



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년11월28일

(11) 등록번호 10-2471602

(24) 등록일자 2022년11월23일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 61/12 (2006.01) C08G 75/00 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01) H01L 51/05 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C08G 61/12 (2019.01)

C08G 61/123 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2017-7024090

(22) 출원일자(국제) 2016년01월28일

심사청구일자 2020년12월08일

(85) 번역문제출일자 2017년08월28일

(65) 공개번호 10-2017-0109622

(43) 공개일자 2017년09월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/015264

(87) 국제공개번호 WO 2016/123286

국제공개일자 2016년08월04일

(30) 우선권주장

62/109,176 2015년01월29일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020140094586 A*

KR1020090127302 A

JP2014511420 A

Adv. Funct. Mater. 2015, 25,

247-254(2014.11.20.) 1부*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

코닝 인코포레이티드

미국 뉴욕 (우편번호 14831) 코닝 원 리버프론트 플라자

(72) 발명자

해, 밍취안

미국, 뉴욕 14845, 호스헤드스, 로얄 크레스트 로드 19

뉴, 웨이준

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 콘혹턴 로드 3409

매튜스, 제임스 로버트

미국, 뉴욕 14870, 페인티드 포스트, 케이티 레인 21

(74) 대리인

청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 5 항

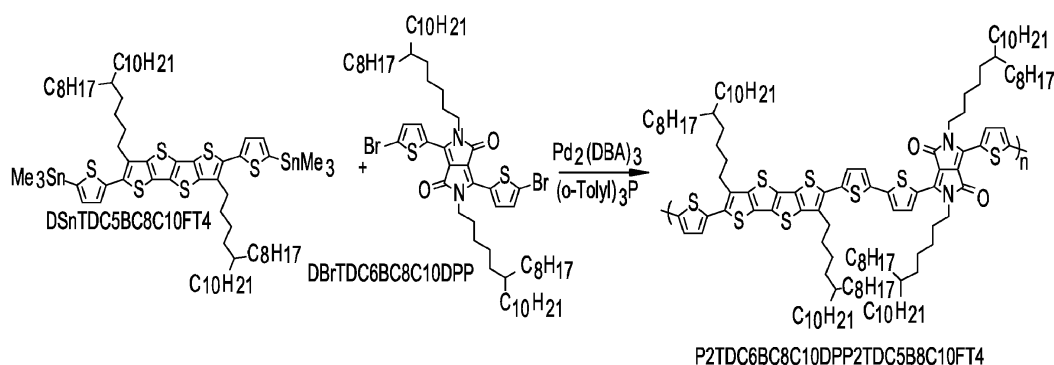
심사관 : 김재민

(54) 발명의 명칭 분지형 알킬-사슬 및/또는 분지형 알킬-사슬을 갖는 융합 티오펜을 갖는 DPP 및 이들의 반-도전 공중합체의 분자량을 증가시키는 관련 설계 전략

(57) 요약

헤테로시클릭 융합 티오펜-계 화합물을 포함하는 조성물, 융합 티오펜 화합물에 기초한 중합체, 및 단량체 및 중합체의 제조 방법과 함께 박막-기판 및 다른 장치에서 용도는 여기에 개시된다.

대표도 - 도11



(52) CPC특허분류

C08G 61/124 (2013.01)
C08G 61/125 (2013.01)
C08G 61/126 (2013.01)
C08G 75/00 (2013.01)
H01L 51/0043 (2013.01)
H01L 51/0558 (2013.01)
C08G 2261/124 (2013.01)
C08G 2261/21 (2013.01)
C08G 2261/3223 (2013.01)

(30) 우선권주장

62/242,681 2015년10월16일 미국(US)
 14/968,168 2015년12월14일 미국(US)

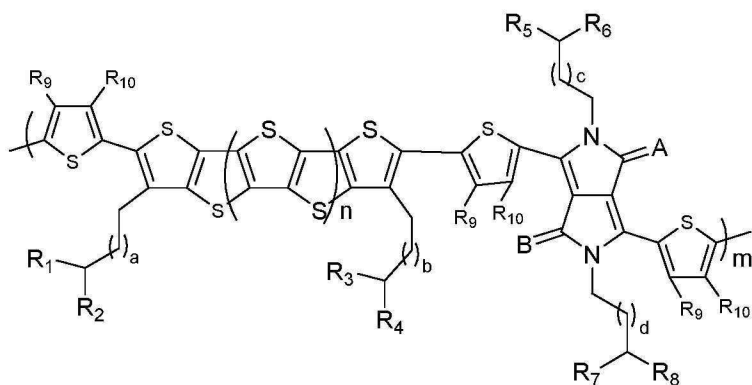
명세서

청구범위

청구항 1

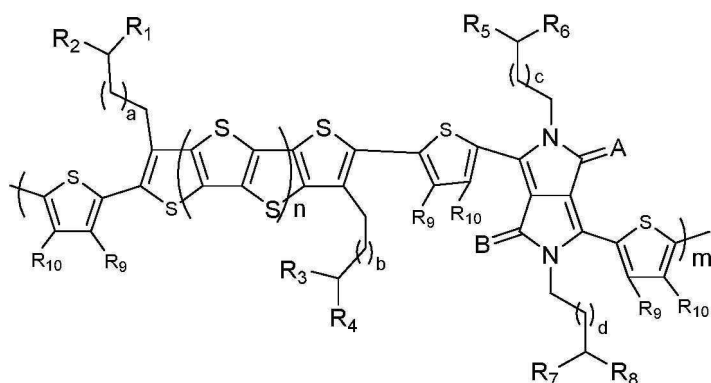
하기 화학식 1AA' 또는 2AA'의 화합물로부터 선택되는 중합체로서:

[화학식 1AA']



또는

[화학식 2AA']



여기서, m 은 1 이상의 정수이고, a 및 b 는 동일하고, 3 이상의 정수에서 선택되며, c 및 d 는 동일하고 5 이상의 정수에서 선택되며, n 은 1 또는 2이고, $A = B = 0$ 이며, $R_9 = R_{10} = H$ 이고, $R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$, 및 R_8 은, 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_4 이상의 알킬, 치환 또는 비치환된 C_4 이상의 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_4 이상의 알킬닐, 또는 C_5 이상의 시클로알킬일 수 있고, 단,

- i. 적어도 R_1 또는 R_2 중 하나; R_3 또는 R_4 중 하나; R_5 또는 R_6 중 하나; 및 R_7 또는 R_8 중 하나는, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 알케닐, 치환 또는 비치환된 알키닐, 또는 시클로알킬이고;
- ii. R_1, R_2, R_3 , 또는 R_4 중 어느 하나가 수소인 경우, R_5, R_6, R_7 , 또는 R_8 중 어느 것도 수소가 아니며; 및
- iii. R_5, R_6, R_7 , 또는 R_8 중 어떤 하나가 수소인 경우, R_1, R_2, R_3 , 또는 R_4 중 어느 것도 수소는 아니고; 및
- iv. 중합체는 분자량을 가지며, 여기서 중합체의 분자량은 10,000을 초과하는, 중합체.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

a 및 b는 3, 4, 5, 또는 6이고, d는 5, 6, 또는 7이며, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , 및 R_7 각각은 8 내지 40개의 탄소 원자를 포함하는 선택적으로 치환된 알킬기이며, R_6 및 R_8 각각은 수소인, 중합체.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

a 및 b는 3, 4, 5, 또는 6이고, d는 5, 6, 또는 7이며, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , 및 R_8 모두는 8 내지 40개의 탄소 원자를 포함하는 선택적으로 치환된 알킬기인, 중합체.

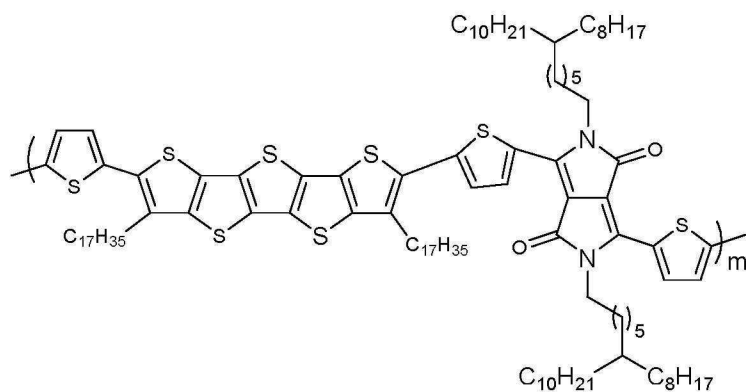
청구항 4

청구항 1에 있어서,

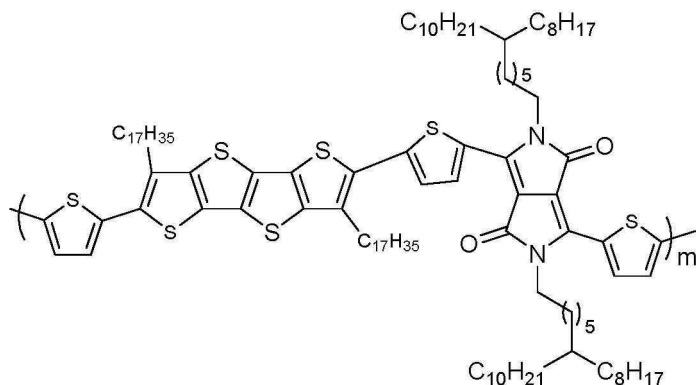
a 및 b는 3, 4, 5, 또는 6이고, d는 5, 6, 또는 7이며, R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_1 , 및 R_3 각각은 8 내지 40개의 탄소 원자를 포함하는 선택적으로 치환된 알킬기이며, R_2 및 R_4 각각은 수소인, 중합체.

청구항 5

하기 화학식의 반복 단위를 포함하는 중합체로서:



또는



여기서, m은 1 이상의 정수이고, 상기 중합체는 분자량을 가지며, 여기서, 상기 중합체의 분자량은 10,000을 초과하는, 중합체.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

삭제

청구항 46

삭제

청구항 47

삭제

청구항 48

삭제

청구항 49

삭제

청구항 50

삭제

청구항 51

삭제

청구항 52

삭제

청구항 53

삭제

청구항 54

삭제

청구항 55

삭제

청구항 56

삭제

청구항 57

삭제

청구항 58

삭제

청구항 59

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2015년 10월 16일자로 출원된, 미국 가 특허출원 제62/242,681호, 2015년 1월 29일자로 가 특허출원된, 제62/109,176호, 및 2015년 12월 14일자로 특허출원된, 제14/968,168호의 우선권을 주장하고, 이들의 전체적인 내용은 참조로 여기에 혼입된다.

[0002] 헤테로시클릭 (heterocyclic) 유기 화합물을 포함하는 조성물은 여기에 기재된다. 좀 더 구체적으로, 융합 티오펜 화합물들, 이들의 제조 방법 및 이의 용도는 여기에 기재된다.

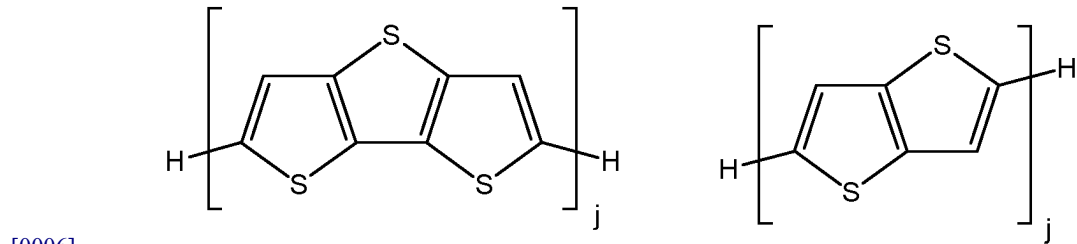
배경 기술

[0003] 고도의 공액 유기 물질 (Highly conjugated organic material)은, 현재 이들의 흥미로운 전자 및 광전자 (optoelectronic) 특성들에 주로 기인하여, 많은 연구 활동을 집중시킨다. 이들은, 전도성 물질로, 두 개의 광자 혼합 물질로, 유기 반도체로, 및 비-선형 광학 (NLO) 물질로, 전계 효과 트랜지스터 (FET), 박-막 트랜지스터 (TFT), 유기 발-광 다이오드 (OLED), 전기 광학 (EO) 적용들을 포함하는, 다양한 적용들에 사용하기 위해 연구되고 있다. 고도의 공액 유기 물질은 RFID 태그와 같은 장치, 평판 디스플레이에서 전계발광

(electroluminescent) 장치, 및 광전지 및 센서 장치에서 유용성을 발견할 수 있다.

[0004] 펜타센, 폴리(티오펜), 폴리(티오펜-코-비닐렌), 폴리(p-페닐렌-코-비닐렌) 및 올리고(3-헥실티오펜)과 같은 물질은, 다양한 전자 및 광전자 적용들에 사용을 위해 집중적으로 연구되어 왔다. 특히, 융합 티오펜 화합물은 유리한 특성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 예를 들어, 비스디티에노[3,2-b:2',3'-d] 티오펜(1, j=2)은, 고체 상태에서 효율적으로 π -스택 (π -stack)되는 것으로 밝혀졌고, 높은 이동도 (최대 $0.05 \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$)를 보유하며, 높은 온/오프 비 (최대 10^8)을 갖는다. 올리고- 또는 폴리(티에노[3,2-b]티오펜 (화학식 2) 및 올리고- 또는 폴리(디티에노 [3,2-b:2'-3'-d]티오펜) (화학식 1)과 같은, 융합 티오펜의 올리고머 및 중합체는:

[0005] [화학식 1] [화학식 2]



[0007] 또한, 전자 및 광전자 장치에 사용하기 위해 제안되었으며, 허용 가능한 전도성 및 비-선형 광학 특성을 갖는 것으로 나타났다. 그러나, 비치환된 융합 티오펜-계 물질은 낮은 용해도, 한계 가공성 (marginal processability) 및 산화 불안정성을 겪는 경향이 있다. 따라서, 허용 가능한 용해도, 가공성 및 산화 안정성을 갖는 융합 티오펜-계 물질에 대한 요구가 있다.

발명의 내용

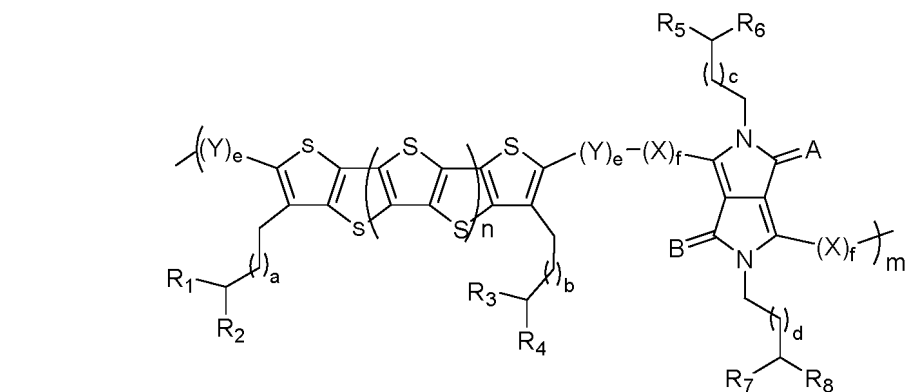
해결하려는 과제

[0008] 융합 티오펜 화합물과 같은, 헤테로시클릭 유기 화합물들 포함하는 중합체 조성물들, 이들을 제조하는 방법 및 이의 용도는 여기에 기재된다. 여기에 기재된 조성물 및 방법은 종래 기술의 조성물 및 방법보다 다수의 장점을 보유한다. 예를 들어, 여기에 기재된 치환된 융합 티오펜 조성물들은, 유사한 비치환된 티오펜 조성물보다 좀 더 용해성이 있고, 가공할 수 있도록 이루어질 수 있다. 여기에 기재된 융합 티오펜 잔기를 포함하는 중합체 및 올리고머는, 종래의 스핀-코팅 조작을 사용하여 가공할 수 있다. 더욱이, 여기에 기재된 조성물들은, 실질적으로 β -H 함량 없이 제조될 수 있어, 조성물의 산화 안정성을 크게 개선시킨다.

과제의 해결 수단

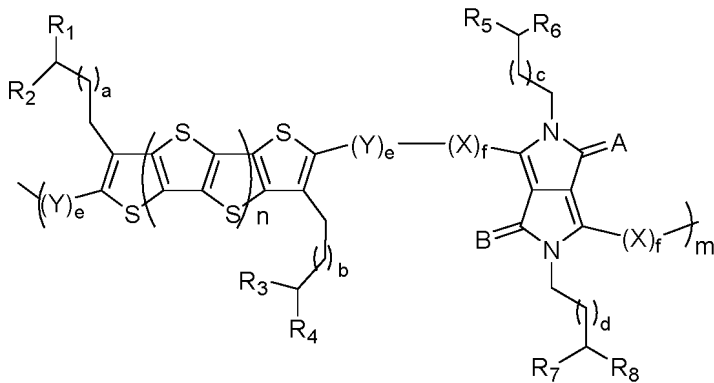
[0009] 제1 관점은 하기 화학식 1' 또는 2'의 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함한다:

[0010] [화학식 1']



[0012] 또는

[0013] [화학식 2']



[0014]

[0015] 여기서, 화학식 1' 및 2'에서, n 및 m은 1 이상의 정수일 수 있고; R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, 및 R₈은, 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₄ 이상의 알킬, 치환 또는 비치환된 C₄ 이상의 알케닐 (alkenyl), 치환 또는 비치환된 C₄ 이상의 알키닐 (alkynyl) 또는 C₅ 이상의 시클로알킬일 수 있으며; a, b, c 및 d는, 독립적으로, 3 이상의 정수일 수 있고; e 및 f는 0 이상의 정수일 수 있으며; X 및 Y는, 독립적으로, 공유 결합, 선택적으로 치환된 아릴기, 선택적으로 치환된 헤테로아릴, 선택적으로 치환된 융합 아릴 또는 융합 헤테로아릴기, 알킨 또는 알켄이고; 및 A 및 B는, 독립적으로, S 또는 O일 수 있으나, 단:

[0016] i. R₁ 또는 R₂ 중 적어도 하나; R₃ 또는 R₄ 중 하나; R₅ 또는 R₆ 중 하나; 및 R₇ 또는 R₈ 중 하나는, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 알케닐, 치환 또는 비치환된 알키닐, 또는 시클로알킬이고;

[0017] ii. R₁, R₂, R₃, 또는 R₄ 중 어느 하나가 수소인 경우, R₅, R₆, R₇, 또는 R₈ 중 어느 것도 수소가 아니며; 및

[0018] iii. R₅, R₆, R₇, 또는 R₈ 중 어떤 하나가 수소인 경우, R₁, R₂, R₃, 또는 R₄ 중 어느 것도 수소는 아니고;

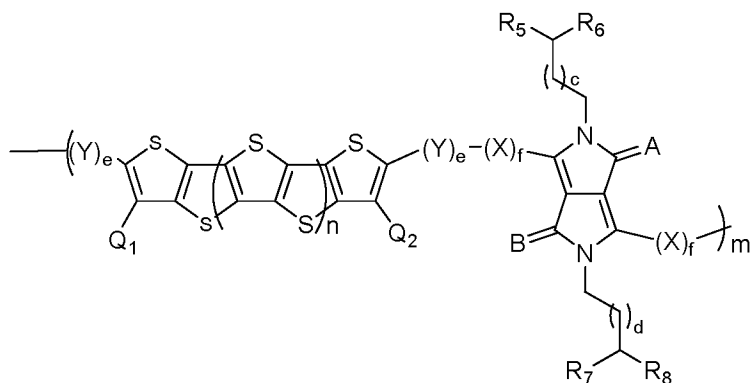
[0019] iv. e 및 f는 둘 다 0이 될 수 없으며;

[0020] v. e 또는 f가 0인 경우, c 및 d는, 독립적으로, 5 이상의 정수이고; 및

[0021] vi. 상기 중합체는 분자량을 가지며, 여기서 상기 중합체의 분자량은 10,000을 초과한다.

