



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0032889
(43) 공개일자 2010년03월26일

(51) Int. Cl.

C08G 75/06 (2006.01) C08G 61/12 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7000453

(22) 출원일자 2008년06월26일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년01월08일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/005182

(87) 국제공개번호 WO 2009/007012

국제공개일자 2009년01월15일

(30) 우선권주장

10 2007 031 992.6 2007년07월09일 독일(DE)

10 2007 033 343.0 2007년07월16일 독일(DE)

(71) 출원인

바이엘 테크놀로지 서비시즈 게엠베하

독일 51368 레버쿠젠

(72) 발명자

헨닝거 브외른

독일 50677 쾰른 폰텔슈트라쎄 29-31

라우서 프랑크

독일 50968 쾰른 오베를렌더 우퍼 158

물레츠코 레슬라브

독일 41542 도르마겐 쿨텐베크 1

(74) 대리인

이은선, 최규팔

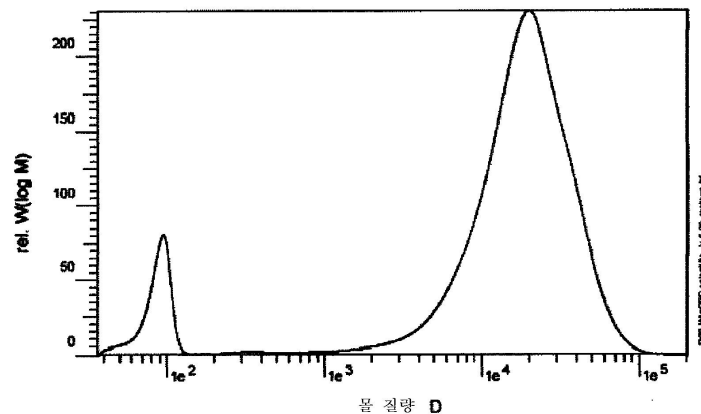
전체 청구항 수 : 총 17 항

(54) '단일 포트' 합성 경로에 의한 올리고/폴리티오펜 합성 방법

(57) 요약

본 발명은 금속 촉매작용하에 두개의 이탈기를 가지는 티오펜 모노머로부터 티오펜을 제조하기 위한 "단일 포트 합성"에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

유기금속 티오펜 화합물 및 적어도 하나의 측매로 중합이 진행되며, 적어도 하나의 티오펜 유도체 및 적어도 하나의 측매를 포함하는 혼합물을 적어도 하나의 금속 및/또는 적어도 하나의 유기금속 화합물과 혼합하는 것을 특징으로 하는, 이탈기가 적어도 두개인 적어도 하나의 티오펜 유도체의 중합방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 적어도 하나의 티오펜 유도체가 할로겐, 설페이트, 설포네이트 및 디아조 그룹중에서 선택된 적어도 하나의 이탈기를 가짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 적어도 하나의 티오펜 유도체의 이탈기가 동일함을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제 1 항 내지 3 항중 어느 한항에 있어서, 유기금속 티오펜 화합물이 아연, 마그네슘, 주석 및 붕소 그룹중에서 선택된 적어도 하나의 금속을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 3 항중 어느 한항에 있어서, 적어도 하나의 티오펜 유도체 및 적어도 하나의 측매를 포함하는 혼합물을 아연, 마그네슘, 주석 및 붕소 그룹중에서 선택된 적어도 하나의 금속과 혼합시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

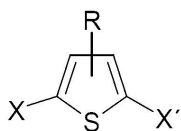
제 5 항에 있어서, 적어도 하나의 금속이 적어도 하나의 유기할라이드 존재하의 마그네슘임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 6 항중 어느 한항에 있어서, 적어도 하나의 측매가 니켈 및/또는 팔라듐을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 7 항중 어느 한항에 있어서, 적어도 하나의 티오펜 유도체가 적어도 하나의 하기 식의 화합물을 포함함을 특징으로 하는 방법:



상기 식에서,

R은 수소, 하이드록실, 할로겐, 슈도할로겐, 포르밀, 카복실 및/또는 카보닐 유도체, 알킬, 장쇄 알킬, 알콕시, 장쇄 알콕시, 사이클로알킬, 할로알킬, 아릴, 아릴렌, 할로아릴, 헤테로아릴, 헤테로아릴렌, 헤테로사이클로알킬렌, 헤테로사이클로알킬, 할로헤테로아릴, 알케닐, 할로알케닐, 알키닐, 할로알키닐, 케토, 케토아릴, 할로케토아릴, 케토헤테로아릴, 케토알킬, 할로케토알킬, 케토알케닐, 할로케토알케닐, 포스포알킬, 포스포네이트, 포스페이트, 포스핀, 포스핀 옥사이드, 포스포릴, 포스포아릴, 설포닐, 설포알킬, 설포아레닐, 설포네이트, 설페이트, 설펜, 아민, 폴리에테르, 실릴알킬, 실릴알킬옥시를 포함하는 그룹중에서 선택되고, 적절한 래디칼의 경우, 하나 이상의 비인접 CH_2 그룹은 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}-$, $-\text{SiRR}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{OCO-O}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-$

CO-, -CO-S-, -CY¹=CY² 또는 -C≡C-에 의해 독립적으로 대체될 수 있으며, 산소 및/또는 황 원자는 서로 직접 결합하지 않고(말단 CH₃ 그룹은 CH₂-H의 의미에서 CH₂ 그룹으로 해석됨),

X 및 X'는 각각 독립적으로 이탈기, 바람직하게는 할로젠, 더욱 바람직하게는 Cl, Br 또는 I 및 특히 바람직하게는 Br이다.

