬티오기, 아릴옥시기, 아릴티오기, 아릴알킬기, 아릴알콕시기, 아릴알킬티오기, 알케닐기, 치환알케닐기, 알키닐기, 치환알키닐기, 알릴기, 아미노기, 치환아미노기, 아조기, 카르복실기, 아실기, 알콕시카르보닐기, 포밀기, 니트로기, 시아노기, 실릴기, 치환실릴기, 스타닐기, 치환스타닐기, 보릴기, 치환보릴기, 포스피노기, 치환포스피노기, 실릴옥시기, 치환실릴옥시기, 아릴설포닐옥시기, 알킬설포닐옥시기, 또는 할로젠원자를 나타낸다.

산업상 이용 가능성

<109> 본 발명에 관한 칼코겐함유 축환다환식 유기재료는, 우수한 전하수송특성을 발휘할 수 있으므로, 유기박막 트랜지스터와 유기 EL소자 등의 박형화와 경량화가 가능한 표시장치 등의 전자장치로의 용도에 적용할 수 있다.

<110> 본 발명에 관한 칼로겐함유 축환다환식 유기재료의 제조방법에 의해 뛰어난 전하수송특성을 발휘할 수 있는 칼로겐함유 축환다환식 유기재료를 간편하고 확실하게 얻을 수 있다.