[0022] 또 다른 관점은 하기 화학식의 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함한다:

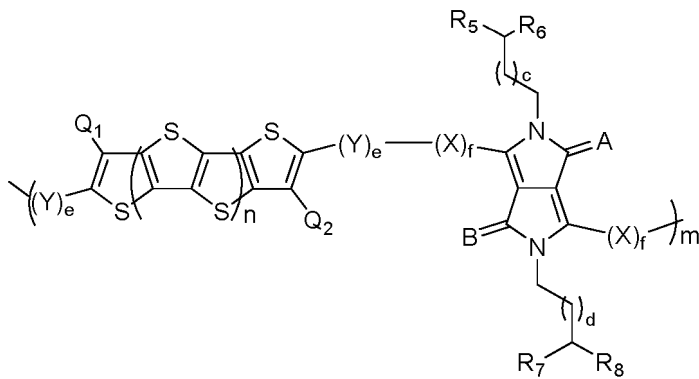
[0023] [화학식 1B']



[0024]

[0025] 또는

[0026] [화학식 2B']



[0027]

[0028] 여기서, 화학식 1B' 및 2B'에서, m은 1 이상의 정수이고; n은 1 이상의 정수이며; R₅, R₆, R₇, 및 R₈은, 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C₄ 이상의 알킬, 치환 또는 비치환된 C₄ 이상의 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₄ 이상의 알키닐, 또는 C₅ 이상의 시클로알킬일 수 있고; c 및 d는, 독립적으로, 3 이상의 정수이며; 및 e 및 f는 0 이상의 정수이고; X 및 Y는, 독립적으로, 공유 결합, 선택적으로 치환된 아릴기, 선택적으로 치환된 헤테로아릴, 선택적으로 치환된 융합 아릴 또는 융합 헤테로아릴기, 알킨 또는 알켄이며; 및 A 및 B는, 독립적으로, S 또는 O일 수 있고, 각각의 Q₁ 및 Q₂는, 독립적으로, 선택적으로 치환된 선형 (즉, 비분지형) 알킬, 선택적으로 치환된 선형 알케닐, 또는 선택적으로 치환된 선형 알키닐일 수 있으며, 단:

[0029] i. 모든 R₅, R₆, R₇ 및 R₈은, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 알케닐, 치환 또는 비치환된 알키닐, 또는 시클로알킬이고;

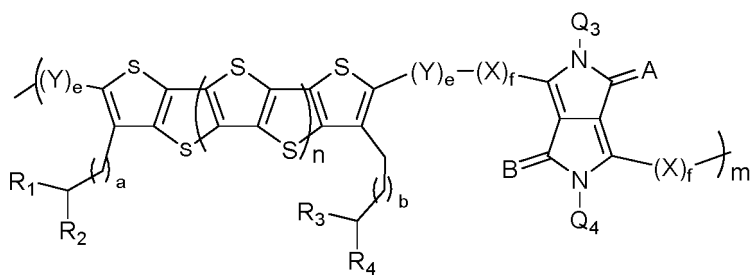
[0030] ii. e 및 f는 둘 다 0이 될 수 없으며;

[0031] iii. e 또는 f가 0이면, 그 다음 c 및 d는, 독립적으로, 5 이상의 정수이고; 및

[0032] iv. 상기 중합체는 분자량을 가지며, 여기서 상기 중합체의 분자량은 10,000을 초과한다.

[0033] 또 다른 관점은 하기 화학식의 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함한다:

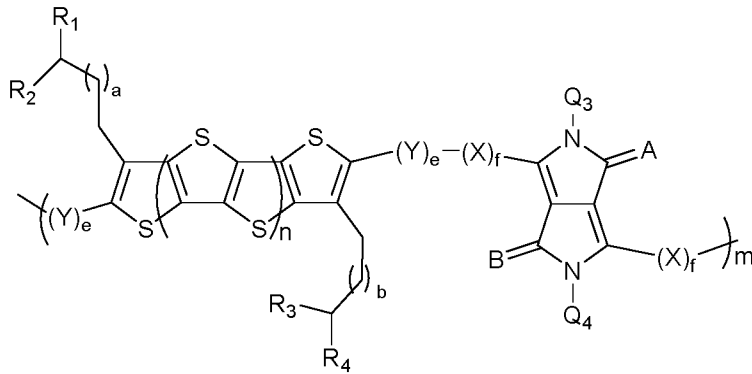
[0034] [화학식 1C']



[0035]

[0036] 또는

[0037] [화학식 2C']



[0038]

[0039] 여기서, 화학식 1C' 및 2C'에서, n 및 m은 1 이상의 정수일 수 있고; R₁, R₂, R₃, 및 R₄는, 독립적으로 수소, 치환 또는 비치환된 C₄ 이상의 알킬, 치환 또는 비치환된 C₄ 이상의 알케닐, 치환 또는 비치환된 C₄ 이상의 알킬닐 또는 C₅ 이상의 시클로알킬일 수 있으며; a, b, c 및 d는, 독립적으로, 3 이상의 정수일 수 있고; e 및 f는 0 이상의 정수일 수 있으며; X 및 Y는, 독립적으로, 공유 결합, 선택적으로 치환된 아릴기, 선택적으로 치환된 헤테로아릴, 선택적으로 치환된 융합 아릴 또는 융합 헤테로아릴기, 알킨 또는 알케노이드; 및 A 및 B는, 독립적으로, S 또는 O일 수 있으며, 각각의 Q₃ 및 Q₄는, 독립적으로, 선택적으로 치환된 선형 (즉, 비분지형) 알킬, 선택적으로 치환된 선형 알케닐, 또는 선택적으로 치환된 선형 알킬닐일 수 있으며, 단:

[0040] i. 모든 R₁, R₂, R₃ 및 R₄는 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 알케닐, 치환 또는 비치환된 알킬닐, 또는 시클로알킬이고;

[0041] ii. e 및 f는 둘 다 0이 될 수 없으며; 및

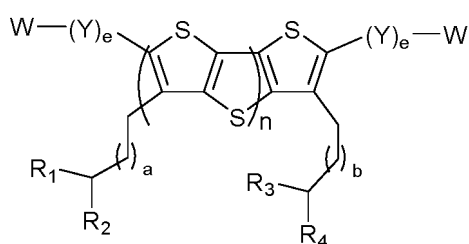
[0042] iii. 상기 중합체는 분자량을 가지며, 여기서, 상기 중합체의 분자량은 10,000을 초과한다.

[0043] 상기 관점 중 하나 이상의 몇몇 구체 예에서, m은 1 내지 1000이다. 몇몇 구체 예에서, A 및 B는 O이다. 몇몇 구체 예에서, f는 1이고 e는 1이다. 다른 구체 예에서, f는 1이고, e는 0이다. 몇몇 구체 예에서, R₁, R₂, R₃, 및 R₄, 또는 R₅, R₆, R₇, 및 R₈은, 8 내지 40의 탄소 원자를 포함하는 선택적으로 치환된 알킬기이다. 몇몇 구체 예에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, 및 R₈ 모두는, 8 내지 40의 탄소 원자를 포함하는 선택적으로 치환된 알킬기이다. 몇몇 구체 예에서, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, 및 R₇의 각각은, 8 내지 40의 탄소 원자를 포함하는 선택적으로 치환된 알킬기이고, 및 R₆ 및 R₈ 각각은 수소이다. 다른 구체 예에서, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁, 및 R₃의 각각은, 8 내지 40의 탄소 원자를 포함하는 선택적으로 치환된 알킬기이고, 및 R₂ 및 R₄의 각각은 수소이다.

[0044] 몇몇 구체 예에서, a 및 b는 3, 4, 5 또는 6과 같은 정수이다. 몇몇 구체 예에서, a=b이고, 여기서 a 및 b는 3, 4 또는 5와 같은 정수이다. 몇몇 구체 예에서, c 및 d는 3, 4, 5, 6 또는 7의 정수이다. 몇몇 구체 예에서, f=1 및 e=0인 경우, c=d이고, c 및 d는 5 이상의 정수이다.

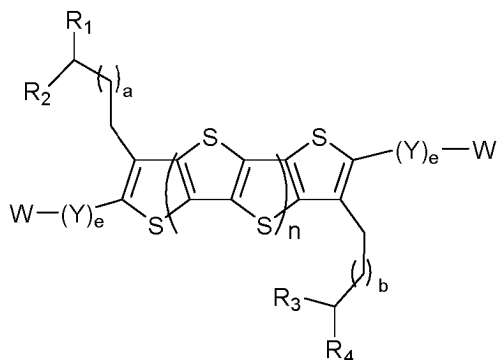
[0045] 본 개시는 또한, 다양한 구체 예에서, 화학식 3' 또는 4'를 포함하는 화합물에 관한 것이다:

[0046] [화학식 3']



[0047]

[0048] [화학식 4']

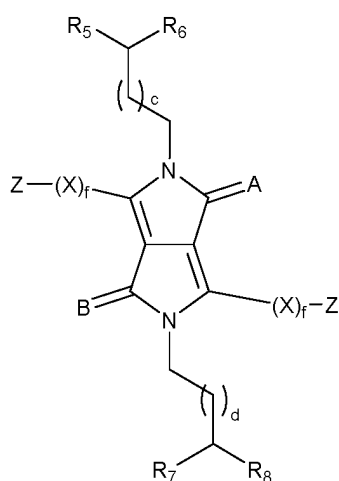


[0049]

[0050] 여기서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , a , b , Y , e , 및 n 은 화학식 1' 및 2'에 대해 정의된 바와 같고, 및 각 W 는, 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 알케닐, 치환 또는 비치환된 알키닐, 아릴, 시클로알킬, 아랄킬, 아미노, 에스테르, 알데히드, 히드록실, 알콕시, 티올, 티오알킬, 할라이드, 아실 할라이드, 아크릴레이트, 또는 비닐 에테르, 또는 치환 또는 비치환된 트리-알킬 틴 (tin) 또는 보로닉 에스테르기 (boronic ester group) 또는 스즈키 (Suzuki) 또는 스틸리 커플링 (Stille coupling)에 유용한 대체 가능한 기 (alternative group)일 수 있다.

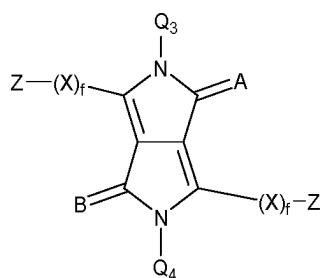
[0051] 본 개시는 또한, 다양한 구체 예에서, 여기에 기재된 하나 이상의 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다. 중합체의 제조 방법은, 금속 촉매의 존재하에서 선택적으로, 화학식 6' 또는 6C'의 모이어티 (moiety)를 포함하는 디케토피롤로피롤 (DPP)-계 단량체를 융합 티오펜 화합물 3' 또는 4'와 반응시켜 수행될 수 있으며,

[0052] [화학식 6']



[0053]

[0054] [화학식 6C']

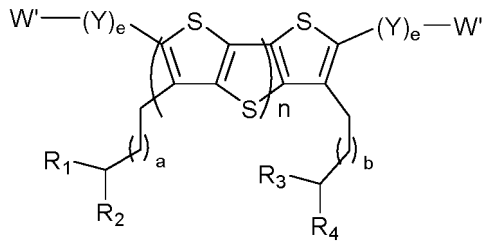


[0055]

[0056] 여기서, 화학식 6' 및 6C'에서, Q_3 , Q_4 , X , f , c , d , A , B , R_5 , R_6 , R_7 , 및 R_8 은 화학식 1' 및 2' 및/또는 1C' 및 2C'에 대해 상기에서 정의된 바와 같고, 및 Z 는 할로젠일 수 있다.

[0057] 몇몇 구체 예에서, 반응성 융합 티오펜 3' 또는 4'는 디틴 또는 디보론-계 반응 구조를 포함한다. 몇몇 구체 예에서, 융합 티오펜 디틴 또는 디보론은, 화학식 7' 또는 8'의 모이어티를 포함할 수 있다:

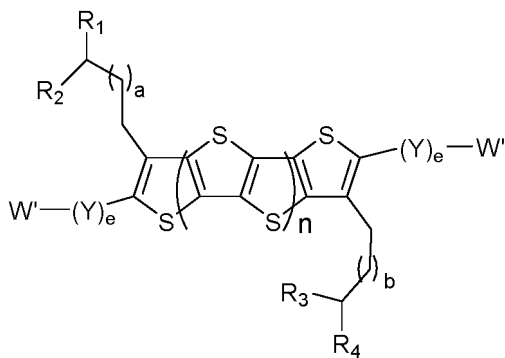
[0058] [화학식 7']



[0059]

[0060] 또는

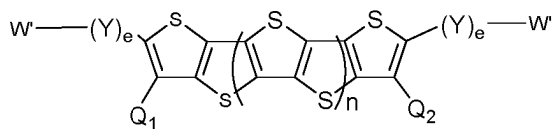
[0061] [화학식 8']



[0062]

[0063] 여기서, 각각의 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , a , b , Y , e , 및 n 는 화학식 1' 및 2'에 대해 정의된 바와 같고, 및 W' 는 치환 또는 비치환된 트리-알킬 틸 또는 보로닉 에스테르기 또는 스크키 또는 스티리 커플링에 유용한 대체 가능한 기일 수 있다. 또 다른 구체 예에서, 융합 티오펜 디틴 또는 디보론은, 하기 화학식 7B' 또는 8B'의 모이어티를 포함할 수 있다:

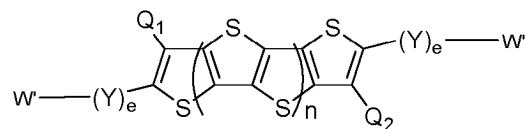
[0064] [화학식 7B']



[0065]

[0066] 또는

[0067] [화학식 8B']



[0068]

[0069] 여기서 Q_1 및 Q_2 는 화학식 1B' 및 2B'에 대해 전술한 바와 같다.

[0070] 부가적인 특색 및 장점은 하기 상세한 설명에서 서술될 것이고, 부분적으로 하기 상세한 설명으로부터 기술분야의 당업자에게 명백할 것이며, 하기 상세한 설명, 청구항뿐만 아니라 첨부된 도면을 포함하는, 여기에 기재된 구체 예를 실행시켜 용이하게 인지될 것이다.

[0071] 전술한 배경기술 및 하기 상세한 설명 모두는 단지 예시적인 것이며, 본 발명의 본질 및 특성을 이해하기 위한 개요 또는 틀거리를 제공하기 위한 것임을 이해해야 한다.

도면의 간단한 설명

- [0072] 수반되는 도면은 상세한 설명의 또 다른 이해를 제공하기 위해 포함되며, 본 명세서에 혼입되어 본 명세서의 일부를 구성한다. 도면들은 반드시 축척이 필요한 것은 아니며, 다양한 요소의 크기가 명확성을 위해 왜곡될 수 있다. 도면은 하나 이상의 구체 예(들)를 예시하고, 상세한 설명과 함께 구체 예의 원리 및 작동을 설명하는 역할을 한다.
- 도 1은 분지형 알킬을 갖는 융합 티오펜을 형성하기 위한 반응식을 나타낸다.
- 도 2는 3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)-2,5-디헵타데실피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온(비스-브로모티에닐-DC17DPP) (디케토피롤로피롤 = "DPP")을 생산하기 위한 반응식이다.
- 도 3은 팔라듐-촉매 스티리-타입 커플링을 통해 비스-틴-치환된 FT4 (FT4 = 4-원 (four-membered) 융합 티오펜)를 비스-브로모티에닐-DC17DPP에 커플링시키는 반응식이다.
- 도 4는 팔라듐-촉매 스티리-타입 커플링을 통해 3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)-2,5-비스(2-옥틸도데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온(비스-브로모티에닐-DC2BC8C10DPP)에 비스-틴-치환된 FT4를 커플링시키기 위한 반응식이다.
- 도 5는 팔라듐-촉매 스티리-타입 커플링을 통해 3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)-2,5-디헥사데실피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온(비스-브로모티에닐-DC16DPP)에 비스-틴-치환된 FT4를 커플링시키기 위한 반응식이다.
- 도 6은 팔라듐-촉매 스티리-타입 커플링을 통해 비스-브로모티에닐-DC16DPP에 비스-틴-치환된 FT4를 커플링시키기 위한 반응식이다.
- 도 7은 단량체 3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)-2,5-비스(6-옥틸헥사데실) 피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온(비스-브로모티에닐-DC6BC8C10DPP)을 형성하기 위한 반응식이다.
- 도 8은 2,6-비스-트리메틸스타닐-3,7-비스(5-옥틸펜타데실)티에노[3,2-b] 티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜(비스-트리메틸스타닐-DC5BC8C10FT4)을 형성하기 위한 반응식이다.
- 도 9는 팔라듐-촉매 스티리-타입 커플링을 통해 비스-틴-치환된 FT4를 비스-브로모티에닐-DC6BC8C10DPP에 커플링시키기 위한 반응식이다.
- 도 10은 단량체 2,6-비스(5-트리메틸스타닐티오펜-2-일)-3,7-비스(5-옥틸펜타데실)티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜(DSnTDC5BC8C10FT4)을 형성하기 위한 반응식이다.
- 도 11은 팔라듐-촉매 스티리-타입 커플링을 통해 비스-틴-치환된 FT4를 비스-브로모티에닐-DC6BC8C10DPP에 커플링시키기 위한 반응식이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0073] 본 물질, 제품, 및/또는 방법들이 개시되고 묘사되기 전에, 이하 기재된 관점은, 물론, 변화할 수 있는, 특정 화합물, 합성 방법, 또는 용도로 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 이것은 또한 여기에 사용된 용어가 오직 특정 관점을 묘사할 목적이 아니라 제한되는 것으로 의도되지 않은 점을 이해되어야 한다.
- [0074] 본 명세서 및 하기의 청구항에서, 다음의 의미를 갖는 것으로 정의되는 다수의 용어에 대해 언급이 이루어질 것이다:
- [0075] 본 명세서 전반에 걸쳐, 문맥상 달리 요구하지 않는 한, 단어 "포함" 또는 "포함하고" 또는 "포함하는"과 같은 변형은, 명시된 정수 또는 단계 또는 정수들 또는 단계들의 군을 포함하지만, 임의의 다른 정수 또는 단계 또는 정수들 또는 단계들의 군을 배제하지는 않는 것을 시사하는 것으로 이해될 것이다.
- [0076] 본 명세서 및 첨부된 청구의 범위에 사용된 바와 같이, 단수 형태는, 문맥상 다르게 지시하지 않는 한, 복수 대상을 포함하는 점에 주의되어야 한다. 따라서, 예를 들어, "담체"에 대한 언급은, 둘 이상의 담체들, 및 이와 유사한 것의 혼합물을 포함한다.
- [0077] "선택적" 또는 "선택적으로"는 후속하여 기재된 사건 또는 상황이 발생할 수 있거나 발생할 수 없다는 것을 의미하며, 그 기재는 사건 또는 상황이 발생하는 경우 및 발생하지 않는 경우를 포함한다.
- [0078] 범위는 "약" 하나의 특정 값으로부터, 및/또는 "약" 다른 특정 값으로 여기에서 표현될 수 있다. 이러한 범위가

표현된 경우, 다른 관점은 하나의 특정 값으로부터 및/또는 다른 특정 값까지를 포함한다. 유사하게, 선행사 "약"의 사용에 의해, 값이 대략으로 표현된 경우, 특정 값이 또 다른 관점을 형성하는 것으로 이해될 것이다. 상기 범위의 각 말단 점은 다른 말단 점과 관련하여, 그리고 상기 다른 말단 점에 독립적으로 모두 의미 있는 것으로 더욱 이해될 것이다.

[0079] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "알킬기"는, 메틸, 에틸, n-프로필, 이소프로필, n-부틸, 이소부틸, t-부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 데실 또는 테트라데실 등과 같은, 1 내지 40의 탄소 원자 (또는 명명법 C_y-C_z에 의해 정의된 바와 같은 다수의 탄소 원자로, 여기서 y 및 z는 y < z의 수치 값이다)의 분지형 또는 비분지형 포화된 탄화수소기일 수 있다. 알킬기는 치환되거나 비치환될 수 있다. 용어 "비치환된 알킬기"는 여기에서 탄소 및 수소로만 구성된 알킬기로 정의된다. 용어 "치환된 알킬기"는, 아릴기, 시클로알킬기, 아랄킬기, 알케닐기, 알키닐기, 아미노기, 에스테르, 알데히드, 히드록실기, 알콕시기, 티올기, 티오알킬기, 또는 할라이드, 아실 할라이드, 아크릴레이트 또는 비닐 에테르를 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 기로 치환된 하나 이상의 수소 원자를 갖는 알킬기로 여기에서 정의된다. 예를 들어, 알킬기는 알킬 히드록시기일 수 있고, 여기서 알킬기의 수소 원자 중 어느 하나는 히드록실기로 치환된다.

[0080] 여기에 정의된 바와 같은, 용어 "알킬기"는 또한 시클로알킬기를 포함한다. 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "시클로알킬기"는 적어도 3개의 탄소 원자, 및 몇몇 구체 예에서는 3 내지 20개의 탄소 원자로 구성된 비-방향족 탄소-계 고리이다. 시클로알킬기의 예로는 시클로프로필, 시클로부틸, 시클로펜틸, 시클로헥실, 등을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 용어 시클로알킬기는 또한 헤테로시클릭알킬기를 포함하고, 여기서 고리의 탄소 원자 중 적어도 하나는 질소, 산소, 황, 또는 인과 같은 헤테로원자로 치환될 수 있지만, 이에 제한되는 것은 아니다.