청구항 9

제 1 항 내지 8 항중 어느 한항에 있어서, 적어도 하나의 측매가 트리-tert-부틸포스핀, 트리아다만틸포스핀, 1,3-비스(2,4,6-트리페닐페닐)이미다졸리디늄 클로라이드, 1,3-비스(2,6-다이소프로필페닐)이미다졸리디늄 클로라이드 또는 1,3-디아다만틸이미다졸리디늄 클로라이드 또는 이들의 혼합물; 비스(트리페닐포스피노)팔라듐 디클로라이드(Pd(PPh₃)Cl₂), 팔라듐(II) 아세테이트(Pd(OAc)₂), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐(Pd(PPh₃)₄), 테트라키스(트리페닐포스핀)니켈(Ni(PPh₃)₄), 니켈(II) 아세틸아세토네이트 Ni(acac)₂, 디클로로(2,2'-비피리딘)니켈, 디브로모비스(트리페닐포스핀)니켈(Ni(PPh₃)₂Br₂), 비스(디페닐포스피노)프로판니켈 디클로라이드(Ni(dppp)Cl₂) 또는 비스(디페닐포스피노)에탄니켈 디클로라이드 Ni(dppe)Cl₂ 또는 이들의 혼합물 그룹중에서 선택되는 리간드를 가지는 니켈 및 팔라듐 측매 그룹중에서 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함함을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 9 항중 어느 한항에 있어서, 배치식으로 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 9 항중 어느 한항에 있어서, 연속적으로 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 11 항중 어느 한항에 있어서, $\geq +20$ 내지 $\leq +200$ °C에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 12 항중 어느 한항에 있어서, ≥ 1 내지 ≤ 30 바에서 수행됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 13 항중 어느 한항에 따른 방법으로 제조된 폴리/올리고티오펜.

청구항 15

제 14 항에 있어서, 사슬 길이가 $n \geq 2$ 내지 ≤ 20 모노머 단위인 올리고티오펜.

청구항 16

제 14 항 또는 15 항에 있어서, 다분산도값 PDI가 ≥ 1 내지 ≤ 3 인 올리고티오펜.

청구항 17

제 14 항에 있어서, 분자량이 $\geq 1,000$ 내지 $\leq 30,000$ 인 올리고티오펜.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 올리고/폴리티오펜의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 유기 전도성 화합물 및 반전도성 화합물의 발견에 따라, 지난 15년간 분자 전자공학 분야에 급속한 발전이 이루

어졌다. 이 시기에, 반전도성 또는 전기광학적 성질을 갖는 많은 화합물들이 발견되었다. 분자 전자공학은 종래 규소계 반도체 장치를 대신하지 못할 것으로 일반적으로 이해되고 있다. 그 보다, 분자 전자 요소들은 대영역 코팅 적합성, 구조적 유연성, 저온 처리가능성 및 저 비용이 요구되는 새로운 응용 분야에 장을 펼칠 것으로 여겨진다. 반전도성 유기 화합물은 현재 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 유기 발광 다이오드(OLED), 센서 및 광전지 소자 등의 응용 분야용으로 개발되고 있는 중이다. OFET의 간단한 구조화 및 집적 유기 반도체 회로의 통합화에 따라, 실리콘 유닛의 비용과 유연성 부족으로 인해 실리콘 기술을 이용하여 현재까지 실현 불가능하였던 스마트 카드 또는 정가표에 대한 저렴한 솔루션이 가능해졌다. 마찬가지로, OFET를 대형 가요성 매트릭스 디스플레이에 스위칭 소자로서 사용할 수 있을 것이다.

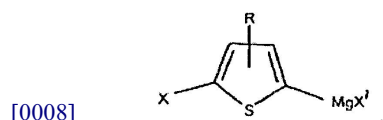
[0003] 모든 화합물은 연속 공액 단위(conjugated unit)를 가지며, 분자량 및 구조에 따라, 공액 폴리머 및 공액 올리고머로 분류된다. 통상적으로, 올리고머는 보통 좁은 분자량 분포 및 약 10,000 g/mol(Da) 이하의 분자량을 갖는 반면, 폴리머는 보통 상대적으로 높은 분자량 및 넓은 분자량 분포를 갖는다는 점에서, 올리고머는 폴리머와 구별된다. 그러나, 예를 들어, (3,3'-'-'-'-디헥실)퀴터티오펜의 경우에서와 같이, 하나의 모노머 단위는 경우에 따라 300 내지 500 g/mol의 분자량을 달성할 가능성이 높기 때문에, 반복 단위 수에 따라 올리고머와 폴리머를 구별하는 것이 더 의미가 있다. 반복 단위 수에 따라 구별하는 경우, 올리고머는 2 내지 약 20개 범위의 반복 단위로 규정된다. 그러나, 올리고머와 폴리머 사이에는 유체 전이가 존재한다. 화합물의 가공 차이를 이용하여 올리고머와 폴리머를 구별하는 경우도 종종 있다. 올리고머는 증발될 수 있는 경우가 빈번하며, 증착 공정으로 기체에 도포될 수 있다. 분자 구조에 상관없이, 더 이상 증발할 수 없어서 일반적으로 다른 공정으로 적용되는 화합물이 종종 폴리머로 불리워진다.