[0081] 여기서 사용된 바와 같은, 용어 "아릴기"는 벤젠, 나프탈렌, 등을 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 임의의 탄소-계 방향족 기, 융합 탄소-계 방향족 기일 수 있다. 용어 "아릴기"는 또한 "헤테로아릴기"를 포함하는데, 이는 방향족 기의 고리 내에 혼입된 적어도 하나의 헤테로원자를 갖는 적어도 3개의 탄소 원자로 구성된 방향족 고리를 의미한다. 헤테로원자의 예로는, 질소, 산소, 황 및 인을 포함하지만, 이에 제한되는 것은 아니다. 아릴기는 치환되거나 또는 비치환될 수 있다. 아릴기는, 여기서 정의된 바와 같은, 알킬, 알키닐, 알케닐, 아릴, 할라이드, 니트로, 아미노, 에스테르, 케톤, 알데히드, 하이드록시, 카르복실산, 또는 알콕시를 포함하는, 하나 이상의 기로 치환될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 용어 "아릴기"는 3 내지 30의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴 및 헤테로아릴 고리로 제한될 수 있다.

[0082] 여기에 사용된 바와 같은, 용어 "아랄킬"은 아릴기에 부착된 상기에서 정의된 바와 같은 알킬기를 갖는 아릴기일 수 있다. 아랄킬기의 예로는 벤질기일 수 있다.

[0083] 용어 "알케닐기"는 2 내지 40의 탄소 원자의 분지형 또는 비분지형 탄화수소기 및 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 함유하는 구조식으로 정의된다.

[0084] 용어 "알키닐기"는 2 내지 40의 탄소 원자의 분지형 또는 비분지형 탄화수소기 및 적어도 하나의 탄소-탄소 삼중 결합을 함유하는 구조식으로 정의된다.

[0085] 용어 "공액기 (conjugated group)"는 기 내에 원자의 p-오비탈이 전자의 비편재화 (delocalization)를 통해 연결되어 있는 선형, 분지형 또는 고리형 기, 또는 이들의 조합으로서 정의되고, 및 여기서 구조는 단일 및 이중 또는 삼중 결합을 교대로 함유하는 것으로 묘사될 수 있고, 및 고립 쌍 (lone pairs), 라디칼 또는 카르베늄 이온 (carbenium ions)을 더욱 함유할 수 있다. 공액 시클릭 기는 방향족 및 비-방향족 기 중 하나 또는 둘 모두를 포함할 수 있으며, 디케토피롤로피롤과 같은, 다중고리 또는 헤테로시클릭 기를 포함할 수 있다. 이상적으로, 공액 기는 그들이 연결된 티오펜 모이어티들 사이에 콘쥬게이션 (conjugation)을 계속하는 방식으로 결합된다. 몇몇 구체 예에서, "공액 기"는 3 내지 30의 탄소 원자를 갖는 공액 기로 제한될 수 있다.

[0086] 개시된 방법 및 조성물에 사용될 수 있거나, 함께 사용될 수 있거나, 제조에 사용될 수 있거나, 또는 생성물인, 화합물, 조성물, 및 성분은 개시된다. 이들 및 기타 물질은 여기에 개시되어 있으며, 이들 물질의 조합, 서브셋, 상호작용, 기들, 등이 개시되어 있는 경우, 이들 화합물의 다양한 개별 및 집단 조합 및 치환의 특별한 기준이 명시적으로 개시되지 않지만, 각각은 구체적으로 여기에서 고려되고 묘사될 수 있는 것으로 이해된다. 따라서, 분자 A, B 및 C의 부류가 개시된 경우뿐만 아니라 분자 D, E 및 F의 부류 및 조합 분자, A-D의 실시 예가 개시된 경우, 그 다음 각각이 독립적으로 인용되지 않더라도, 각각은 독립적으로 및 집합적으로 고려될 수 있다. 따라서, 이 실시 예에서 A-E, A-F, B-D, B-E, B-F, C-D, C-E 및 C-F의 각각의 조합이 구체적으로 고려되

며, A, B 및 C; D, E 및 F; 및 대표 조합 A-D의 개시로부터 개시되는 것으로 고려되어야 한다. 마찬가지로, 이들의 어떤 서브세트 또는 조합은 또한 구체적으로 고려되고 개시될 수 있다. 따라서, 예를 들어, A-E, B-F 및 C-E의 서브-그룹이 구체적으로 고려되며, A, B 및 C; D, E 및 F; 및 대표 조합 A-D의 개시로부터 개시된 것으로 고려되어야 한다. 이 개념은 개시된 조성물을 제조하고 사용하는 방법에서 단계들을 포함하지만, 이에 제한되지 않는, 본 개시의 모든 관점에 적용된다. 따라서, 수행될 수 있는 다양한 부가적인 단계가 있는 경우, 이들 부가적인 단계 각각은, 개시된 방법의 어떤 특정 구체 예 또는 구체 예들의 조합으로 수행될 수 있으며, 각각의 이러한 조합은 구체적으로 고려될 수 있고, 개시된 것으로 고려되어야 한다.

[0087]

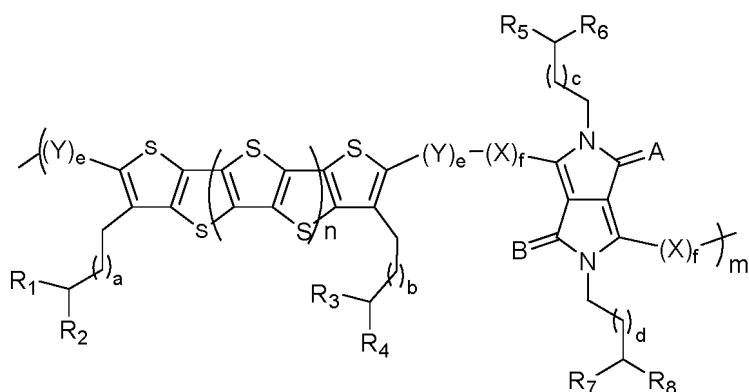
여기에 기재된 융합 티오펜 모이어티는, 융합 티오펜 고리 시스템의 β -위치에서 선택적으로 치환된 알킬기로 치환된다. 여기에 사용된 바와 같은, 융합 티오펜 고리 시스템의 α -위치는 융합 티오펜의 황에 직접 인접할 수 있는 비-융합 탄소 중심 (non-fused carbon center)일 수 있고, 반면 β -위치는 α -위치에 의해 융합 티오펜의 황으로부터 분리될 수 있는, 비-융합 탄소 중심일 수 있다. 화학식 1'-4' 및 7'-8'에서, α -위치는 조성물의 나머지에 연결되는 것으로 나타나고, 반면에 β -위치는 알킬 사슬에 의해 β -위치에 연결된 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 로 치환된다.

[0088]

하나의 관점은 화학식 1' 또는 2'의 반복 단위를 포함하는 중합체를 포함한다:

[0089]

[화학식 1']



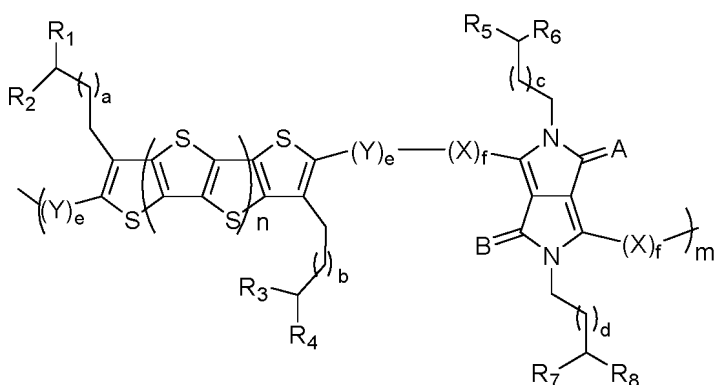
[0090]

또는

[0091]

[0092]

[화학식 2']

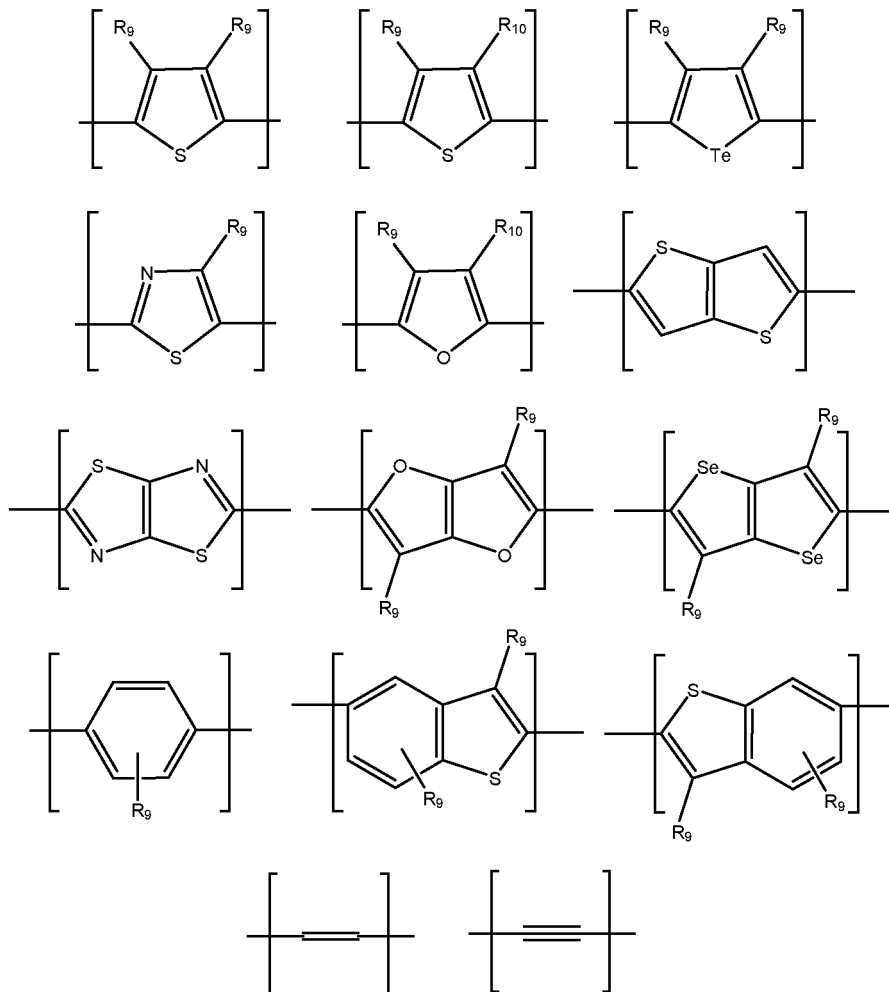


[0093]

[0094]

여기서, 화학식 1' 및 2'에서, n 및 m 은 1 이상의 정수일 수 있고; R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , 및 R_8 은, 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 C_4 이상의 알킬, 치환 또는 비치환된 C_4 이상의 알케닐, 치환 또는 비치환된 C_4 이상의 알킬닐 또는 C_5 이상의 시클로알킬일 수 있으며; a , b , c 및 d 는, 독립적으로, 3 이상의 정수일 수 있고; e 및 f 는 0 이상의 정수일 수 있으며; X 및 Y 는, 독립적으로, 공유 결합, 선택적으로 치환된 아릴기, 선택적으로 치환된 헤테로아릴, 선택적으로 치환된 융합 아릴 또는 융합 헤테로아릴기, 알킨 또는 알케니고; 및 A 및 B 는, 독립적으로, S 또는 O일 수 있으나, 단:

- [0095] i. R_1 또는 R_2 중 적어도 하나; R_3 또는 R_4 중 하나; R_5 또는 R_6 중 하나; 및 R_7 또는 R_8 중 하나는, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 알케닐, 치환 또는 비치환된 알키닐, 또는 시클로알킬이고; ii. R_1 , R_2 , R_3 , 또는 R_4 중 어떤 하나가 수소인 경우, R_5 , R_6 , R_7 , 또는 R_8 중 어느 것도 수소가 아니며; 및
- [0096] iii. R_5 , R_6 , R_7 , 또는 R_8 중 어떤 하나가 수소인 경우, R_1 , R_2 , R_3 , 또는 R_4 중 어느 것도 수소는 아니고;
- [0097] iv. e 및 f는 둘 다 0이 될 수 없으며;
- [0098] v. e 또는 f가 0인 경우, 그 다음 c 및 d는, 독립적으로, 5 이상의 정수이고; 및
- [0099] vi. 상기 중합체는 분자량을 가지며, 여기서 상기 중합체의 분자량은 10,000을 초과한다.
- [0100] 하나의 관점에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , 및 R_8 중 적어도 하나는, 치환 또는 비치환된 C_4 이상의 알킬기일 수 있다. 예를 들어, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , 및 R_8 중 적어도 하나는, 비치환된 C_4 이상의 알킬기일 수 있다. 이 관점에서, 비치환된 C_4 이상의 알킬기는, 직-쇄 알킬기 (예를 들어, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실 또는 헥사데실), 분 지형 알킬기 (예를 들어, sec-부틸, neo-펜틸, 4-메틸펜틸), 또는 치환 또는 비치환된 C_5 이상의 시클로알킬기 (예를 들어, 시클로펜틸, 시클로헥실)일 수 있다. 하나의 관점에서, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , 및 R_8 중 적어도 하나는, 치환된 C_4 이상의 알킬을 포함한다. R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , 및 R_8 중 적어도 하나는, 아미노, 에스테르, 알데히드, 하이드록실, 알콕시, 티올, 티오알킬, 할라이드, 아실 할라이드, 아크릴 레이트, 또는 비닐 에테르 모이어티 또는 이들 중 둘 이상의 조합으로 치환될 수 있다. R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , 및 R_8 의 선택은 융합 티오펜 모이어티-함유 조성물의 최종 용도에 의존할 것이다. 여기에 기재된 방법은, 다양한 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , 및 R_8 치환기를 갖는 융합 티오펜 모이어티의 합성을 가능하게 한다. 치환된 알킬기 상의 어떤 작용기는 후속 반응 단계에서 건지기 위해 보호될 수 있다.
- [0101] 몇몇 구체 예에서, 각각의 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , 및 R_8 은, 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_4 이상의 알킬이다. 몇몇 구체 예에서, 각각의 R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , 및 R_8 은, 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_6 이상의 알킬이다. 몇몇 구체 예에서, R_1 및 R_3 은 수소이고, R_4 및 R_2 는 각각 치환 또는 비치환된 C_6 이상의 알킬이며, 및 각 R_5 , R_6 , R_7 , 및 R_8 은, 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_8 이상의 알킬이다. 몇몇 구체 예에서, R_5 및 R_7 은 수소이고, R_6 및 R_8 은 각각 치환 또는 비치환된 C_6 이상의 알킬이며, 및 각 R_1 , R_2 , R_3 , 및 R_4 는, 독립적으로, 치환 또는 비치환된 C_8 이상의 알킬이다.
- [0102] 몇몇 구체 예에서, n은 1 이상의 정수이다. 몇몇 구체 예에서, n은 1 내지 4, 또는 1 내지 3의 정수이다. 하나의 관점에서, m은 1 내지 10,000, 1 내지 9,000, 1 내지 8,000, 1 내지 7,000, 1 내지 6,000, 1 내지 5,000, 1 내지 4,000, 1 내지 3,000, 1 내지 2,000, 1 내지 1,000, 1 내지 500, 1 내지 250, 1 내지 100, 1 내지 50, 1 내지 25, 1 내지 10, 25 내지 1000, 25 내지 500, 25 내지 250, 50 내지 1000, 50 내지 500 또는 50 내지 250 일 수 있다. 몇몇 구체 예에서, A 또는 B 중 적어도 하나는 0이다. 다른 구체 예에서, A 또는 B 중 적어도 하나는 S이다.
- [0103] 몇몇 구체 예에서, a, b, c 및 d는, 각각 독립적으로 3 이상의 정수이다. 몇몇 구체 예에서, a 및 b는 각각 3 이상의 정수이고, 및 c 및 d는 4 이상의 정수이다. 몇몇 구체 예에서, a 및 b는 각각 4 이상의 정수이고, c 및 d는 5 이상의 정수이다. 몇몇 구체 예에서, f=1 및 e=0이고, c 및 d는 5 이상의 정수이다. 몇몇 구체 예에서, a 및 b는 각각 3 내지 7의 정수이고, c 및 d는 3 내지 7의 정수이다.
- [0104] 하나의 관점에서, 각 X 및 Y는, 독립적으로, 공액 기이다. 몇몇 구체 예에서, 상기 공액 기는 치환 또는 비치환된 아릴, 헤테로아릴, 또는 이중 또는 삼중 결합이다. 몇몇 구체 예에서, 각 X 및 Y는, 독립적으로, 치환 또는 비치환된 아릴 또는 헤테로아릴이다. 몇몇 구체 예에서, 각 X 및 Y는, 독립적으로, 치환 또는 비치환된 헤테로아릴이다. 몇몇 구체 예에서, 각 X 및 Y는, 독립적으로, 치환 또는 비치환된 티오펜 또는 융합 티오펜이다. 몇몇 구체 예에서, 각 X 및 Y는, 독립적으로, 비치환된 티오펜이다. 몇몇 구체 예에서, 각 X 및 Y는, 독립적으로, 하기 화학식 중 하나이다:



[0105]

[0106]

여기서, 각 R_9 및 R_{10} 은, 독립적으로, 수소, 1 내지 30의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알킬, 1 내지 30의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알케닐, 1 내지 30의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 알키닐, 4 내지 30의 탄소 원자를 갖는 치환 또는 비치환된 아릴, 치환 또는 비치환된 시클로알킬, 치환 또는 비치환된 아랄킬이다. 하나의 구체 예에서, R_9 , 및 R_{10} 중 적어도 하나는, 독립적으로, 2 내지 30의 탄소 원자를 포함하는 알킬기일 수 있다. 하나의 관점에서, R_9 및 R_{10} 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 알킬을 포함한다. R_9 및 R_{10} 중 적어도 하나가 치환된 알킬을 포함하는 경우, 하나 이상의 치환기는, 아미노, 에스테르, 알데히드, 하이드록실, 알콕시, 티올, 티오알킬, 할라이드, 아실 할라이드, 아크릴레이트 또는 비닐 에테르 모이어티 또는 이들 중 둘 이상의 어떤 조합으로부터 선택될 수 있다.

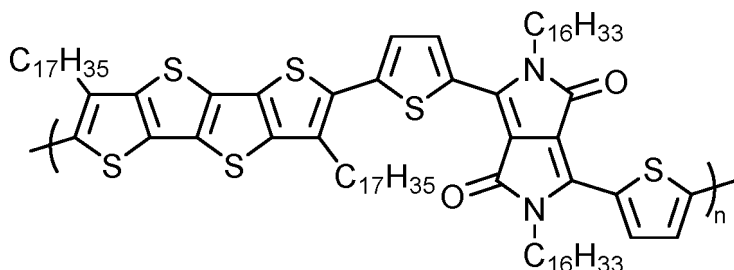
[0107]

화학식 1' 및 2'에 기재된 융합 티오펜 모이어티는, 3 이상의 어떤 수의 융합 고리를 가질 수 있다. 예를 들어, 융합 티오펜 모이어티는 테트라시클릭 (화학식 2', $n=1$); 펜타시클릭 (화학식 1', $n=1$), 헥사시클릭 (화학식 2', $n=2$); 또는 헵타시클릭 (화학식 1', $n=2$)일 수 있다. 여기에 기재된 방법은 어떤 바람직한 고리의 수를 갖는 융합 티오펜 모이어티의 구성을 가능하게 한다. 하나의 관점에서, 화학식 1' 및 2'에 대해, n 은 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14 또는 15일 수 있다.

[0108]

화학식 1' 및 2'에 나타난 구체화된 화합물의 예상치 못한 장점은, C_4 위치 또는 그 이상에 분지점 (branching points)을 갖는 적어도 2개의 알킬 사슬을 갖는, 중합체 상에 적어도 4개의 긴 알킬 사슬의 존재가 개선된 이동도 및 가공성 특성을 제공한다는 점이다. 하나의 관점에서, 융합 티오펜 단위 및 DPP 단위 중 하나 또는 모두는, 분지형 알킬 사슬을 함유하고, 여기서 분지점은 중합체 백본으로부터 떨어진 적어도 4개의 탄소이다. 이러한 구체 예에서, 하나의 중합체 반복 단위 내에 다중 분지형 측쇄는, 중합체의 용해도를 현저히 증가시켜, 용액 가공성 및 π - π 스택킹 (stacking)과 같은, 다른 장치 특성을 희생시키지 않으면서 중합체가 증가된 분자량으로 합성되는 것을 가능하게 한다. 부가적으로, 화학식 1' 및 2'에 나타난 구체화된 중합체는, (2012년 10월

31일 출원한, 미국 특허출원 제13/665,055호로부터 유래, 여기에 참조로 혼입됨) 하기 화학식에서 나타낸 바와 같이, 현재 고성능 중합체보다 더 높은 전계효과 정공 이동도를 갖는다:



[0109]

[0110]

이전의 연구는, 그 결과로 생긴 중합체 특성을 개선할 목적으로 OTFT 중합체의 용해도를 증가시키기 위해 행해졌다. 그러나, 분지형 알킬 사슬이 DPP 상에 질소 원자로부터 떨어진 단지 2개의 탄소가 있는 분지형 DPP 단위를 함유하는 중합체는, 이전 중합체에 비해 감소된 분자량 및 이동도를 나타낸다. 유사하게, 알킬 사슬을 부착시키기 위한 티오펜 단위의 변형은, 초기의, 고성능 중합체의 평탄성 (planarity)이 결여된 중합체 백본을 결과한다. 이들 결과는, 융합 티오펜-계 시스템의 경우, 중합체 백본의 π -스택킹 또는 π -공유계이션을 희생하지 않으면서 증가된 분자량을 갖는 높은 용해성 중합체를 제공하는 구조적 해법을 찾아야 한다는 충족되지 않은 요구가 있음을 보여준다.

[0111]

예상 외로, 현재의 고성능 중합체를 초과하는 개선된 이동도 및 가공성 특성을 달성하기 위한 최선의 방법은, 중합체에서 FT4 단위 및 DPP 단위 모두의 변형을 통해 이루어진다는 것을 발견했고, 여기서 두 기는, C₄ 위치 이상에서 분지점을 갖는 적어도 두 개의 알킬 사슬로, 두 개의 큰 알킬 사슬을 함유한다. 이들 구체 예는 하나의 중합체 반복 단위에서 적어도 2개의 분지형 측쇄의 이용 가능성을 결과한다. 큰, 분지형 알킬 사슬이 중합체의 스택킹 또는 구조화된 체계화 (organization)를 억제할 것으로 기대되지만, 잠재적인 문제들은 관찰되지 않았다. 오히려, 구체화된 중합체는, 하기 때문에 우수한 특성을 제공하는 것으로 가설이 세워진다: 1) 모든 분지형 알킬 사슬이 주 중합체 백본으로부터 떨어진 적어도 4 탄소이기 때문에, 중합체 백본의 π -스택킹을 방해할 수 있는, 중합체 백본의 원래의 평탄도의 비틀림을 일으키기 위한 이들로부터의 입체 효과 (steric effect)가 없거나 매우 낮고, 및 2) 하나의 중합체 반복 단위에서 4개의 큰, 비극성 분지형 측쇄의 존재는, 이들 중합체의 용해도를 상당히 증가시키고, 따라서 중합체의 분자량이 증가할 수 있으며, 이는 현재의 고성능 중합체에 비해 향상된 이동도를 결과할 수 있다.

[0112]

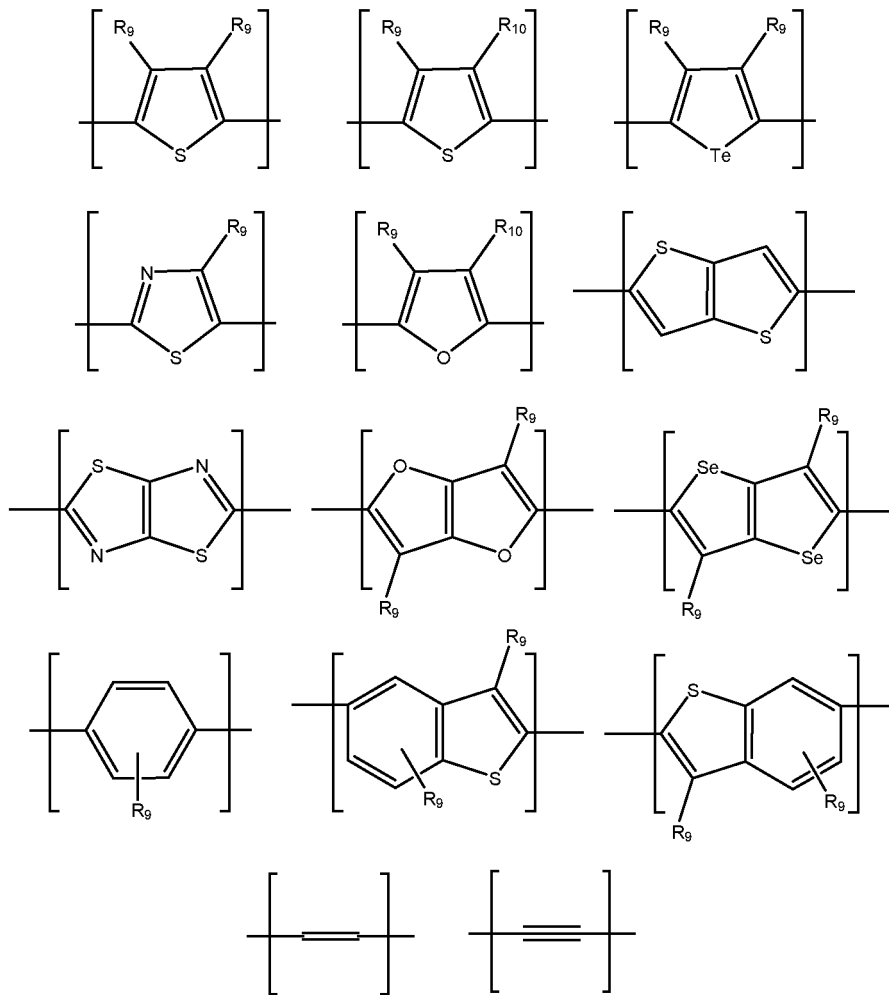
여기에 개시된 특정 중합체의 증가된 용해도의 하나의 장점은, 진보된 유동식 반응기 (flow reactor) 기술에 의해 합성될 수 있다는 점이고, 이는 종종 더 엄격한 중량 분포를 갖는 고 분자량 중합체를 생성할 수 있다. 부가적으로, 몇몇 비-제한적인 구체 예에서, 융합 티오펜 (FT4)은, 10°C, 5°C, 0°C, -5°C 또는 -10°C 만큼 낮은 온도에서 액체 형태일 수 있다. 이전에 제조된 중합체는, 일반적으로 다양한 용매에서 제한된 용해도를 가지며, 예를 들어, 인쇄된 전자 장치를 제조할 때, 전자 성능에 부정적인 영향을 미치지 않고, 처리하는데 어려울 수 있다. 구체화된 FT4 단량체는, 분지형 측-쇄 FT4가 용해도 제한에 대해 덜 우려되는 더 큰 공유계이션 시스템을 구성하는데 사용될 수 있기 때문에 이러한 요구 조건을 만족시킬 수 있다.

[0113]

화학식 1' 및 2'의 어떤 관점에서, R₁R₂CH(CH₂)_{a+1} 및 R₃R₄CH(CH₂)_{b+1}은 동일한 알킬기일 수 있고 및/또는 R₅R₆CH(CH₂)_{c+1} 및 R₇R₈CH(CH₂)_{d+1}은 동일한 알킬기일 수 있다. R₁R₂CH(CH₂)_{a+1} 및 R₃R₄CH(CH₂)_{b+1} 및/또는 R₅R₆CH(CH₂)_{c+1} 및 R₇R₈CH(CH₂)_{d+1}이 동일할 경우, 규칙적인 (regioregular) 중합체는 중합화 반응의 위치선택성 (regioselectivity)의 문제점 (즉, 헤드-대-테일 대 헤드-대-헤드 커플링)이 사라지기 때문에, 쉽게 제작될 수 있다. 다른 관점에서, R₁R₂CH(CH₂)_{a+1} 및 R₃R₄CH(CH₂)_{b+1} 및/또는 R₅R₆CH(CH₂)_{c+1} 및 R₇R₈CH(CH₂)_{d+1}은 다를 수 있다. 예를 들어, 한 세트의 "R"기 (예를 들어, R₁R₂)는 크기에서 적어도 4개의 탄소일 수 있고, 다른 세트의 "R"기 (예를 들어, R₃R₄)는 크기가 4개 미만인 탄소 (예를 들어, 메틸기)일 수 있다. 선택적으로, 또 다른 관점에서, 모든 R₁-R₈은, 선택적으로 다르지만, 길이에서 적어도 4개의 탄소일 수 있다.

[0114]

모이어티 1' 및 2'와 관련하여 전술한 바와 같이, X 및 Y는 융합 티오펜 모이어티의 α -위치에 부착될 수 있다. 몇몇 구체 예에서, 각 X 및 Y는, 독립적으로, 하기 화학식 중 하나뿐만 아니라:

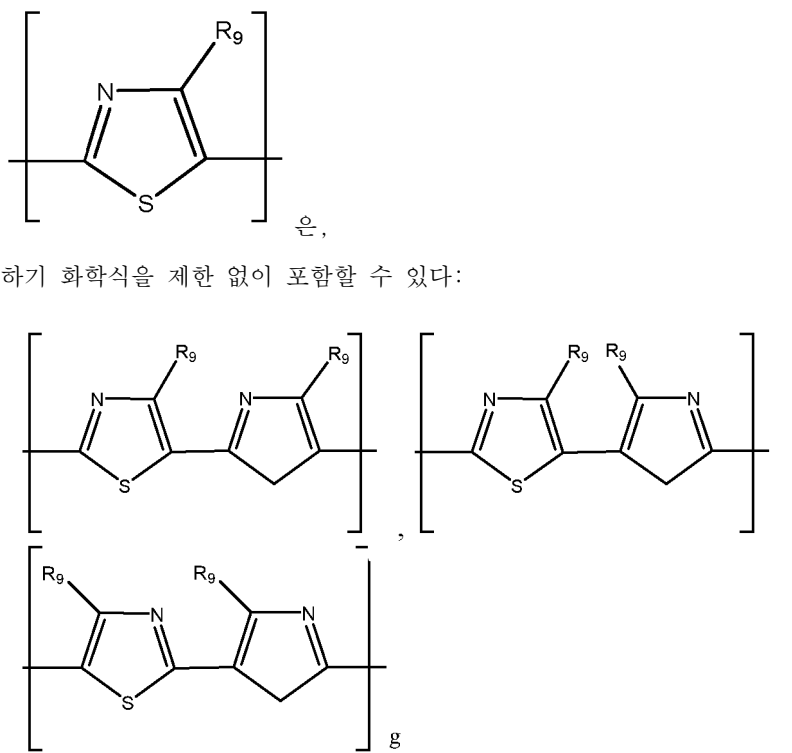


[0115]

[0116] 이러한 구조의 거울상 이미지도 가질 수 있다. 예를 들어,

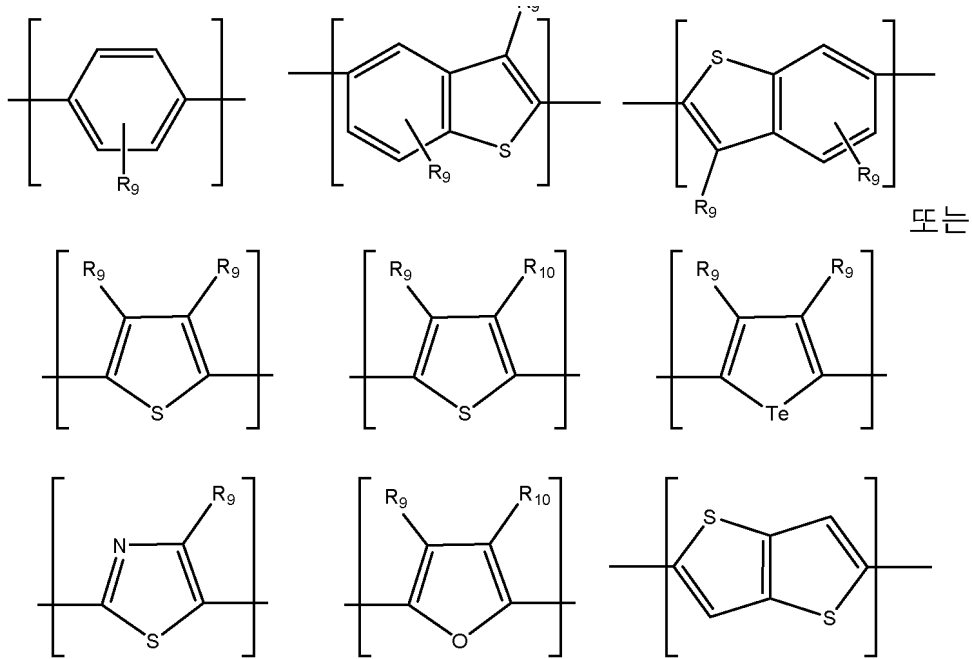
[0117]

[0118] 하기 화학식을 제한 없이 포함할 수 있다:



[0119]

[0120] 하나의 관점에서, 각 X 또는 Y는, 독립적으로, 하기 화학식 중 하나 일 수 있고:

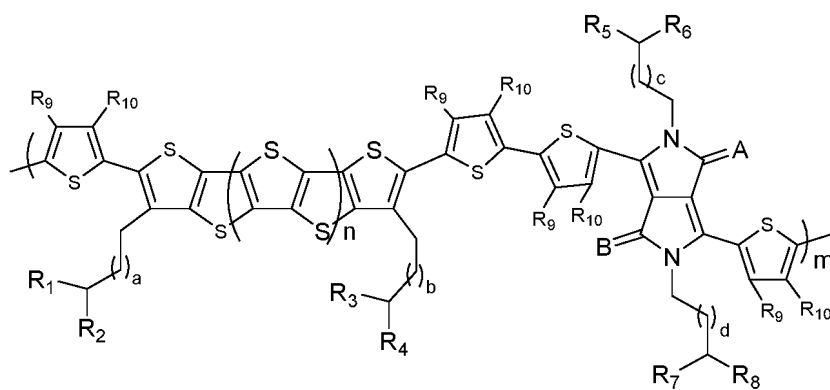


[0121]

[0122] 여기서 g, R₉ 및 R₁₀은 전술한 바와 같다.

[0123] 다양한 비-제한적인 구체 예에 따르면, 중합체는, X=Y=치환 또는 비치환된 티오펜이고, 및 e=f=1인, 화학식 1' 또는 2'의 중합체로부터 선택될 수 있다. 예를 들어, 중합체는 하기 화학식 1A' 또는 2A'의 중합체로부터 선택될 수 있다:

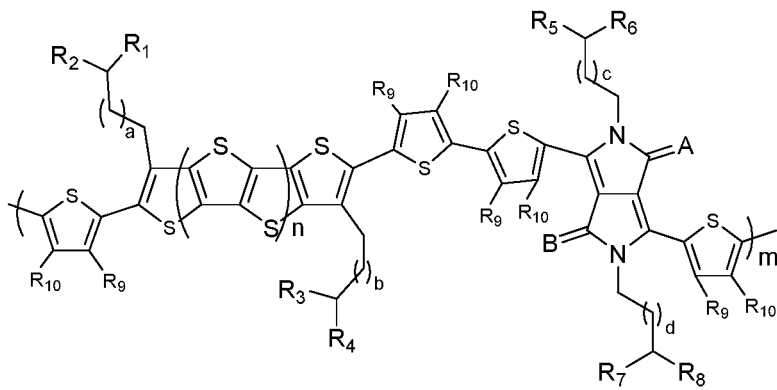
[0124] [화학식 1A']



[0125]

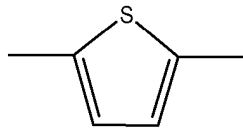
[0126] 또는

[0127] [화학식 2A']



[0128]

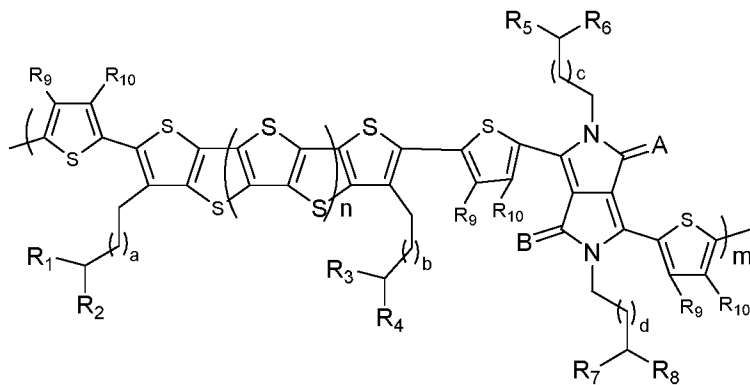
[0129] 여기서, a, b, c, d, n, m, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, A, 및 B는 화학식 1' 및 2'에 대해 상기에
서 정의된 바와 같다. 또 다른 구체 예에 따르면, A=B=O이다. 또 다른 구체 예에서, R₁=R₃; R₂=R₄; R₅=R₇; 및
R₆=R₈이다. 여전히 다른 구체 예에서, R₁=R₃=R₂=R₄; R₅=R₇=R₆=R₈이다. 상기 화학식 1A' 및 2A'의 몇몇 구체
예에서, 티오펜기는 비치환된다:



[0130]

[0131] 선택적으로, 다른 비-제한적인 구체 예에서, 중합체 화합물은 화학식 1' 또는 2'의 것 중에서 선택될 수 있고,
여기서 X = 치환 또는 비치환된 티오펜, f=1, 및 (Y)_e = 0이다. 예를 들어, 중합체 화합물은 하기 화학식 1AA'
또는 2AA'의 것 중에서 선택될 수 있다:

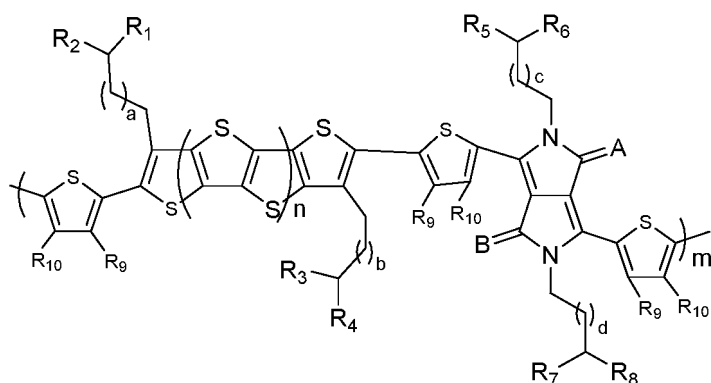
[0132] [화학식 1AA']



[0133]

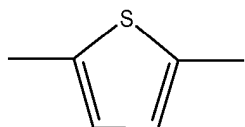
[0134] 또는

[0135] [화학식 2AA']



[0136]

[0137] 여기서, a, b, c, d, n, m, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, A, 및 B는 화학식 1' 및 2'에 대해 상기에
서 정의된 바와 같다. 또 다른 구체 예에 따르면, A=B=0이다. 여전히 또 다른 구체 예에서, R₁=R₃; R₂=R₄; R₅=R₇;
및 R₆=R₈이다. 여전히 다른 구체 예에서, R₁=R₃=R₂=R₄; R₅=R₇=R₆=R₈이다. 상기 화학식 1A' 및 2A'의 몇몇 구체 예
에서, 티오펜기는 비치환된다:

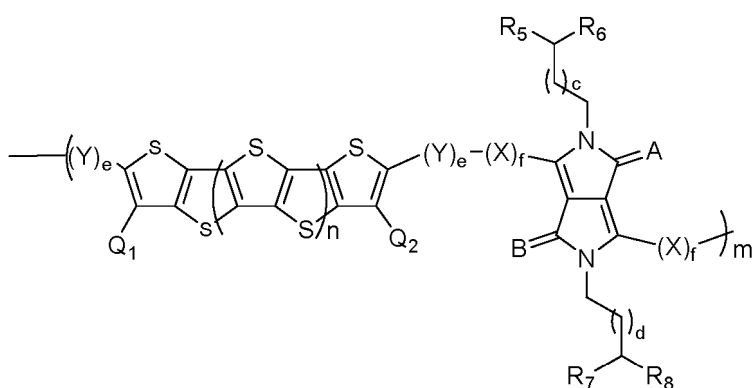


[0138]

[0139] 어떤 구체 예에서, 화학식 1', 2', 1A', 2A', 1AA', 2AA'에서, a, b, c 또는 d는, 독립적으로, 3 이상의 정수
일 수 있다. 예를 들어, 몇몇 구체 예에서, a = b ≥ 3 및/또는 c = d ≥ 5이다. 몇몇 구체 예에서, a=b=3 및
c=d=3, 4, 5 또는 6이다. 부가적인 구체 예에 따르면, X 및 Y 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 티오펜기일
수 있다.