[0004] 고가의 유기 반도체 회로 생산에 중요한 필수 조건은 극고순도의 화합물이다. 반도체에서, 질서 현상은 중요한 역할을 한다. 화합물의 균일한 정렬 및 입자 경계 발달의 방해는 반도체 특성에 현저한 저하를 가져와, 극고순도가 아닌 화합물을 사용하여 형성된 유기 반도체 회로는 보통 사용할 수가 없다. 잔존 불순물은 예를 들면, 전하를 반전도성 화합물에 주입할 수 있어("도핑"), 온/오프(on/off) 비를 감소시키거나 전하 트랩으로서 작용하기 때문에 이동도를 크게 저하시킬 수 있다. 또한, 불순물은 반전도성 화합물과 산소의 반응을 개시할 수 있고, 산화 불순물은 반전도성 화합물을 산화시킬 수 있어, 가능한 보관, 처리 및 작업 시간을 단축시킬 수 있다.

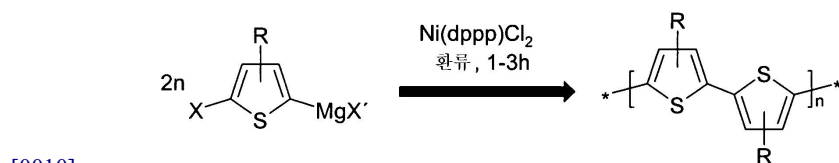
[0005] 가장 중요한 반전도성 폴리머 및 올리고머는 모노머 단위가, 예를 들어 3-헥실티오펜인 폴리/올리고티오펜을 포함한다. 폴리머 또는 올리고머를 형성하는 단일 또는 다수 티오펜 단위의 결합인 경우에는, 중합 메커니즘의 의미에서 기본적으로 단일 커플링 반응과 복합 커플링 반응의 두 공정을 구별하는 것이 필요하다.

[0006] 단일 커플링 반응의 경우에는, 일반적으로 동일하거나 상이한 구조의 두 티오펜 유도체가 단일 단계에서 서로 커플링하여 각 경우에 두 출발물질중 하나의 단위로 구성되는 분자를 형성한다. 제거, 정제 및 다른 작용화 후, 새로운 분자는 모노머로서 작용할 수 있고, 그에 따라 장쇄 분자로의 접근이 용이할 수 있다. 이러한 공정으로 보통 정확히 하나의 올리고머 표적 분자가 유도되므로, 부산물 수준이 낮으면서 몰 질량 분포없이 생성물을 형성하게 된다. 이는 또한 상이한 출발물질을 사용하여 매우 명확한 블록 코폴리머를 빌드업할 가능성을 제공한다. 이때 단점은 단지 정제 단계로 인해 2개 이상의 모노머 단위로 구성되는 분자가 매우 복잡한 방식으로만 제조될 수 있으며, 생성물에 고품질이 요구되는 공정에 대해서만 경제적 투자의 정당성이 주장될 수 있다는 것이다.

[0007] 올리고/폴리티오펜을 합성하는 한가지 방법이 EP 1 026 138호에 개시되었다. 실제 중합시에, 위치선택적으로 제조된 그리냐르(Grignard) 화합물이 모노머로 사용된다 (X=할로젠, R=치환체):



[0009] 중합과 관련하여서는, 촉매작용 사이클 중합이 니켈 촉매(바람직하게는 Ni(dppp)Cl₂)를 사용하여 쿠마다(Kumada) 방법(교차-커플링 메타세시스 반응)으로 개시된다.



- [0011] 폴리머는 일반적으로 속슬렛(Soxhlet) 정제에 의해 필요한 순도로 수득된다.
- [0012] EP 1 026 138호에서의 반응도 마찬가지로 먼저, (가능한 정량적으로) 그리냐드 반응을 실시한 후, 니켈 촉매를 첨가하여 C-C 결합을 형성함으로써 티오펜을 중합시키는 방식으로 수행된다. 금속 마그네슘을 사용하는 경우, US4521589호에서는 디할로젠화 티오펜 유도체와 마그네슘의 반응이 니켈 촉매의 존재하에 가능하다고 언급하였다. 그러나, 선행 기술에 비추어 볼때, 이는 그 자체가 쿠마다 커플링 반응의 커플링제를 구성하는 유기금속 중간체가 발생하지 않는 경우에만 가능할 것이다. 예를 들어, W02006076150호에 기술된 바와 같이, 특허 EP1028136호에서 사용된 알킬마그네슘 할라이드가 커플링제로 적합하다. 따라서, 알킬 할라이드의 존재하에 알킬마그네슘 할라이드 또는 마그네슘과의 반응에서는 광범위 스펙트럼의 부산물이 예상된다.
- [0013] 따라서, 선행 기술의 방법에서는, 촉매량의 알킬 브로마이드와 함께 알킬마그네슘 할라이드 또는 마그네슘을 사용하는 경우, 반응 전구체(예를 들어 쿠마다 반응에서의 그리냐드 시약)는 언제나 제 1 반응에서만 형성되고, 이어서, 제 2 반응에서 촉매 첨가로 실제 중합이 진행되는 것이 일반적이다.
- [0014] 그러나, 이러한 과정은, 연속 반응이 곤란하거나 불가능하기 때문에, 특히 공업 프로세스에서 충분히 사용할 수 없는 경우가 빈번하고, 2 단계 공정은 언제나 촉매가 나중에 첨가됨에 따라 오염이나 부반응이 발생할 가능성이 있는 불이익을 가져온다는 단점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0015] 따라서, 상기 언급된 선행 기술에 비추어, 본 발명의 목적은 상술한 단점들을 적어도 부분적으로 해결하여 규정된 평균 사슬 길이와 좁은 분자량 분포를 갖는 폴리티오펜 또는 올리고티오펜의 제조가 가능한 방법을 제공하는 데 있다.