[0140] 몇몇 구체 예에서, 여기에 개시된 조성물은 화학식 1B', 2B', 1C' 또는 2C'를 포함하는 적어도 하나의 모이어티
를 포함할 수 있다:

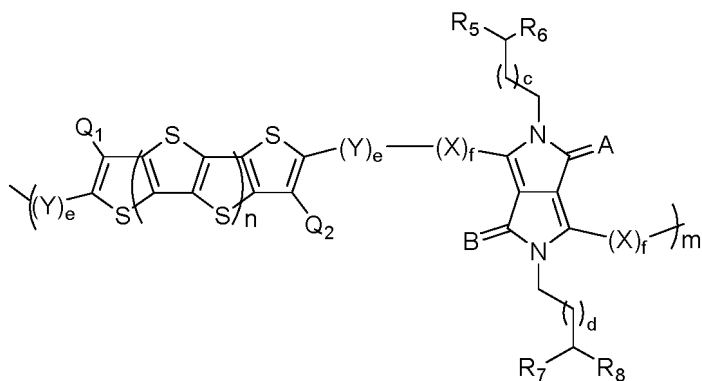
[0141] [화학식 1B']



[0142]

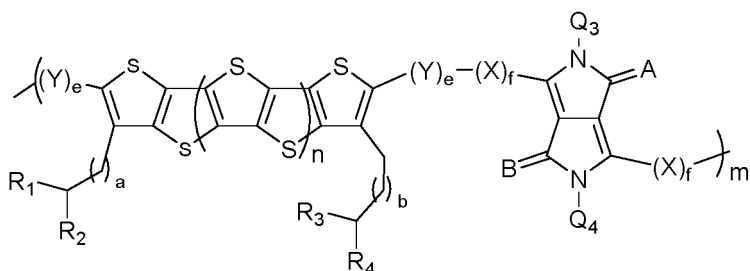
[0143] 또는

[0144] [화학식 2B']



[0145]

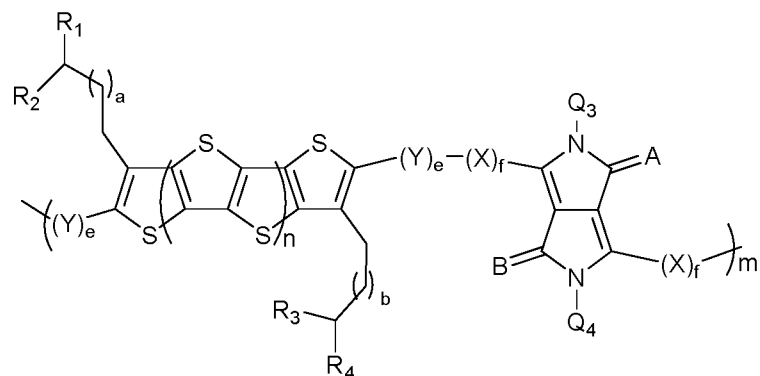
[0146] [화학식 1C']



[0147]

[0148] 또는

[0149] [화학식 2C']



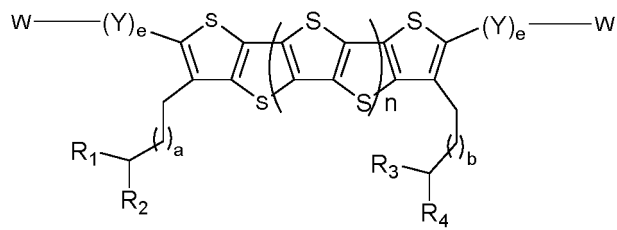
[0150]

[0151] 여기서, 화학식 1B', 2B', 1C', 및 2C'에서, 여기서 a, b, c, d, e, f, n, m, R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, R₁₀, X, Y, A, 및 B는 화학식 1' 및 2'에 대해 상기에서 정의된 바와 같고; 및 각 Q₁, Q₂, Q₃, 및 Q₄는, 독립적으로, 선택적으로 치환된 선형 (즉, 비분지형) 알킬, 선택적으로 치환된 선형 알케닐, 또는 선택적으로 치환된 선형 알키닐일 수 있다.

[0152] 어떤 구체 예에서, 화학식 1B', 2B', 1C' 또는 2C'에서, a, b, c 또는 d는, 독립적으로, 3, 4, 5 또는 6보다 큰 정수일 수 있다. 부가적인 구체 예에 따르면, X 및 Y 중 적어도 하나는 치환 또는 비치환된 티오펜기일 수 있다. 또 다른 구체 예에서, Q₁, Q₂, Q₃, 및 Q₄는, 독립적으로, 치환 또는 비치환된 선형 알킬기일 수 있다.

[0153] 또 다른 구체 예에서, 화합물은 화학식 7' 또는 8'를 포함할 수 있다.

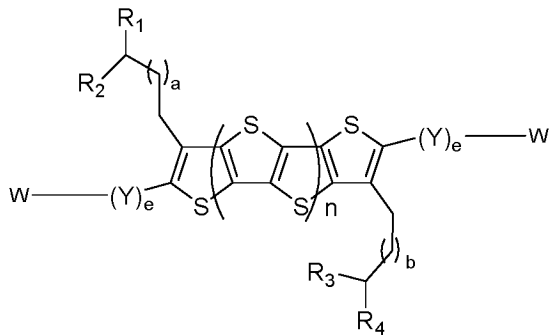
[0154] [화학식 7']



[0155]

[0156] 또는

[0157] [화학식 8']

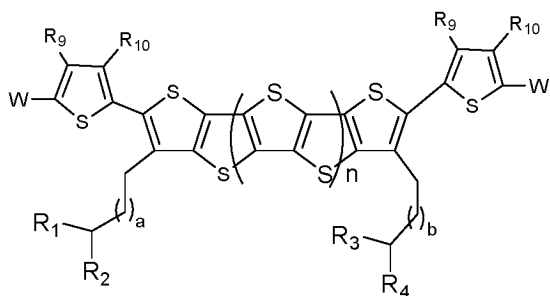


[0158]

[0159] 화학식 7' 및 8'에서, a , b , e , n , R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , 및 Y 는 상기 화학식 1' 및 2'에 대해 정의된 바와 같고, 및 W 는, 독립적으로, 수소, 치환 또는 비치환된 알킬, 치환 또는 비치환된 알케닐, 치환 또는 비치환된 알키닐, 아릴, 시클로알킬, 알탈킬, 아미노, 에스테르, 알데하이드, 하이드록시, 알콕시, 티올, 티오알킬, 할라이드, 아실 할라이드, 아크릴레이트, 또는 비닐 에테르, 또는 치환 또는 비치환된 트리-알킬 틸 또는 보로닉 에스테르기 또는 스프키 또는 스티리 커플링을 위해 유용한 대체 가능한 기일 수 있다.

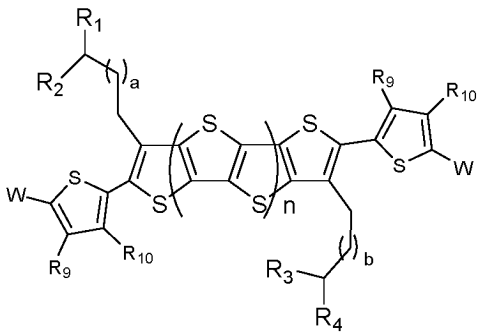
[0160] 어떤 비-제한적인 구체 예에 따르면, 화학식 7' 또는 8'에서, Y = 치환 또는 비치환된 티오펜이고, $e=1$ 이다. 부가적으로, a 및 b 는, 독립적으로, 3보다 큰 정수일 수 있다. 예를 들어, 상기 화합물은 하기 화학식 7A' 또는 8A'의 화합물로부터 선택될 수 있다:

[0161] [화학식 7A']



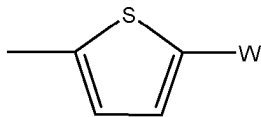
[0162]

[0163] [화학식 8A']



[0164]

[0165] 여기서, a, b, e, n, R₁, R₂, R₃, R₄, R₉, R₁₀, W 및 Y는 상기 화학식 7' 및 8'에 대해 정의된 바와 같다. 또 다른 구체 예에 따르면, R₁=R₃ 및 R₂=R₄이다. 다른 구체 예에 따르면, A=B=0이다. 또 다른 구체 예에서, R₁=R₃; R₂=R₄; R₅=R₇; 및 R₆=R₈이다. 여전히 다른 구체 예에서, R₁=R₃=R₂=R₄; R₅=R₇=R₆=R₈이다. 상기 화학식 7A' 및 8A'의 몇몇 구체 예에서, 상기 티오펜기는 비치환된다:



[0166]

[0167] 여기에 기재된 화합물의 대표적인 구체 예는 표 1 및 2에서 확인될 수 있다:

표 1

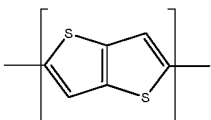
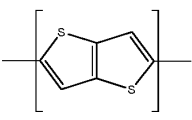
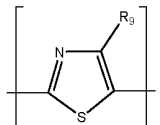
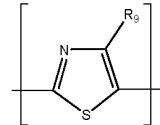
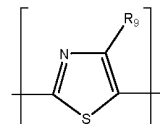
[0168]

#	R ₁ /R ₃	R ₂ /R ₄	R ₅	R ₆	R ₇	R ₈
1	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉	C ₄ H ₉
2	C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃
3	C ₄ H ₈ CHCHCH ₃	C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃	C ₈ H ₁₇	C ₆ H ₁₃
4	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇
5	C ₇ H ₁₄ CHCHCH ₃	C ₈ H ₁₇	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇
6	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	C ₇ H ₁₄ CHCHCH ₃	C ₈ H ₁₇	C ₇ H ₁₄ CHCHCH ₃	C ₈ H ₁₇
7	C ₁₄ H ₂₉	C ₈ H ₁₇	C ₁₄ H ₂₉	C ₈ H ₁₇	C ₁₄ H ₂₉	C ₈ H ₁₇
8	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₂ H ₂₅
9	C ₇ H ₁₄ CHCHCH ₃	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₂ H ₂₅
10	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₂ H ₂₅	C ₇ H ₁₄ CHCHCH ₃	C ₁₂ H ₂₅	C ₇ H ₁₄ CHCHCH ₃	C ₁₂ H ₂₅
11	C ₁₀ H ₂₀ CHCHCH ₃	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₂ H ₂₅
12	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₀ H ₂₀ CHCHCH ₃	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₀ H ₂₀ CHCHCH ₃	C ₁₂ H ₂₅
13	C ₄ H ₈ CHCHC ₈ H ₁₇	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₂ H ₂₅	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₂ H ₂₅
14	C ₁₄ H ₂₉	C ₁₂ H ₂₅	C ₄ H ₈ CHCHC ₈ H ₁₇	C ₁₂ H ₂₅	C ₄ H ₈ CHCHC ₈ H ₁₇	C ₁₂ H ₂₅
15	C ₇ H ₁₄ C=CCH ₃	C ₈ H ₁₇	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇
16	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	C ₇ H ₁₄ C=CCH ₃	C ₈ H ₁₇	C ₇ H ₁₄ C=CCH ₃	C ₈ H ₁₇
17	H	C ₆ H ₁₃	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇
18	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	H	C ₆ H ₁₃	H	C ₆ H ₁₃
19	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	H	C ₁₀ H ₂₁	H	C ₁₀ H ₂₁
20	H	C ₆ H ₁₃	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇

21	H	C ₆ H ₁₃	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇
22	H	C ₆ H ₁₃	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇	C ₁₀ H ₂₁	C ₈ H ₁₇

표 2

[0169]

#	a/b	c/d	X	Y	E	F	A/B	FTx [*]
1	5	5	티오펜	티오펜	1	1	0	4 or 5
2	5	5	벤젠	벤젠	1	2	0	4 or 5
3	7	5	티오펜	티오펜	2	2	S	4 or 5
4	7	6	티오펜	티오펜	1	1	0	4 or 5
5	6	5	티오펜	티오펜	1	1	0	4 or 5
6	5	6	퓨란	퓨란	1	1	S	4 or 5
7	7	6	-	벤젠	0	1	0	4 or 5
8	6	5			1	2	0	4 or 5
9	6	7	이중 결합		2	2	S	4 or 5
10	7	6	이중 결합		1	1	0	4 or 5
11	8	8	티오펜	티오펜	1	1	0	4 or 5
12	4	7	-	티오펜	0	1	S	4 or 5
13	5	5	티오펜	티오펜	1	1	0	4 or 5
14	7	5	삼중 결합	티오펜	2	1	0	4 or 5
15	7	6	삼중 결합	티오펜	1	1	S	4 or 5
16	6	5	삼중 결합	티오펜	1	2	0	4 or 5
17	7	6	티오펜	-	0	1	0	4 or 5
18	5	5	이중 결합		1	1	S	4 or 5
19	7	5	퓨란	퓨란	1	1	0	4 or 5
21	7	6	티오펜	티오펜	1	1	0	4 or 5
22	7	6	티오펜	티오펜	2	2	0	4 or 5

[0170]

* FTx는 융합 티오펜 고리이고, 여기서 x는, 티오펜 고리의 수인, 표에서 값이다.

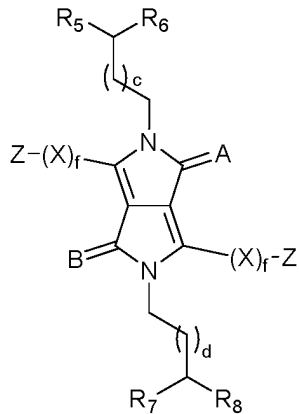
[0171]

또 다른 관점은, 여기에 기재된 화합물, 단량체 및 중합체를 제조하는 방법을 포함한다. 융합 티오펜-계 구조의 제조 방법은, 2012년 10월 31일자에 출원된 미국 특허출원 제13/665,055호, 2010년 10월 15일자에 출원된 미국 특허출원 제12/905,667호, 2010년 9월 29일자에 출원된 미국 특허출원 제12/935,426호, 2010년 8월 6일자에 출원된 미국 특허출원 제12/851,998호, 2012년 2월 15일자에 출원된 미국 특허출원 제13/397,021호, 2012년 10월 25일자에 출원된 미국 특허출원 제13/660,529호 및 미국 특허 제7,705,108호, 제7,838,623호, 제8,389,669호, 제7,893,191호, 제8,349,998호, 제7,919,634호, 제8,278,410호, 및 제8,217,183호에서 확인될 수 있으며, 이의 전체적인 내용은 참조로 여기에 혼입된다.

[0172]

하나의 관점에서, 모이어티 1' 또는 2'를 포함하는 화합물은 화학식 6'을 포함하는 화합물을 화학식 7' 또는 8'을 포함하는 화합물과 반응시켜 제조될 수 있다. 하나의 구체 예에서, 화학식 1' 또는 2'와 같은 화합물을 제조하는 방법은, 화학식 6'의 모이어티를 포함하는 디케토피롤로피롤 (DPP)계 단량체를 제공하여 수행될 수 있다:

[0173] [화학식 6']

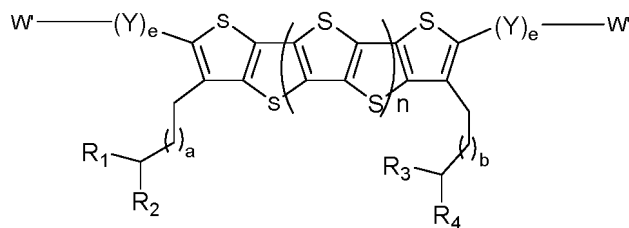


[0174]

[0175] 여기서, A, B, C, d, X, f, R_5 , R_6 , R_7 , 및 R_8 은 화학식 1' 및 2'에 대해 전술된 바와 같고, Z는, 예를 들어, Cl, Br, I와 같은 할로젠일 수 있다. 화학식 7' 또는 8'에서 $e=0$ 이고, 화학식 6'에서 $f=1$ 인 구체 예에서, c 및 d는, 각각 독립적으로, 5 이상의 정수이다.

[0176] 화합물의 제조 방법은 화학식 7" 또는 8"의 모이어티를 포함하는 융합 티오펜 디틴 또는 디보론 화합물을 제공하여 더욱 수행될 수 있다:

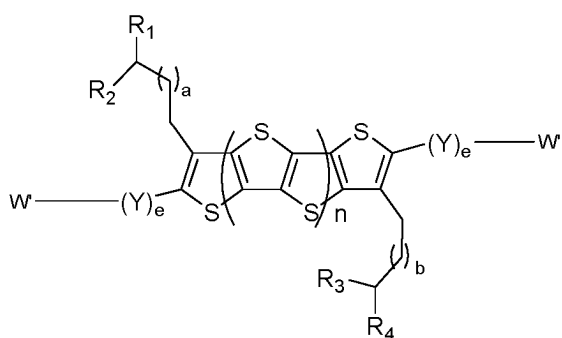
[0177] [화학식 7"]



[0178]

[0179] 또는

[0180] [화학식 8"]

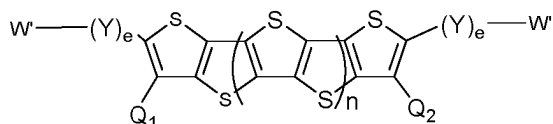


[0181]

[0182] 여기서, a, b, e, n, R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , 및 Y는 화학식 1' 및 2'에 대해 전술된 바와 같고, 및 W'는 $Sn(Alk)_3$ 와 같은 트리-알킬 틸일 수 있고, 여기서 "Alk"는 선택적으로 치환된 알킬기, 또는 $Alk-B(OAlk)_2$ 와 같은, 보로닉 에스테르기이며, 각 "Alk"는 선택적으로 치환된 알킬기이다. 각 W'는 스즈키 또는 스틸리 커플링에 유용한, 알려진 또는 알려지지 않은, 대체 가능한 기일 수 있다.

[0183] 모이어티 1B' 또는 2B'를 포함하는 화합물은, 화학식 6' 및 7B' 또는 8B'를 포함하는 화합물을 반응시켜 제조될 수 있다. 하나의 관점에서, 화학식 1B' 또는 2B'와 같은, 화합물을 제조하는 방법은, 화학식 6'의 모이어티를 포함하는 디케토피롤로피롤 (DPP)계 단량체 및 화학식 7B' 또는 8B'의 모이어티를 포함하는 융합 티오펜 디틴 또는 디보론 화합물을 제공하여 수행될 수 있다:

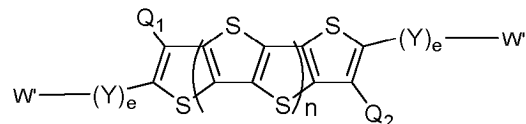
[0184] [화학식 7B']



[0185]

[0186] 또는

[0187] [화학식 8B']

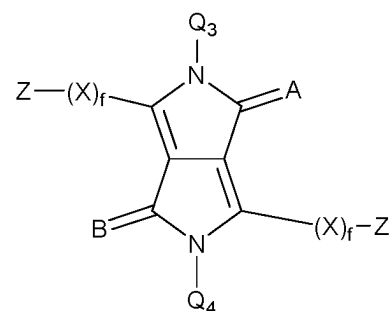


[0188]

[0189] 여기서, e, n, Y, Q_1 및 Q_2 는, 화학식 1B' 및 2B'에 대해 전술된 바와 같고, W' 는 $Sn(Alk)_3$ 와 같은, 트리-알킬틴일 수 있으며, 여기서 "Alk"는 선택적으로 치환된 알킬기, 또는 $Alk-B(OAlk)_2$ 과 같은, 붕로닉 에스테르기이고, 여기서 각 "Alk"는 선택적으로 치환된 알킬기이다. 각 W' 는 스즈키 또는 스틸리 커플링에 유용한, 알려진 또는 알려지지 않은, 유용한 대체 가능한 기일 수도 있다.

[0190] 또 다른 관점에서, 모이어티 1C' 또는 2C'를 포함하는 화합물은 화학식 6C' 및 화학식 7' 또는 화학식 8'을 포함하는 화합물을 반응시켜 제조될 수 있다. 하나의 관점에서, 화학식 1C' 또는 2C'와 같은, 화합물을 제조하는 방법은, 하기 화학식 6C'의 모이어티를 포함하는 디페롤로피롤 (DPP)계 단량체를 제공하는 단계 및 전술된 바와 같이, 화학식 7' 또는 화학식 8'의 화합물과 상기 단량체를 반응시켜 수행될 수 있다.

[0191] [화학식 6C']



[0192]

[0193] 여기서, Z, X, f, A 및 B는 화학식 6'에서 정의된 바와 같고, Q_3 및 Q_4 는 화학식 1C' 및 화학식 2C'에서 정의된 바와 같다.