과제의 해결 수단

- [0016] 이러한 목적은 본 발명의 제 1 항에 따른 방법으로 이루어진다. 이에 따라, 이탈기가 적어도 두개인 적어도 하나의 티오펜 유도체를 중합시키기 위한 방법으로서, 중합이 유기금속 티오펜 화합물 및 적어도 하나의 촉매로 진행되며, 적어도 하나의 티오펜 유도체 및 적어도 하나의 촉매를 포함하는 혼합물을 적어도 하나의 금속 및/또는 적어도 하나의 유기금속 화합물과 혼합하는 것을 특징으로 하는 방법이 제안된다.

발명의 효과

- [0017] 놀랍게도, 티오펜 유도체는 본 발명에 따른 방법을 이용하여 이와 같은 중합으로 제조될 수 있는 것으로 발견되었다. 문제가 되는 부산물은 관찰되지 않는다. 그 결과, 본 발명을 다양하게 응용하는데 있어, 기술적으로 상당히 단순화된 방식에 의해 진정한 단일 포트 합성으로 폴리티오펜을 제조할 수 있는 것이 가능해 졌다.

도면의 간단한 설명

- [0018] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 폴리티오펜의 몰 질량 분포를 나타낸다.
- 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 폴리티오펜의 NMR 스펙트럼을 $\delta = 7.4$ 내지 $\delta = 6.8$ 의 범위에 대해 선택적으로 나타낸 것이다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 폴리티오펜의 NMR 스펙트럼을 $\delta = 3.0$ 내지 $\delta = 2.4$ 의 범위에 대해 선택적으로 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 본 발명과 관련하여, 용어 "티오펜 유도체"는 일-, 이- 또는 다중치환된 티오펜 및 비치환된 티오펜을 의미하는 것으로 이해하면 된다. 알킬-치환된 티오펜 유도체가 바람직하고, 3-알킬-치환된 티오펜 유도체가 특히 바람직하다.
- [0020] 본 발명과 관련하여, 용어 "이탈기"는 특히, 유기금속 티오펜 화합물을 형성하도록 금속 또는 유기금속 화합물을 이용하여 반응할 수 있는 임의의 그룹을 의미하는 것으로 이해하면 된다. 특히 바람직한 이탈기는 할로젠, 설페이트, 설포네이트 및 디아조 그룹이다.

- [0021] 본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 적어도 하나의 티오펜 유도체는 적어도 두개의 상이한 이탈기를 가진다. 이는 본 발명의 많은 용도를 위해 폴리머의 위치선택성을 좀 더 좋게 하는데 유용하다.
- [0022] 본 발명의 바람직한 다른 구체예에 있어서, 적어도 하나의 티오펜 유도체의 이탈기는 동일하다.
- [0023] 본 발명과 관련하여, 용어 "유기금속 티오펜 화합물"은 특히, 티오펜 헤테로사이클상의 탄소 원자중 하나에 적어도 하나의 금속-탄소 결합이 존재하는 화합물을 의미하는 것으로 이해하면 된다.
- [0024] 용어 "유기금속 화합물"은 특히, 유기금속 알킬-금속 화합물의 의미로 이해하면 된다.
- [0025] 적어도 하나의 유기금속 티오펜 화합물내에 바람직한 금속은 주석, 마그네슘, 아연 및 붕소이다. 붕소가 본 발명내 금속으로 고려된다는 점을 강조하고자 한다. 붕소를 포함하여 본 발명에 따른 방법을 진행하는 경우, 이탈기는 바람직하게는 MgBr, MgI, MgCl, Li 및 이들의 혼합물을 포함하는 그룹중에서 선택된다.
- [0026] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 유기금속 화합물은 바람직하게는 유기금속 주석 화합물, 예를 들어 트리부틸틴 클로라이드, 또는 아연 화합물, 예를 들어 활성화 아연(Zn^*), 또는 보란 화합물, 예를 들어 $B(OMe)_3$ 또는 $B(OH)_3$, 또는 마그네슘 화합물, 더욱 바람직하게는 유기금속 마그네슘 화합물, 더욱 더 바람직하게는 식 $R-Mg-X$ 의 그리냐드 화합물(여기에서, R은 알킬, 가장 바람직하게는 C2-알킬이고, X는 할로젠, 더욱 바람직하게는 Cl, Br 또는 I, 및 특히 Br임)이다.
- [0027] 유기금속 마그네슘 화합물이 사용되는 경우, 부가는 바람직하게는 화합물의 용액을 계량 첨가하여 실시되며, 공정의 나중 단계에 용매는 필요치 않다.
- [0028] 기술한 바와 같이, 본 발명에 따른 방법에서는, 적어도 하나의 유기-금속 화합물을 첨가하는 대신, 바람직하게는 아연, 마그네슘, 주석 및 붕소 그룹중에서 선택되는 적어도 하나의 금속을 사용하는 것이 가능하다. 금속 마그네슘이 사용되는 경우, 촉매량의 적어도 하나의 유기할라이드가 반응 혼합물에 첨가된다. 놀랍고도 유리하게는, 선행 기술의 지식으로 예상되는 부산물이 없으며, 폴리머는 고도의 위치선택성 및 좁은 몰 질량 분포로 수득된다.
- [0029] 이와 관련하여 바람직하면서 예를 들 수 있는 것으로, 적어도 하나의 금속은 부스러기 조각(turning), 그레이인, 입자 또는 박편(flake)으로 첨가된 뒤, 예를 들면, 여과에 의해 제거될 수 있거나, 또는 예를 들면, 와이어, 그릿(grid), 메쉬 또는 대등한 재료를 반응 용액에 잠시 침지시키는 것을 포함하나 이에 제한적이지 않은 방식에 의한 견고한 형태로 반응 챔버에 제공될 수 있거나; 관통하여 흐를 수 있으며 내부에 금속이 장착된 카트리지의 형태로 반응 챔버에 제공될 수 있거나; 또는 금속이 부스러기 조각 형태로 존재하고 용매로 불랭킷되는 칼럼내에 고정상으로서 반응 챔버에 제공될 수 있으며, 이 경우 티오펜 유도체(들)는 카트리지 또는 칼럼을 통해 유동함에 따라 전환된다. 칼럼 및 바람직한 장치에 의한 반응물의 연속 처리와 관련한 상세한 설명은 특허 DE 10304006 B3호 또는 문헌 [Reimschuessel, Journal of Organic Chemistry, 1960, 25, 2256-7]에 기술되어 있으며, 여기에서 그리냐드 시약의 제법에 관한 구체예나 바람직한 구체예는 본원에 기재된 본 발명에 따른 방법에도 적용되고, 본원에 참고로 포함된다.
- [0030] 다른 한편으로, 그리냐드 시약으로의 연속 전환은 또한 정적 믹서를 갖춘 관상 반응기에서 격렬한 교류로 행해질 수 있으며, 이 경우 액체 칼럼은 본원에 참고로 포함되는 특허 DD260276호, DD260277호 및 DD260278호에 공지된 바와 같이 펄스에 놓여진다. 이들 특허에 기술된 그리냐드 시약의 제조에 관한 구체예도 마찬가지로 본원에 기재된 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구체예에 적용된다.
- [0031] 유기금속 티오펜 화합물을 제조하는데 마그네슘 원소를 사용하는 경우, 반응은 바람직하게는 공정에 공급된 마그네슘에 의해 촉매량의 적어도 하나의 유기할라이드, 바람직하게는 알킬 할라이드, 더욱 바람직하게는 알킬 브로마이드, 가장 바람직하게는 에틸 브로마이드의 존재하에 진행된다. 전환되지 않은 마그네슘은 바람직하게는 적절한 보유 장치, 예를 들면 금속 또는 유리 프릿으로 제거된다.
- [0032] 용어 "촉매"는 특히 촉매적 활성 금속 화합물의 의미로 이해하면 된다.
- [0033] 본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 적어도 하나의 촉매는 니켈 및/또는 팔라듐을 포함한다. 이는 본 발명의 많은 응용예에 유리한 것으로 밝혀졌다.
- [0034] 더욱 바람직하게, 적어도 하나의 촉매는 트리-tert-부틸포스핀, 트리아다만틸포스핀, 1,3-비스(2,4,6-트리메틸페닐)이미다졸리디늄 클로라이드, 1,3-비스(2,6-디이소프로필페닐)이미다졸리디늄 클로라이드 또는 1,3-디아다

만틸이미다졸리디늄 클로라이드 또는 이들의 혼합물; 비스(트리페닐포스피노)팔라듐 디클로라이드 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$), 팔라듐(II) 아세테이트 ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), 테트라키스(트리페닐포스핀)팔라듐 ($\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$), 테트라키스(트리페닐포스핀)니켈 ($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$), 니켈(II) 아세틸아세토네이트 $\text{Ni}(\text{acac})_2$, 디클로로(2,2'-비피리딘)니켈, 디브로모비스(트리페닐포스핀)니켈 ($\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Br}_2$), 비스(디페닐포스피노)프로판니켈 디클로라이드 ($\text{Ni}(\text{dppp})\text{-Cl}_2$) 또는 비스(디페닐포스피노)에탄니켈 디클로라이드 $\text{Ni}(\text{dppe})\text{Cl}_2$ 또는 이들의 혼합물 그룹중에서 선택된 리간드를 가지는 니켈 및 팔라듐 촉매 그룹중에서 선택된 적어도 하나의 화합물을 포함한다.

[0035] 첨가되는 촉매의 양은 표적 분자량에 좌우되는 경우가 종종 있으며, 전형적으로는 각 경우 사용한 티오펜 유도체의 몰량을 기준으로, ≥ 0.1 내지 ≤ 20 몰%의 범위내, 바람직하게는 ≥ 1 내지 ≤ 17.5 몰%의 범위내, 더욱 바람직하게는 ≥ 2 내지 ≤ 15 몰%의 범위내이다.

[0036] 일반적인 그룹의 정의:

[0037] 상세한 설명 및 청구범위에서는 일반 그룹, 예를 들면 알킬, 알콕시, 아릴 등이 청구되고, 기술된다. 달리 언급되지 않으면, 일반적으로 기술된 그룹에서 하기 그룹들이 본 발명과 관련하여 바람직한 것으로 사용된다.