[0194] 상기 방법은 금속 촉매의 존재하에 중합체를 형성하여 더욱 수행될 수 있다. 하나의 관점에서, 금속 촉매 반응은 스틸리-타입 반응 또는 스즈키 커플링 반응일 수 있다.

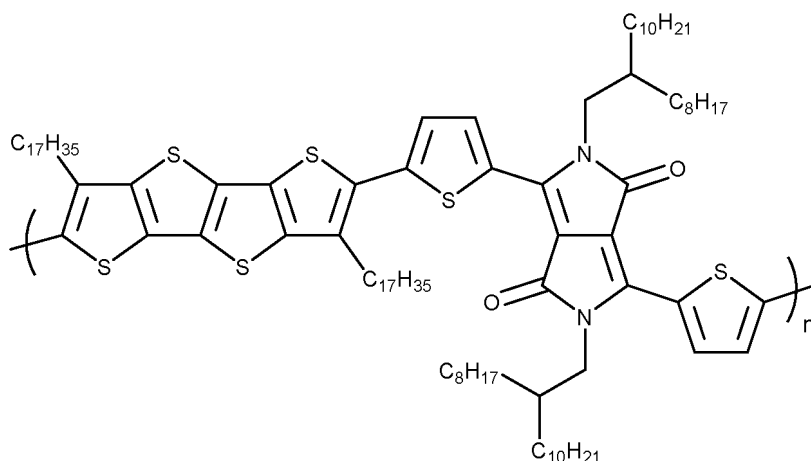
[0195] 다른 관점에서, 모이어티 1' 또는 2'를 포함하는 화합물은, 일련의 합성 단계를 통해 제조될 수 있다. 융합 티오펜 코어는 여기에 기재된 바와 같이 합성되고 브롬화될 수 있다. 디브로모-융합 티오펜은 그 다음 부틸리튬 및 트리메틸틴클로라이드와 순차적으로 반응하여, 도 1에 나타낸 바와 같은, 비스-틴-치환된 융합 티오펜을 형성할 수 있다. 디페롤로피롤 모이어티의 형성은, 문헌 [Tiecke et al., Beilstein, J. Org. Chem. 830(2010)]에 나타낸 반응식을 통해 수행될 수 있고, 및 도 2에서, 예를 들어, 화합물인 3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)-2,5-디헵타데실피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H, 5H)-디온으로 묘사될 수 있다. 융합 티오펜 모이어티 및 디페롤로피롤 모이어티는, 임의의 표준 커플링 반응을 통해 화학식 1' 또는 2'를 형성하기 위해 조합될 수 있다. 몇몇 관점에서, 융합 티오펜 모이어티 및 디페롤로피롤 모이어티는 도 3에 나타낸 바와 같이 스틸리-타입 커플링 반응을 통해 조합될 수 있다. 도 3에서 반응은, 우수한 신뢰성을 나타냄으로 팔라듐(II) 촉매를 사용하지만, 테트라키스트리페닐포스핀 팔라듐(0)과 같은 팔라듐(0)계 촉매 또한 사용될 수 있다. 유사한 합성식은 화학식 1A', 1AA', 1B', 1BB', 1C', 2A', 2B' 또는 2C'의 화합물을 제조하는데 사용될 수 있다.

[0196] 융합 티오펜 및 산화된 융합 티오펜 올리고머 및 중합체는, 전술한 올리고- 및 폴리(티오펜)의 제조에 사용된 것과 유사한 방법론을 사용하여 제조될 수 있다. 예를 들어, α, α' -디히드로 융합 티오펜 모이어티는, 철(III) 화합물 (예를 들어, FeCl_3 , $\text{Fe}(\text{acac})_3$)을 사용하여 산화적으로 올리고머화되거나 또는 중합될 수 있거나, 또는 유기마그네슘 매개 반응에서 브롬화되고 커플링될 수 있다. 여기에 기재된 융합 티오펜 모이어티 및 산화된 융합 티오펜 모이어티는, 당업자에게 친숙한 커플링 반응을 사용하여, 예를 들어, 페닐렌, 비닐렌 및 아세틸렌 공중합체와 같은, 다른 공액 중합체로 혼입될 수 있다. 여기에 기재된 융합 티오펜 모이어티 및 산화된 융합 티오펜 모이어티는, 당 업계에 공지된 기술을 사용하여 다른 주쇄 및 측쇄 중합체에 혼입될 수 있다. 융합 티오펜 화합물은 올리고머 또는 중합체로 혼입되기 전에 산화될 수 있는 것으로 고려된다. 선택적으로, 융합 티오펜 화합물은 산화 후에 올리고머 또는 중합체에 혼입될 수 있다.

[0197] 실시 예

[0198] 하기 실시 예는 여기에 기재되고 청구된 물질, 생성물, 및 방법이 어떻게 제조되고 평가되는지에 대한 완전한 개시 및 설명을 당업자에게 제공하기 위해 제시되며, 전적으로 대표적인 것으로 의도된 것이지, 설명의 범주를 제한하는 것으로 의도되지는 않는다. 숫자 (예를 들어, 양, 온도 등)에 대한 정확성을 보장하기 위한 노력이 이루어졌지만, 일부 오류 및 편차가 있을 수 있다. 별도의 언급이 없는 한, 부 (parts)는 중량부이고, 온도는 $^{\circ}\text{C}$ 또는 주변 온도이며, 및 압력은 대기압 또는 대기압 부근이다. 개시된 공정으로부터 얻은 생성물 순도 및 수율을 최적화하는데 사용될 수 있는 예를 들어, 성분 농도, 바람직한 용매, 용매 혼합물, 온도, 압력 및 다른 반응 범위 및 조건들과 같은 반응 조건의 많은 변형 및 조합이 존재한다. 이러한 공정 조건을 최적화하기 위해서 오직 합리적이고 일상적인 실험은 요구될 것이다.

[0199] OSC 공중합체, PTDC2BC8C10DPPTDC17FT4의 합성:



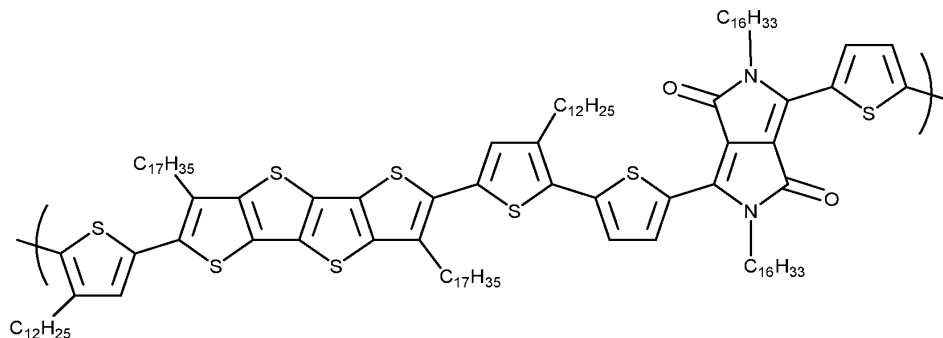
PTDC2BC8C10DPPTDC17FT4

[0200]

[0201] 도 4에 나타낸 바와 같이, 자석 교반 막대가 장착된 35 mL 마이크로파 반응 용기에 2,6-비스(트리메틸스타닐)-3,7-비스(5-옥틸펜타데실)티에노[3,2-b]티에노 [2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜 (DSnDC17FT4) (101.9 mg, 0.100 mmol), 3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)-2,5-비스(2-옥틸도데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온(비스-브로모티에닐-DC2BC8C10DPP) (105.5 mg, 0.100 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) (1.8 mg, 0.002 mmol) 및 o-톨일포스핀 (2.4 mg, 0.0079 mmol)은 첨가된다. 반응 용기 및 캡은 질소 글로브박스에 도입되고, 여기서 톨루엔(10 mL)은 첨가되고, 캡은 용기에 부착된다. 용기는 그 다음 글로브박스에서 꺼내고, 반응물을 160 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 동안 마이크로파로 가열한다. 혼합물은 마이크로파 반응기로부터 방출하기 전에 50 $^{\circ}\text{C}$ 로 냉각시킨 후, 메탄올 및 아세틸아세톤 (100 mL + 100 mL)의 교반 혼합물에 부어진다. 염산 (1 mL, 35 % aq)은 첨가되고, 혼합물은 16시간 동안 교반된다. 혼합물은 여과되고, 중합체는 유리 프릿 Soxhlet 덤플 (thimble)을 갖는 유리 에 배치된다. 중합체는 Soxhlet 장치에서 아세톤 (250 mL)으로 24시간 동안 추출한 다음, 헥산 (250 mL)으로 24시간 동안 추출된다. 중합체는 그 다음 Soxhlet 장치에서 클로로포름 (250 mL)으로 추출된다. 클로로포름 용액을 메탄올 (400 mL)에 빠르게 저어 주면서 붓고, 20분 동안 적당히 저어 준다. 중합체는 그 다음 혼합물로부터 여과되고 진공하에 건조시켜 생성물인, 폴리[(3,7-디헵타데실티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜-2,6-디일)(3,6-비스(티오펜-2-일)-2,5-비스(2-옥틸도데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온-5,5'-디일)]

(PTDC2BC8C10DPPTDC17FT4) (0.136g, 86%)을 자주색 고체로서 수득하였다. GPC(1,2,4-트리클로로벤젠, 200℃): Mn=32,000; Mw=55,600; PDI=1.73.

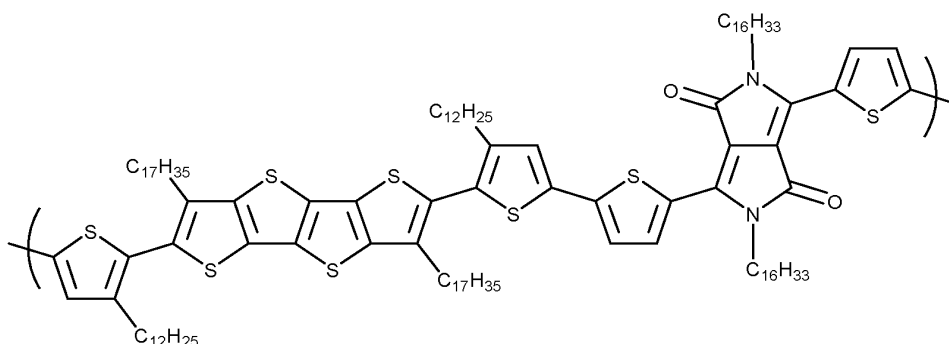
[0202] 새로운 OSC 공중합체인, PC12(o)TTDC16DPPTC12(o)TDC17FT4의 합성:



[0203] PC12(o)TTDC16DPPTC12(o)TDC17FT4

[0204] 도 5에 나타난 바와 같이, 자기 교반 막대가 장착된 35 mL의 마이크로파 반응 용기에 2,6-비스(4-도데실-5-트리메틸스타닐티오펜-2-일)-3,7-디헵타데실티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜 (DSnC12(o)TDC17FT4) (400mg, 0.257 mmol), 3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)-2,5-디헵사데실피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온 (DBrTDC16DPP) (223 mg, 0.257 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) (4.7 mg, 0.0051 mmol) 및 o-톨일 포스핀 (6.3 mg, 0.021 mmol)을 첨가된다. 반응 용기 및 캡은 질소 글로브박스에 도입되고, 여기서 톨루엔(10 mL)을 첨가하고 캡을 용기에 부착시킨다. 그 다음 용기를 글로브박스에서 꺼내고, 반응물을 160℃에서 2시간 동안 마이크로파로 가열한다. 혼합물을 마이크로파 반응기로부터 방출하기 전에 50℃로 냉각시킨 후, 그 다음 메탄올 및 아세틸아세톤 (100 mL + 100 mL)의 교반 혼합물에 붓는다. 염산 (1 mL, 35 % aq)을 첨가하고, 혼합물을 16시간 동안 교반하였다. 혼합물을 여과하고 중합체를 유리 프릿 Soxhlet 딴플을 갖는 유리에 배치한다. 중합체를 Soxhlet 장치에서 아세톤(250 mL)으로 24시간 동안 추출하였다. 중합체는 헥산에 용해되므로 헥산 추출이 수행되지 않는다. 중합체를 클로로포름으로 추출하고, 클로로포름 용액을 신속하게 교반하면서 메탄올 (400 mL)에 붓고, 20분 동안 온화하게 교반하였다. 그 다음, 중합체를 혼합물로부터 여과하고 진공하에 건조시켜 생성물, 폴리[(2,6-비스(4-도데실티오펜-2-일)-3,7-디헵타데실티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜-5,5'-디일)(3,6-비스(티오펜-2-일)-2,5-디헵사데실피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온-5,5'-디일)] (PC12(o)TTDC16DPPTC12(o)TDC17FT4) (0.407 g, 80%)을 자주색 고체로서 수득하였다.

[0205] 새로운 OSC 공중합체인, PC12(i)TTDC16DPPTC12(i)TDC17FT4의 합성:

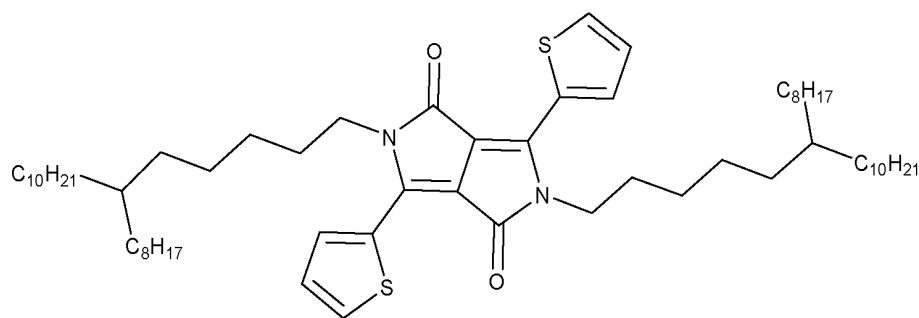


[0206] PC12(i)TTDC16DPPTC12(i)TDC17FT4

[0207] 도 6에 나타난 바와 같이, 자기 교반 막대가 구비된 35 mL의 마이크로파 반응 용기에, 2,6-비스(3-도데실-5-트리메틸스타닐티오펜-2-일)-3,7-디헵타데실티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜 (DSnC12(i)TDC17FT4) (1000mg, 0.643mmol), DBrTDC16DPP (655 mg, 0.643 mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) (11.9 mg, 0.013 mmol), 및 o-톨일포스핀 (15.8 mg, 0.052 mmol)을 첨가하였다. 반응 용기 및 캡은 질소 글로브박스에 도입되고, 톨루엔(20 mL)을 첨가하고 캡을 용기에 부착시킨다. 그 다음 용기를 글로브박스에서

꺼내고, 반응물을 160℃에서 2시간 동안 마이크로파로 가열한다. 혼합물을 마이크로파 반응기로부터 방출하기 전에 50℃로 냉각시킨 후, 그 다음 메탄올 및 아세틸아세톤 (100 mL + 100 mL)의 교반 혼합물에 붓는다. 염산 (1 mL, 35 % aq)을 첨가하고, 혼합물을 16시간 동안 교반하였다. 혼합물을 여과하고 중합체를 유리 프리트 Soxhlet 덩이를 갖는 유리에 배치한다. 중합체를 Soxhlet 장치에서 아세톤(250 mL)으로 24시간 동안 추출하였다. 중합체는 헥산에 매우 잘 녹기 때문에 헥산 추출은 수행하지 않는다. 중합체를 클로로포름으로 추출하고, 클로로포름 용액을 신속하게 교반하면서 메탄올 (400 mL)에 붓고, 20분 동안 온화하게 교반하였다. 그 다음, 중합체를 혼합물로부터 여과하고 진공하에 건조시켜 생성물인, 폴리 [(2,6-비스(3-도데실티오펜-2-일)-3,7-디헥타데실티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜-5,5'-디일)(3,6-비스(티오펜-2-일)-2,5-디헥사데실피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온-5,5'-디일)] (PTDC16DPPTC12(i) TDC17FT4) (0.879 g, 69%)를 청색 고체로 수득하였다.

[0208] 단량체인, DBrTDC6BC8C10DPP의 합성:



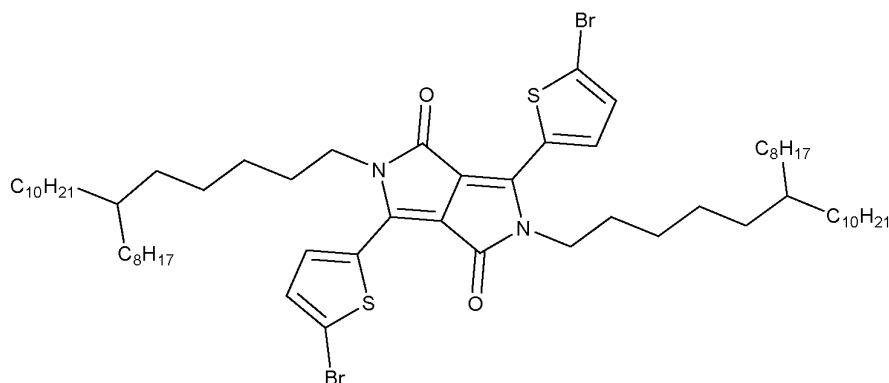
DTDC6BC8C10DPP

[0209]

[0210]

(1) DC6BC8C10DPP의 합성: 도 7에 나타낸 바와 같이, 3-구 둥근-바닥 플라스크에서, 100 mL의 무수 N,N-디메틸포름아미드 (DMF) 중에 DTDPP (2.50 g, 8.3 mmol) 및 무수 K₂CO₃ (4.49 g, 32.5 mmol)의 용액을 격렬하게 교반하고, N₂하에 30분 동안 120℃로 가열하였다. 그 다음, 6-옥틸-1-헥사데실 브로마이드 (8.69 g, 20.8 mmol)를 적가하였다. 반응 혼합물을 추가로 교반하고, 120℃ (오일 욕조 온도)에서 24시간 동안 가열하였다. 그 다음, 이 반응 용액을 냉각시키고, 얼음물에 붓고, 최종 현탁액을 실온에서 1시간 동안 교반하였다. 클로로포름 (400 mL)을 사용하여 생성물을 추출하였다. 그 다음, 200 mL의 헥산을 사용하여 수성 잔류물을 추출한다. 유기층을 조합하고 물로 2회 세척한 다음, 무수 황산마그네슘으로 건조시킨다. 모든 용매를 제거하고, 그 결과로 생긴 암적색을 띤 유성 생성물을 헥산에 재용해시키고, 샷 경로 (shot path) 실리카 크로마토그래피를 용리액으로서 1:1 헥산/메틸렌 클로라이드를 사용하여 수행하였다. 용매 헥산/메틸렌 클로라이드를 제거하여 진한 적색 왁스성 고체를 수득하고, 약 80 mL의 아세톤에 완만하게 가열하여 용해시켰다. 그런 다음 용액을 냉각시키고 -18℃에서 3시간 동안 보관하여 어두운 적색 고체가 바닥에 형성된다. 용매 아세톤은 가만히 따라서 제거하고, 잔류 순수 어두운 붉은 고체 생성물인, 3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)-2,5-비스(6-옥틸헥사데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온 (DTDC6BC8C10DPP)는, 진공하에 밤새 건조시켰다 (6.18g, 76 %). ¹H NMR(300 MHz, CDCl₃, ppm) δ=8.94(d, 2H), 7.66(d, 2H), 7.28(t, 2H), 4.07(t, 4H), 1.76(p, 4H), 1.49-1.21(m, 78H), 0.88(t, 12H).

[0211] (2) 단량체 DBrTDC6BC8C10DPP의 합성:



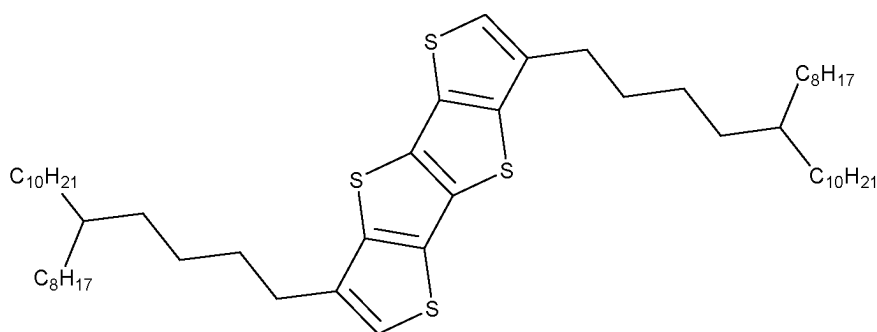
DBrTDC6BC8C10DPP

[0212]

[0213] N₂ 보호하에 250 mL 3-구 둥근-바닥 플라스크에서, 0℃에서 80 mL의 클로로포름 내에 DTDC6BC8C10DPP (3.89g, 4.0mmol)의 교반된 용액에 1.50 g의 NBS(8.4 mmol)를 일회로 첨가하였다. 그 다음, 반응 혼합물을 서서히 RT로 가온하고, RT에서 밤새 교반하였다. 반응 혼합물을 물(100 mL)에 붓고 더 많은 클로로포름 (300 mL)을 사용하여 바람직한 생성물을 추출하였다. 클로로포름 추출액을 염수 (2 × 100 mL)로 세척하였다. 클로로포름 용액을 무수 황산 마그네슘 상에서 건조시킨다. 황산 마그네슘을 제거하기 위해 여과한 후, 용매 클로로포름을 감압하에 제거하여 진한 붉은색 고체를 수득하고, 이를 50℃에서 진공하에 건조시켰다. 그 다음, 이 고체는 아세톤(200 mL)으로부터 재결정화된다. 어두운 붉은색 고체 생성물인, DBrTDC6BC8C10DPP(3,6-비스(5-브로모티오펜-2-일)-2,5-비스(6-옥틸헥사데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온)을 여과에 의해 수집하고, 진공하에서 밤새 건조시킨다 (4.21g, 93%). ¹H NMR(300 MHz, CDCl₂CDCl₂, ppm) δ=8.55(d, 2H), 7.20(d, 2H), 3.88(t, 4H), 1.67(p, 4H), 1.38-1.07(m, 78H), 0.80(t, 6H).