[0038] 알킬: 선형 및 분지형 C1-C8-알킬.

[0039] 장쇄 알킬: 선형 및 분지형 C5-C20 알킬.

[0040] 알케닐: C2-C8-알케닐.

[0041] 사이클로알킬: C3-C8-사이클로알킬.

[0042] 알콕시: C1-C6-알콕시.

[0043] 장쇄 알콕시: 선형 및 분지형 C5-C20 알콕시.

[0044] 알킬렌: 메틸렌; 1,1-에틸렌; 1,2-에틸렌; 1,1-프로필렌; 1,2-프로필렌; 1,3-프로필렌; 2,2-프로필렌; 부탄-2-올-1,4-디일; 프로판-2-올-1,3-디일; 1,4-부틸렌; 사이클로헥산-1,1-디일; 사이클로헥산-1,2-디일; 사이클로헥산-1,3-디일; 사이클로헥산-1,4-디일; 사이클로헥탄-1,1-디일; 사이클로헥탄-1,2-디일; 및 사이클로헥탄-1,3-디일을 포함하는 그룹중에서 선택.

[0045] 아릴: 분자량 300Da 미만의 방향족으로부터 선택.

[0046] 아릴렌: 1,2-페닐렌; 1,3-페닐렌; 1,4-페닐렌; 1,2-나프탈레닐렌; 1,3-나프탈레닐렌; 1,4-나프탈레닐렌; 2,3-나프탈레닐렌; 1-하이드록시-2,3-페닐렌; 1-하이드록시-2,4-페닐렌; 1-하이드록시-2,5-페닐렌; 및 1-하이드록시-2,6-페닐렌을 포함하는 그룹중에서 선택.

[0047] 헤테로아릴: 피리디닐; 피리미디닐; 피라지닐; 트리아졸릴; 피리다지닐; 1,3,5-트리아지닐; 퀴놀리닐; 이소퀴놀리닐; 퀴놀살리닐; 이미다졸릴; 피라졸릴; 벤즈이미다졸릴; 티아졸릴; 옥사졸리디닐; 피롤릴; 티오펜릴; 카바졸릴; 인돌릴; 및 이소인돌릴을 포함하는 그룹중에서 선택되며, 이들 헤테로아릴은 선택된 헤테로아릴 환에 있는 임의 원자를 통해 화합물에 결합될 수 있음.

[0048] 헤테로아릴렌: 피리딘디일; 퀴놀린디일; 피라조디일; 피라졸디일; 트리아졸디일; 피라진디일, 티오펜디일; 및 이미다졸디일을 포함하는 그룹중에서 선택되며, 이들 헤테로아릴렌은 선택된 헤테로아릴 환에 있는 임의 원자를 통해 화합물의 브리지로 기능한다; 피리딘-2,3-디일; 피리딘-2,4-디일; 피리딘-2,5-디일; 피리딘-2,6-디일; 피리딘-3,4-디일; 피리딘-3,5-디일; 퀴놀린-2,3-디일; 퀴놀린-2,4-디일; 퀴놀린-2,8-디일; 이소퀴놀린-1,3-디일; 이소퀴놀린-1,4-디일; 피라졸-1,3-디일; 피라졸-3,5-디일; 트리아졸-3,5-디일; 트리아졸-1,3-디일; 피라진-2,5-디일; 및 이미다졸-2,4-디일, 티오펜-2,5-디일, 티오펜-3,5-디일; 피페리디닐; 피페리딘; 1,4-피페라진, 테트라하이드로티오펜; 테트라하이드로푸란; 1,4,7-트리아자사이클로노난; 1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라데칸; 1,4,7,10,13-펜타아자사이클로펜타데칸; 1,4-디아자-7-티아사이클로노난; 1,4-디아자-7-옥사사이클로노난; 1,4,7,10-테트라아자사이클로도데칸; 1,4-디옥산; 1,4,7-트리티아사이클로노난; 피롤리딘; 및 테트라하이드로피란을 포함하는 그룹중에서 선택되는 C1-C6-헤테로사이클로알킬이 특히 바람직하며, 이들 헤테로아릴은 선택된 헤테로아릴 환에 있는 임의 원자를 통해 C1-C6-알킬에 결합될 수 있음.

[0049] 헤테로사이클로알킬렌: 피페리딘-1,2-일렌; 피페리딘-2,6-일렌; 피페리딘-4,4-일리덴; 1,4-피페라진-1,4-일렌; 1,4-피페라진-2,3-일렌; 1,4-피페라진-2,5-일렌; 1,4-피페라진-2,6-일렌; 1,4-피페라진-1,2-일렌; 1,4-피페라