[0214] 단량체인, 비스-트리메틸스타닐-DC5BC8C10FT4의 합성:

[0215] (1) DC5BC8C10FT4의 합성:



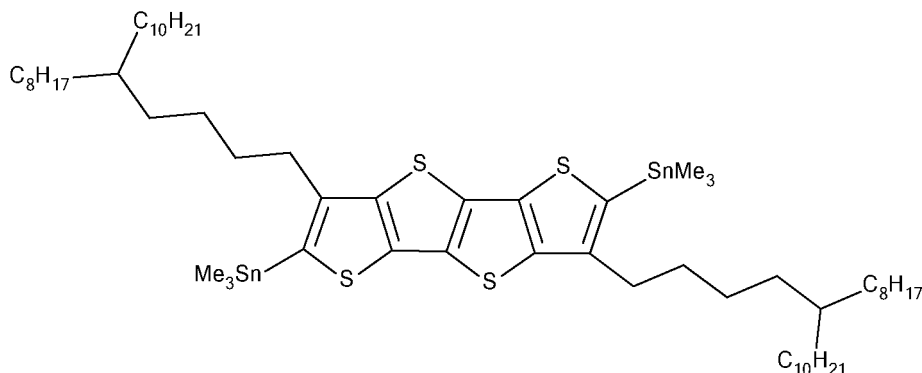
DC5BC8C10FT4

[0216]

[0217] 도 8에 나타난 바와 같이, 디카르복실산-DC5BC8C10FT4 (6.89g, 6.99mmol), Cu₂O (200mg, 1.40mmol), 글리신 (157mg, 2.10mmol) 및 테트라에틸렌글리콜 디메틸에테르 60mL를 250mL의 콘텐서를 장착한 플라스크에 넣었다. 질소 보호하에서, 이 교반된 용액을 250℃에서 4시간 동안 가열하였다. 고온 반응 혼합물을 고온 프리트를 통해 신속하게 여과하여 산화구리 및 다른 고형 잔류물을 제거한다. 250 mL의 메탄올을 첨가한 후, 여액 (filtrate)을 냉동실에서 냉각시켜 회색 침전물을 수득하였다. 고체가 실온에서 빠르게 액체가 되기 때문에 상층액은 가만히 따라 제거된다. 이 고체를 헥산 60mL에 재-용해시키고, 2M HCl_(aq) 용액 (2 × 150mL)으로 세척한 다음, 물 (2 × 190mL)로 세척한다. 이 헥산 용액을 그 다음 무수 황산 마그네슘으로 건조시킨다. 여과 후, 용매 헥산을 제거하여 유성 생성물을 수득한다. 용리액으로서 헥산을 사용하여 실리카 컬럼 크로마토그래피를 수행하였다. 감압 하에서, 용매 헥산을 제거하여 담황색 오일성 생성물을 수득하고, 진공하에 밤새 건조시켜 순수 3,7-비스(5-옥틸펜타데실)티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜 (DC5BC8C10FT4) (5.55 g, 88%)을 수득하

였다. ^1H NMR(300 MHz, CD_2Cl_2 , ppm) δ =7.03(s, 2H), 2.79(t, 4H), 1.79(p, 4H), 1.49-1.16(m, 74H), 0.98-0.82(m, 12H).

[0218] (2) 단량체 DS₅BC8C10FT4의 합성:



bis-trimethylstannyl-DC5BC8C10FT4

[0219]

[0220]

100 mL 3구 플라스크에서 25 mL의 무수 THF 내에 DC5BC8C10FT4 (1.02 g, 1.14 mmol)의 용액에 0°C에서, n-BuLi (헥산 중에 2.0 M) (1.99 mL, 3.98 mmol)을 시린지를 사용하여 액적으로 첨가하였다. 최종 용액을 RT에서 수 시간 동안 교반하였다. Me_3SnCl 용액 (THF 중 1.0 M) (4.55 mL, 4.55 mmol)을 액적으로 첨가하였다. 반응 용액을 밤새 교반하였다. 이 반응 용액은 얼음물을 첨가시켜 킨칭된다. 이 용액 중 대부분의 THF를 감압 하에 제거한 후, 물 150 mL 및 헥산 40 mL를 첨가한다. 격렬하게 셰이킹 한 후, 헥산 층을 수집하였다. 이 헥산 층은 그 다음 물로 씻은 다음, 무수 황산나트륨으로 건조시킨다. 그 다음, 용매 헥산을 제거하여 연황색 오일성 생성물을 수득하고, 이를 진공 하에 3시간 동안 건조시켰다. 이 오일성 생성물을 고온 아세톤에 용해시키고 냉동실에서 -18°C로 냉각시킨 다음 아세톤을 가만히 따라내었다. 그 결과 생긴 오일성 생성물인, 2,6-비스-트리메틸스타닐-3,7-비스(5-옥틸펜타데실)티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜(비스-트리메틸스타닐-DC5BC8C10FT4)을 진공하에 밤새 건조시켰다 (1.27g, 순도 ~98%에서 91%). ^1H NMR(300 MHz, CD_2Cl_2 , ppm) δ =2.75(t, 4H), 1.71(p, 4H), 1.49-1.12(m, 74H), 0.94-0.78(m, 12H), 0.44(s, 18H).

[0221]

설계된 OSC 공중 합체 PTDC6BC8C10DPPTDC5B8C10FT4의 합성

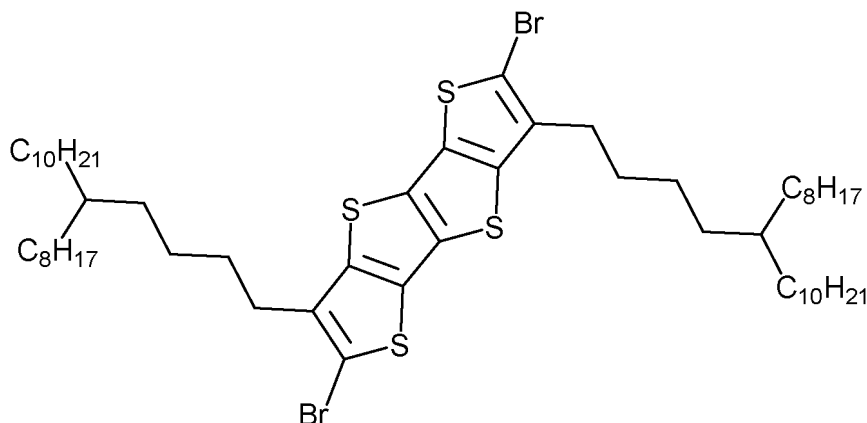
[0222]

도 9에 나타난 바와 같이, 자기 교반 바를 장착한 3-구 플라스크에, 비스-트리메틸스타닐-DC5BC8C10FT4 (710mg, 0.74mmol), 비스-브로모티에닐-DC6BC8C10DPP (820mg, 0.74mmol), 트리스(디벤질리텐아세톤)디팔라듐(0) (13.6 mg, 0.0148 mmol) 및 o-톨릴 포스핀 (18.0 mg, 0.059 mmol)을 첨가하였다. 플라스크는 질소 글로브박스에 도입되고, 여기서 클로로벤젠(10 mL)을 넣고 밧 셉터 (septa)를 플라스크에 덮는다. 그런 다음 플라스크를 글로브박스에서 꺼낸다. 질소 보호하에, 반응 용액을 120°C에서 2시간 동안 가열하였다. 그 다음, 반응 용액을 RT으로 냉각시킨 후, 메탄올 및 아세틸아세톤 (100 mL + 20 mL)의 교반 혼합물에 붓는다. 염산 (1 mL, 35% aq)을 첨가하고, 혼합물을 16시간 동안 교반하였다. 혼합물을 여과하고 중합체를 Soxhlet 덤플에 놓는다. 중합체를 Soxhlet 장치에서 아세톤(250 mL)으로 24시간 동안 추출하였다. 중합체는 헥산에 매우 잘 녹기 때문에 헥산 추출을 수행하지 않는다. 중합체를 클로로포름으로 추출하고, 클로로포름 용액을 신속하게 교반하면서 메탄올(400 mL)에 붓고, 20분 동안 온화하게 교반하였다. 그 다음, 중합체를 혼합물로부터 여과하고 진공하에 건조시켜 생성물인, 폴리[(3,7-비스(5-옥틸펜타데실)티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜-2,6-다이일)(3,6-비스(티오펜-2-일)-2,5-비스(6-옥틸헥사데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온-5,5'-다이일)] (PTDC6BC8C10DPPTDC5B8C10FT4) (1.17g, 85%)을 청녹색 고체로서 수득하였다.

[0223]

단량체 비스-트리메틸스타닐-DC5BC8C10FT4의 합성

[0224] (1) DBrDC5BC8C10FT4의 합성:

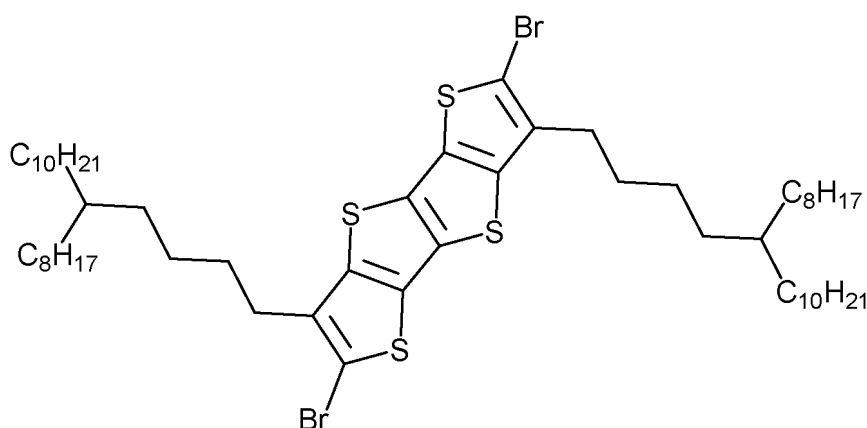


DBrDC5BC8C10FT4

[0225]

[0226] 도 10에 나타난 반응식을 참조하면, 콘덴서가 장착되고 및 0℃에서 알루미늄 호일로 보호된 250 mL의 플라스크에, DC5BC8C10FT4 (1.00 g, 1.11 mmol) 및 50 mL의 CHCl₃ (무수)를 첨가한다. 질소 보호하에, DMF(무수) 20 mL 중에 NBS (0.46 g, 2.56 mmol)의 용액을 플라스크에 액적으로 첨가한다. 그 결과로 생긴 용액을 0℃에서 교반하고 밤새 실온으로 가온시켰다. 혼합물을 실온에서 2일 동안 더 교반하였다. 알루미늄 포일을 제거하면, 투명한 용액이 형성됨을 알 수 있다. 이 반응액을 물에 첨가하여 퀀칭시키고, 뒤이어 HCl 수용액을 플라스크에 넣고 hexan 300mL를 넣는다. 격렬한 교반 후, 유기층을 수집하였다. 그 다음, 수집된 유기 부분을 물로 세척하고, 무수 황산나트륨 상에서 건조시킨다. 용매를 제거하여 오일상 생성물을 수득한다. 실리카 컬럼 크로마토그래피는 용리액으로서 hexan을 사용하여 수행된다. 감압 하에서, 용매 hexan을 제거하여 오일상 생성물을 수득하고, 이를 진공하에 밤새 건조시켜 2,6-디브로모-3,7-비스(5-옥틸펜타데실)티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜(DBrDC5BC8C10FT4) (1.16g, 98%)을 수득하였다. ¹H NMR(300 MHz, CD₂Cl₂, ppm) δ=2.76(t, 4H), 1.71(p, 4H), 1.43-1.12(m, 74H), 0.92-0.81(m, 12H).

[0227] (2) DTDC5BC8C10FT4의 합성:



DBrDC5BC8C10FT4

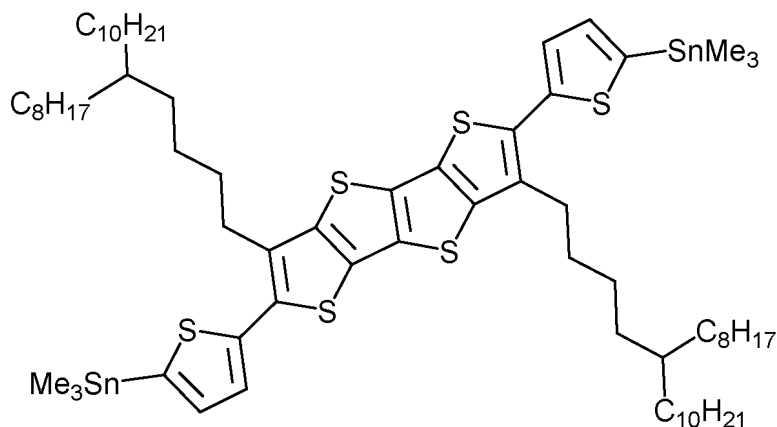
[0228]

[0229] 교반 막대가 장착된 35mL 마이크로파 반응 시험관에서 DBrDC5BC8C10FT4 (1.00g, 0.95 mmol)에, (트리부틸스타닐)티오펜 0.813g (2.18 mmol) 및 (Pd(PPh₃)₄) 0.126g (0.109 mmol)은 첨가된다. 시험관은 질소로 여러 번 펌프로 채운다. 밀봉된 시험관을 질소 글로브박스에 놓는다. 글로브박스에서, 10 mL의 무수 톨루엔을 시험관에 첨가하였다. 시험관을 다시 밀봉하고, 글로브박스에서 제거하여, 마이크로파 반응기에 배치한다. 시험관을 2시간 동안 120℃로 가열한다. 그 다음, 최종 반응 혼합물을 용리액으로서 hexan을 사용하는 실리카 컬럼 크로마토그래피로 정제하였다. 감압 하에서, 용매 hexan을 제거하여 황색을 띤 고체를 수득하고, 뒤이어 20분 동안 교반하면서 70℃에서 30 mL의 에탄올에서 가열한다. 실온으로 냉각시킨 후, 에탄올을 가만히 따라 제거하고, 황색 고체 생

성물을 수득하였다. 그런 다음 이 생성물을 에틸 아세테이트에 녹이고, 실온으로 식힌 후 재결정하고 냉장고에서 4℃로 더욱 냉각시킨다. 그 결과로 생긴 밝은 황색 고체 생성물을 수집하고, 진공 하에 건조시켜 2,6-디티에닐-3,7-비스(5-옥틸펜타데실)티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜 (DTDC5BC8C10FT4) (0.84 g, 83 % 수율)을 수득한다. ¹H NMR(300 MHz, CD₂Cl₂, ppm) δ=7.38(dd, 2H), 7.22(dd, 2H), 7.11(dd, 2H), 2.93(t, 4H), 1.76(p, 4H), 1.52-1.00(m, 74H), 0.93-0.76(m, 12H).

[0230]

(3) 비스-트리메틸스타닐-DC5BC8C10FT4의 합성:



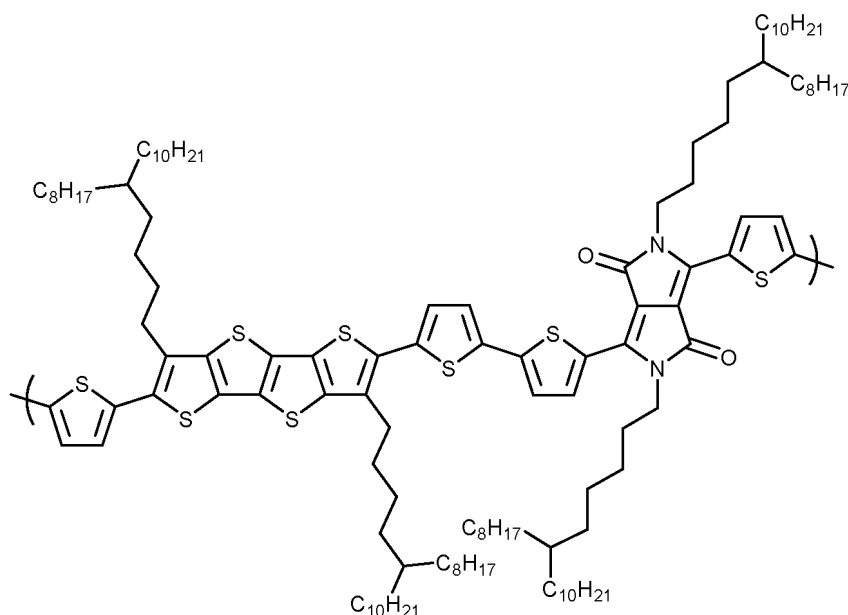
bis-trimethylstannyl-DC5BC8C10FT4

[0231]

[0232]

질소 보호하에 -78℃에서 100 mL 3구 플라스크에 22 mL의 무수 THF 중에 2,6-디티에닐-3,7-비스(5-옥틸펜타데실)티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜 (DTDC5BC8C10FT4) (0.94 g, 0.89 mmol)의 용액에, 헥산 (1.55 mL, 3.10 mmol) 내에 n-BuLi (2.0 M)은 시린지로 액적으로 첨가된다. 그 결과로 생긴 용액을 약 -78℃에서 4시간 동안 교반하였다. 반응 온도를 -12 ℃로 가온하고 Me₃SnCl 용액 (THF 중에 1.0 M) (3.54 mL, 3.54 mmol)을 그 다음 액적으로 첨가한다. 반응 용액을 실온으로 가온하고 밤새 교반하였다. 이 반응 용액은 얼음물을 넣어 쿨링시킨다. 대부분의 THF를 감압하에 제거한 후, 150 mL의 물 및 40 mL의 헥산을 첨가하였다. 격렬하게 웨이킹 한 후, 헥산 층을 수집하고, 물로 세척한 다음, 무수 황산나트륨 상에서 건조시킨다. 이 오일성 생성물에, 에탄올 30 mL를 첨가하고, 고온 에탄올 (71 ℃)로 세척한다. 격렬하게 웨이킹 한 후, 헥산 층을 수집하고, 용매 에탄올로 세척한 후, 그 다음 여전히 고온에서 가만히 따라버리고, 및 그 결과로 생긴 오일성 생성물을 진공하에 건조시켜 2,6-비스-트리메틸스타닐-3,7-비스(5-옥틸펜타데실)티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜 (비스-트리메틸스타닐-DC5BC8C10FT4) (1.10g, 89% 수율)을 수득하였다. ¹H NMR(300 MHz, CD₂Cl₂, ppm) δ=2.97(t, 4H), 1.81(p, 4H), 1.58-1.03(m, 74H), 0.97-0.82(m, 12H), 0.45(s, 18H).