진-1,3-일렌; 1,4-피페라진-1,4-일렌; 테트라하이드로티오펜-2,5-일렌; 테트라하이드로티오펜-3,4-일렌; 테트라하이드로티오펜-2,3-일렌; 테트라하이드로푸란-2,5-일렌; 테트라하이드로푸란-3,4-일렌; 테트라하이드로푸란-2,3-일렌; 피롤리딘-2,5-일렌; 피롤리딘-3,4-일렌; 피롤리딘-2,3-일렌; 피롤리딘-1,2-일렌; 피롤리딘-1,3-일렌; 피롤리딘-2,2-일렌; 1,4,7-트리아자사이클로노-1,4-일렌; 1,4,7-트리아자사이클로노-2,3-일렌; 1,4,7-트리아자사이클로노-2,9-일렌; 1,4,7-트리아자사이클로노-3,8-일렌; 1,4,7-트리아자사이클로노-2,2-일렌; 1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라텍-1,4-일렌; 1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라텍-1,8-일렌; 1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라텍-2,3-일렌; 1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라텍-2,5-일렌; 1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라텍-1,2-일렌; 1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라텍-2,2-일렌; 1,4,7,10-테트라아자사이클로도텍-1,4-일렌; 1,4,7,10-테트라아자사이클로도텍-1,7-일렌; 1,4,7,10-테트라아자사이클로도텍-1,2-일렌; 1,4,7,10-테트라아자사이클로도텍-2,3-일렌; 1,4,7,10-테트라아자사이클로도텍-2,2-일렌; 1,4,7,10, 13-펜타아자사이클로펜타텍-1,4-일렌; 1,4,7,10,13-펜타아자사이클로펜타텍-1,7-일렌; 1,4,7,10,13-펜타아자사이클로펜타텍-2,3-일렌; 1,4,7,10,13-펜타아자사이클로펜타텍-1,2-일렌; 1,4,7,10,13-펜타아자사이클로펜타텍-2,2-일렌; 1,4-디아자-7-티아사이클로노-1,4-일렌; 1,4-디아자-7-티아사이클로노-1,2-일렌; 1,4-디아자-7-티아사이클로노-2,3-일렌; 1,4-디아자-7-티아사이클로노-6,8-일렌; 1,4-디아자-7-티아사이클로노-2,2-일렌; 1,4-디아자-7-옥사사이클로노-1,4-일렌; 1,4-디아자-7-옥사사이클로노-1,2-일렌; 1,4-디아자-7-옥사사이클로노-2,3-일렌; 1,4-디아자-7-옥사사이클로노-6,8-일렌; 1,4-디아자-7-옥사사이클로노-2,2-일렌; 1,4-디옥산-2,3-일렌; 1,4-디옥산-2,6-일렌; 1,4-디옥산-2,2-일렌; 테트라하이드로피란-2,3-일렌; 테트라하이드로피란-2,6-일렌; 테트라하이드로피란-2,5-일렌; 테트라하이드로피란-2,2-일렌; 1,4,7-트리티아사이클로노-2,3-일렌; 1,4,7-트리티아사이클로노-2,9-일렌; 및 1,4,7-트리티아사이클로노-2,2-일렌을 포함하는 그룹중에서 선택.

[0050] 헤테로사이클로알킬: 피롤리닐; 피롤리디닐; 모르폴리닐; 피페리디닐; 피페라지닐; 헥사메틸렌 이민; 1,4-피페라지닐; 테트라하이드로티오펜; 테트라하이드로푸라닐; 1,4,7-트리아자사이클로노나닐; 1,4,8,11-테트라아자사이클로테트라데카닐; 1,4,7,10,13-펜타아자사이클로펜타데카닐; 1,4-디아자-7-티아사이클로노나닐; 1,4-디아자-7-옥사사이클로노나닐; 1,4,7,10-테트라아자사이클로도데카닐; 1,4-디옥사닐; 1,4,7-트리티아사이클로노나닐; 테트라하이드로피라닐; 및 옥사졸리디닐을 포함하는 그룹중에서 선택되며, 이들 헤테로사이클로알킬은 선택된 헤테로사이클로알킬 환에 있는 임의 원자를 통해 화합물에 결합될 수 있음.

[0051] 할로젠: F; Cl; Br 및 I을 포함하는 그룹중에서 선택.

[0052] 할로알킬: 모노-, 디-, 트리-, 폴리- 및 퍼할로겐화 선형 및 분지형 C1-C8-알킬을 포함하는 그룹중에서 선택.

[0053] 슈도할로젠: -CN, -SCN, -OCN, N3, -CNO, -SeCN을 포함하는 그룹중에서 선택.

[0054] 달리 언급되지 않으면, 하기 그룹들이 일반 그룹의 정의중에서 더욱 바람직한 그룹이다:

[0055] 알킬: 선형 및 분지형 C1-C6-알킬.

[0056] 장쇄 알킬: 선형 및 분지형 C5-C10 알킬, 바람직하게는 C6-C8 알킬.

[0057] 알케닐: C3-C6-알케닐.

[0058] 사이클로알킬: C6-C8-사이클로알킬.

[0059] 알콕시: C1-C4-알콕시.

[0060] 장쇄 알콕시: 선형 및 분지형 C5-C10 알콕시, 바람직하게는 선형 C6-C8 알콕시.

[0061] 알킬렌: 메틸렌; 1,2-에틸렌; 1,3-프로필렌; 부탄-2-올-1,4-디일; 1,4-부틸렌; 사이클로헥산-1,1-디일; 사이클로헥산-1,2-디일; 사이클로헥산-1,4-디일; 사이클로펜탄-1,1-디일; 및 사이클로펜탄-1,2-디일을 포함하는 그룹중에서 선택.

[0062] 아릴: 페닐; 비페닐; 나프탈레닐; 안트라세닐; 및 페난트레닐을 포함하는 그룹중에서 선택.