[0233] 설계된 OSC 공중합체인, P2TDC6BC8C10DPP2TDC5BC8C10FT4의 합성



P2TDC6BC8C10DPP2TDC5BC8C10FT4

[0234]

[0235]

도 11에 나타난 반응식을 참조하면, 100 mL 3구 플라스크에 DSnTDC5BC8C10FT4 (900 mg, 0.65 mmol, MW 1387.2), DBrTDC6BC8C10DPP (734 mg, 0.65 mmol, MW 1131.4) (도 7에 예시된 반응식에 따라 합성됨), 트리스(디벤질리덴아세톤)디팔라듐(0) (11.9 mg, 0.013 mmol) 및 *o*-톨릴 포스핀 (15.8 mg, 0.052 mmol)을 첨가하였다. 플라스크를 질소 글로브박스에 도입하고, 여기서 클로로벤젠(10 mL)을 넣고 셉터를 플라스크에 덮는다. 그런 다음 플라스크를 글로브박스에서 제거한다. 질소 보호하에, 반응 용액을 120℃에서 오일 욕조 내에서 1시간 동안 가열하였다. 그런 다음, 반응 용액을 RT로 냉각시키고, 메탄올 및 아세틸아세톤 (200 mL + 200 mL)의 교반 혼합물에 붓는다. 염산 (2 mL, 35% aq)을 첨가하고, 혼합물을 16시간 동안 교반하였다. 혼합물을 여과하고 중합체를 Soxhlet 뿔에 놓는다. 중합체를 Soxhlet 장치에서 아세톤(250 mL)으로 24시간 동안 추출하였다. 중합체를 클로로포름 (250 mL)으로 추출하고, 클로로포름 용액을 신속하게 교반하면서 메탄올 (400 mL)에 붓고, 20분 동안 온화하게 교반하였다. 그 다음, 중합체를 혼합물로부터 여과하고, 진공하에 건조시켜 생성물인, 폴리[(2,6-비스(티오펜-2-일)-3,7-비스(5-옥틸헨타데실)티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜-5,5'-디일)알트(3,6-비스(티오펜-2-일)-2,5-비스(6-옥틸헨사데실)피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온-5,5'-디일)] (P2TDC6BC8C10DPP2TDC5BC8C10FT4) (1.27 g, 96.9% 수율)을 수득한다. GPC(1,2,4-트리클로로벤젠, 200℃): Mn=20,700; Mw=98,400; PDI=4.75. 이 중합체의 분자량 Mw는 폴리[(3,7-디헨타데실티에노[3,2-b]티에노[2',3':4,5]티에노[2,3-d]티오펜-2,6-디일)(3,6-비스(티오펜-2-일)-2,5-디헨사데실피롤로[3,4-c]피롤-1,4(2H,5H)-디온-5,5'-디일)] (PTDC16DPP2TDC17FT4) (Mn=16,200; Mw=30,000; PDI=1.85)보다 훨씬 더 크다. 더 높은 분자량에도 불구하고, 여기에 개시된 중합체는, 예를 들어, 크실렌, 톨루엔, 테트라하이드로나프탈렌, 시클로옥탄, 등과 같은 다양한 유기 용매에서 높은 용해도를 여전히 나타낼 수 있다. 게다가, 중합체는 실온 또는 비교적 저온 (예를 들어, 약 100℃ 이하)에서 이러한 용매들에서 용해될 수 있다.

[0236]

유기 트랜지스터 성능

[0237]

유기 전계-효과 트랜지스터 (OFETs)는, 질소 글로브박스 (nitrogen glovebox)에서 열적으로 성장된 산화물층 기판으로 고도로 도핑된 실리콘 웨이퍼 상에 P2TDC6BC8C10DPP2TDC5BC8C10FT4 (본 발명) 또는 PTDC16DPP2TDC17FT4 (비교) (p-크실렌 내에 5mg/mL)의 용액을 침착시키고 및 160℃에서 어닐링시켜 제작된다. 평균 전하 캐리어 이동도 (μ_h), 평균 전류 온/오프 비 (I_{ON}/I_{OFF}), 및 평균 임계 전압 (V_{th})을 포함하는, 이들 제작된 장치의 다양한 파라미터는 측정된다. 이들 시험의 결과는 하기 표 1에 제시된다.

표 3

[0238]

OFET 장치 성능

중합체	$\mu_h^{ave} (cm^2 V^{-1} s^{-1})$	I_{ON}/I_{OFF}^{ave}	$V_{th}^{ave} (V)$
P2TDC6BC8C10DPP2TDC5BC8C10FT4 (본 발명)	1.82 ± 0.44	2.1×10^6	-19.7
PTDC16DPPPTDC17FT4 (비교)	0.79 ± 0.21	6.1×10^2	-22.0

[0239]

표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 여기에 개시된 중합체는, 높은 전하 캐리어 이동도를 나타내지만, 또한, 더 높은 전류 온/오프 비 및 낮은 임계 전압을 나타내는데, 이는 일반적으로 이러한 중합체를 혼입한 트랜지스터가 더 높은 전도성을 가질 수 있음을 나타낸다. 더군다나, 이러한 증가된 캐리어 이동도는, 알려진 OSC 중합체의 캐리어 이동도를 개선하기 위해 이미 사용되고, 종종 필수적인, 더 높은 어닐링 온도 (예를 들어, 190℃ 이상)와 비교하여, 상대적으로 더 낮은 온도 (예를 들어, 160℃ 정도로 낮음)에서 어닐링하면서 달성된다.

[0240]

부가적으로, 여기에 개시된 중합체가 (긴 측쇄로 인한) 상대적으로 높은 분자량 및/또는 분자 부피를 가질 수 있지만, 이러한 중합체는 여전히 감소된 $\pi-\pi$ 스택킹 거리 (stacking distance)의 예상치 못한 장점을 나타낼 수 있다, 예를 들어, 이들 중합체는 개선된 패킹 능력 (packing ability)을 가질 수 있다. 증착된 본 발명 및 비교 유기 필름의 라멜라 간격 (lamellar spacing) 및 평면 내 스택킹 거리는 하기 표 4에 나타낸다.

표 4

[0241]

분자 간격

중합체	라멜라 간격 (Å)	평면 내 스택킹 거리 (Å)
P2TDC6BC8C10DPP2TDC5BC8C10FT4 (본 발명)	29.6	3.69
PTDC16DPPPTDC17FT4 (비교)	26.0	3.71

[0242]

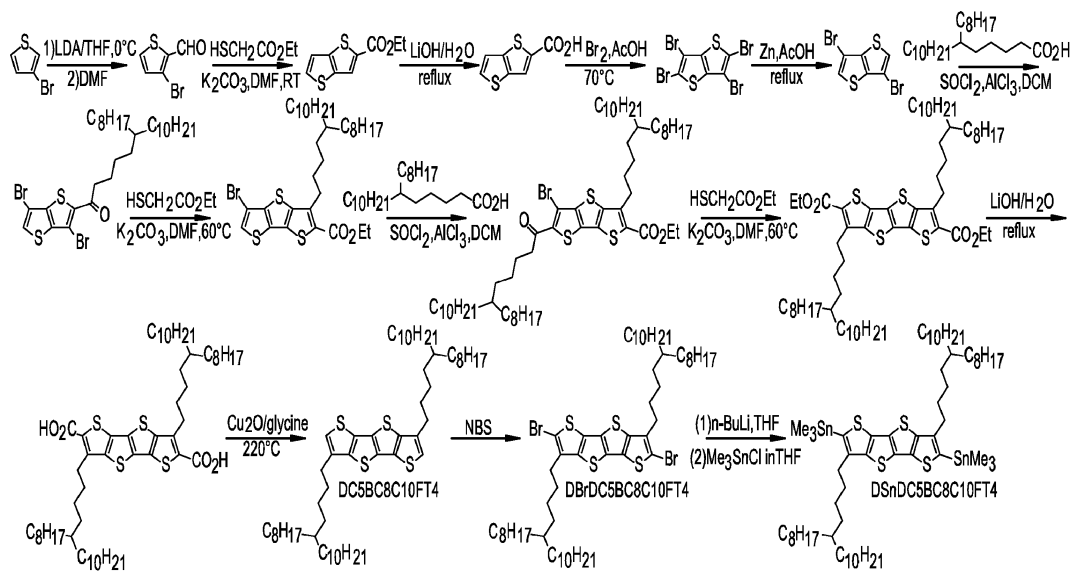
표 4에서 알 수 있는 바와 같이, 여기에 개시된 중합체의 전체 분자 부피가 (더 큰 라멜라 간격에 의해 입증된 바와 같은) 네 개의 분지형 알킬 사슬의 존재로 인해 더 크지만, 이들 사슬에서 분지화 (branching)는 주 중합체 백본으로부터 충분히 떨어져 (예를 들어, 적어도 3개의 탄소가 떨어져서), 이들 사슬에 기인한 중합체 상에 입체 효과 (steric effect)는 없거나 또는 거의 없다. 2개의 주요 단위 (FT4 및 DPP) 사이에 여분의 티오펜에 의해 부여된 감소된 입체 효과 때문에, 중합체는 개선된 평탄성 및/또는 감소된 비틀림으로부터 이익을 얻을 수 있어, 중합체는 (감소된 평면-내 스택킹 거리에 의한 입증된 바와 같이) 좀 더 효과적으로 스택될 수 있다. 따라서, 여기에 개시된 중합체는 개선된 용해도의 관점에서 분지형 측쇄로부터 이익을 얻는 한편, 더 높은 전하 캐리어 이동도를 결과할 수 있는, 우수한 패킹 능력을 또한 나타낸다.

[0243]

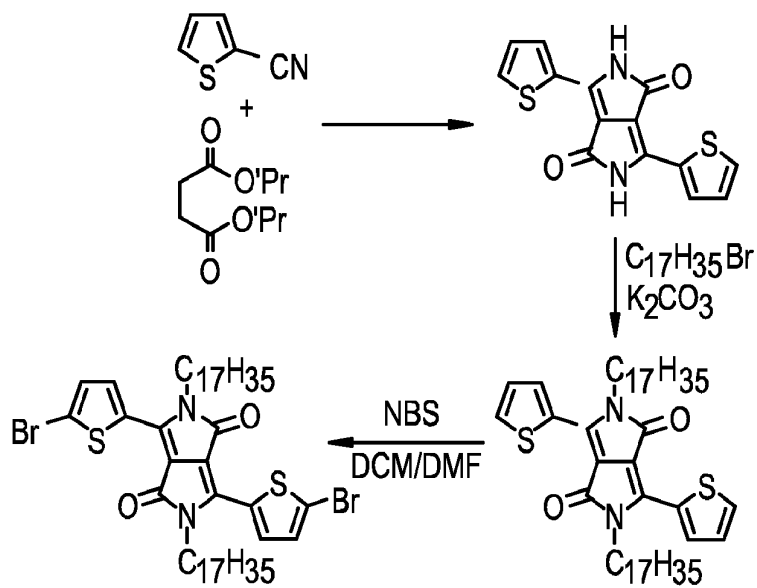
본 기술 분야의 당업자에게 본 발명의 사상 및 범주를 벗어나지 않고 다양한 변경 및 변화가 본 상세한 설명에 대해 이루어질 수 있음은 명백할 것이다. 따라서, 본 상세한 설명은 첨부된 청구 범위 및 이의 균등물의 범위 내에 있는 경우 여기에서의 구체 예들의 변형 및 변화를 포함하는 것으로 의도된다.

도면

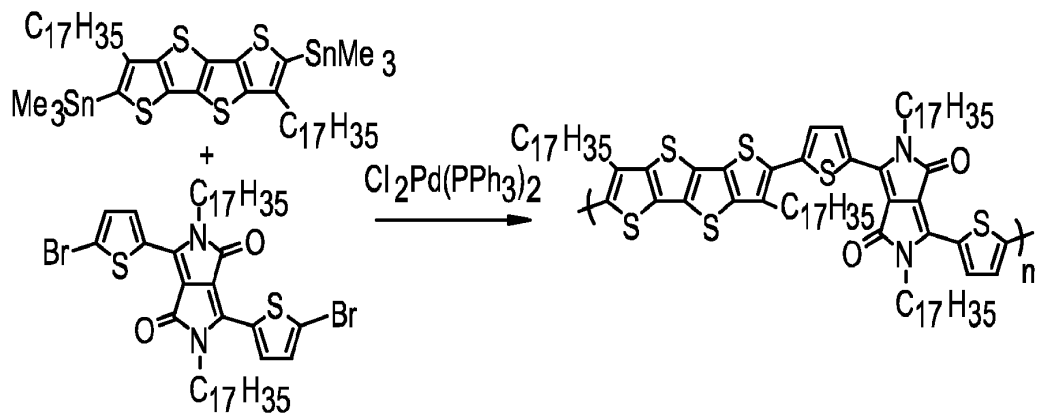
도면1



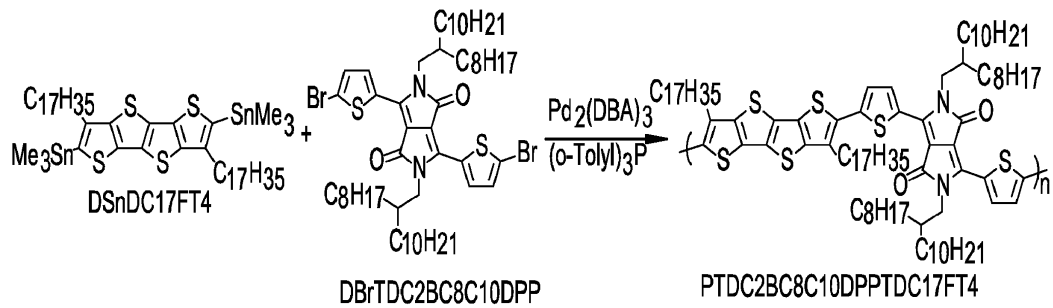
도면2



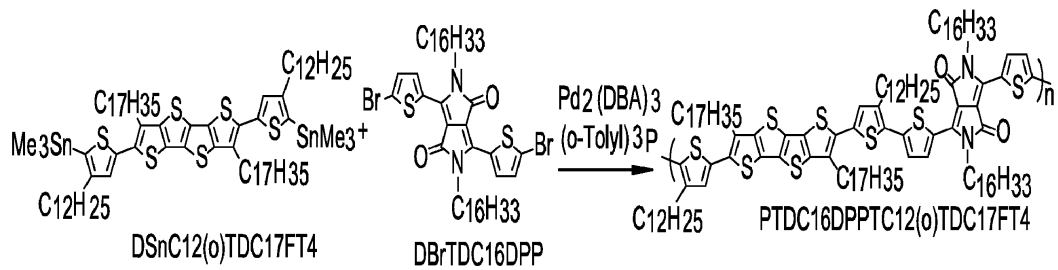
도면3



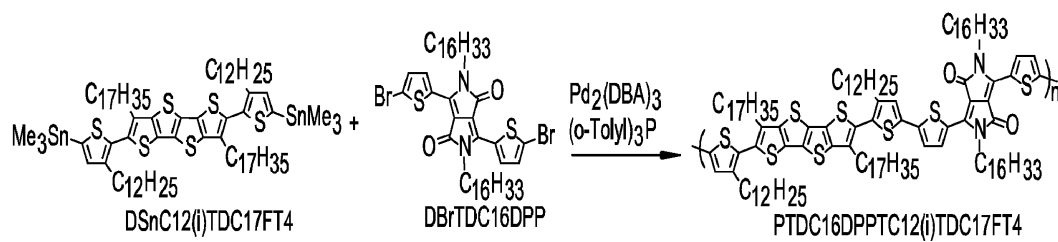
도면4



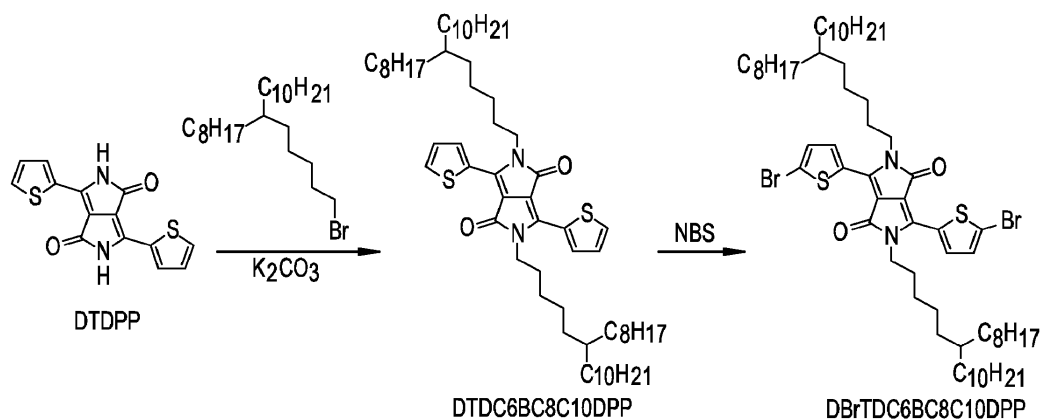
도면5



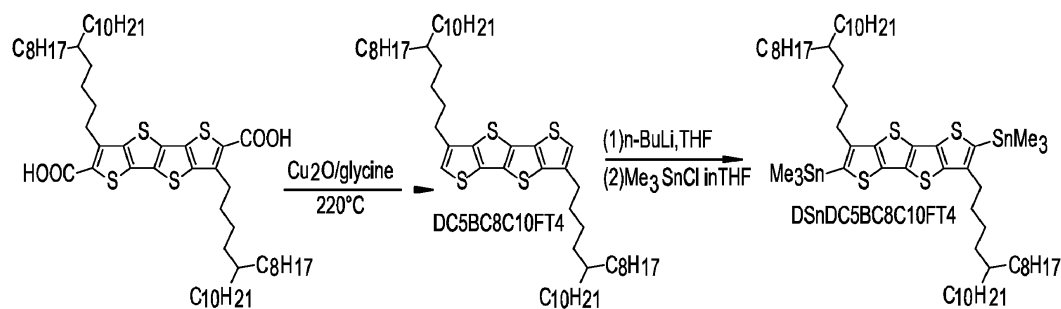
도면6



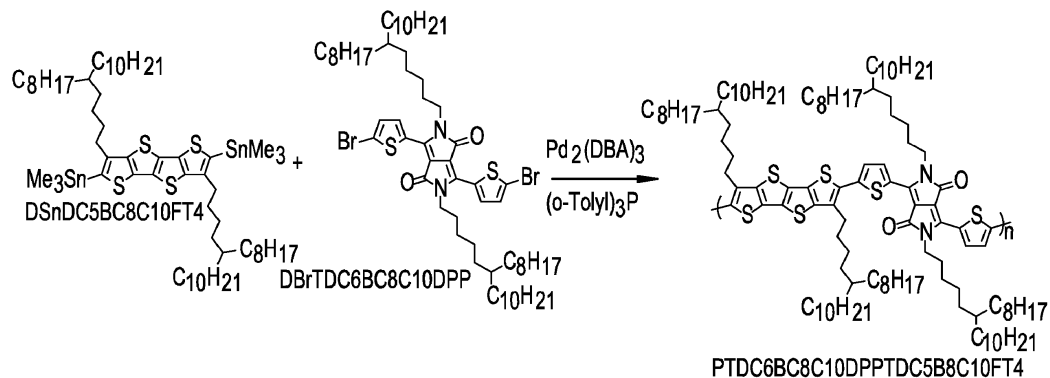
도면7



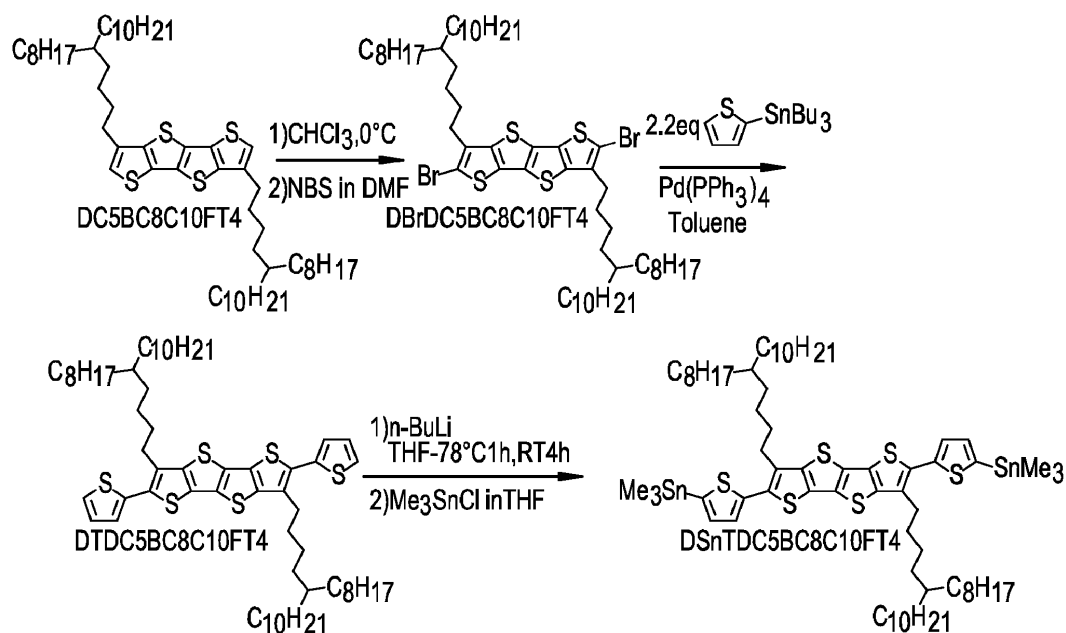
도면8



도면9



도면10



도면11