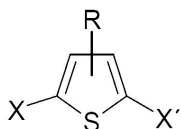
[0063] 아릴렌: 1,2-페닐렌; 1,3-페닐렌; 1,4-페닐렌; 1,2-나프탈레닐렌; 1,4-나프탈레닐렌; 2,3-나프탈레닐렌 및 1-하이드록시-2,6-페닐렌을 포함하는 그룹중에서 선택.

[0064] 헤테로아릴렌: 티오펜, 피롤, 피리딘, 피리다진, 피리미딘, 인돌, 티에노티오펜.

[0065] 할로젠: Br 및 Cl, 더욱 바람직하게 Br을 포함하는 그룹중에서 선택.

[0066] 본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 적어도 하나의 티오펜 유도체는 적어도 하나의 하기 화학식의 화합물을

포함한다:



[0067]

[0068]

상기 식에서,

[0069]

R은 수소, 하이드록실, 할로젠, 슈도할로젠, 포르밀, 카복실 및/또는 카보닐 유도체, 알킬, 장쇄 알킬, 알콕시, 장쇄 알콕시, 사이클로알킬, 할로알킬, 아릴, 아릴렌, 할로아릴, 헤테로아릴, 헤테로아릴렌, 헤테로사이클로알킬렌, 헤테로사이클로알킬, 할로헤테로아릴, 알케닐, 할로알케닐, 알키닐, 할로알키닐, 케토, 케토아릴, 할로케토아릴, 케토헤테로아릴, 케토알킬, 할로케토알킬, 케토알케닐, 할로케토알케닐, 포스포알킬, 포스포네이트, 포스페이트, 포스핀, 포스핀 옥사이드, 포스포릴, 포스포아릴, 설포닐, 설포알킬, 설포아레닐, 설포네이트, 설페이트, 설펜, 아민, 폴리에테르, 실릴알킬, 실릴알킬옥시를 포함하는 그룹중에서 선택되고, 적절한 래디칼의 경우, 하나 이상의 비인접 CH_2 그룹은 $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}-$, $-\text{SiRR}-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{OCO}-\text{O}-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{S}-\text{CO}-$, $-\text{CO}-\text{S}-$, $-\text{CY}^1=\text{CY}^2$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 에 의해 독립적으로 대체될 수 있으며, 산소 및/또는 황 원자는 서로 직접 결합하지 않고(말단 CH_3 그룹은 CH_2-H 의 의미에서 CH_2 그룹으로 해석됨),

[0070]

X 및 X'는 각각 독립적으로 이탈기, 바람직하게 할로젠, 더욱 바람직하게는 Cl, Br 또는 I 및 특히 바람직하게는 Br이다.

[0071]

본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 티오펜 유도체 및 적어도 하나의 촉매 및/또는 금속 또는 유기금속 화합물의 혼합물은 용매를 포함한다.

[0072]

적합한 용매는, 예를 들어, 지방족 탄화수소, 예를 들어 알칸, 특히 펜탄, 헥산, 사이클로헥산 또는 헵탄, 비치환되거나 치환된 방향족 탄화수소, 예를 들어 벤젠, 톨루엔 및 크실렌, 및 에테르 그룹을 포함하는 화합물, 예를 들어 디에틸 에테르, tert-부틸 메틸 에테르, 디부틸 에테르, 아밀 에테르, 디옥산 및 테트라하이드로푸란 (THF), 및 상기 언급된 그룹의 용매 혼합물, 예를 들어 THF와 톨루엔의 혼합물이다. 본 발명에 따른 방법에서는, 에테르 그룹을 포함하는 용매를 사용하는 것이 바람직하다. 테트라하이드로푸란을 사용하는 것이 매우 특히 바람직하다. 그러나, 본 발명의 다수의 실시예에서 2 이상의 이들 용매의 혼합물을 용매로 사용하는 것이 가능하고 바람직하다. 예를 들어, 바람직하게 사용되는 테트라하이드로푸란 용매와 알칸, 예를 들어 헥산의 혼합물(예를 들어 유기금속 화합물과 같은 출발물질의 시판 용액중에 존재)을 사용하는 것이 가능하다. 본 발명과 관련하여서는, 촉매 첨가전에, 사용된 티오펜 유도체 또는 중합 활성 모노머가 용해된 형태로 존재하도록 용매(들) 또는 이들의 혼합물을 선택하는 것이 중요하다. 메틸렌 클로라이드 및 클로로포름과 같은 할로겐화 지방족 탄화수소가 후처리에 또한 적합하다.

[0073]

본 발명에 따른 방법의 바람직한 구체예에 있어서, 반응은 중합 용액에 가수분해 용매, 바람직하게는 알킬 알콜, 더욱 바람직하게는 에탄올 또는 메탄올, 가장 바람직하게는 메탄올을 첨가함으로써 종결된다("퀵치된다").

[0074]

후처리는 바람직하게는 침전된 생성물을 여과하고, 침전제로 세척한 후, 용매에 취함으로써 수행된다.

[0075]

다른 한편으로 또한 바람직하게, 정제는 속슬렛으로 수행될 수 있으며, 이 경우에는 비극성 용매, 예를 들어 헥산을 추출제로 사용하는 것이 바람직하다.

[0076]

본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 본 방법은 코폴리머 및/또는 블록 폴리머를 제조하기 위해 이용된다.

[0077]

본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 코폴리머 및/또는 블록 폴리머뿐 아니라 고도의 균질 폴리머를 제조하기 위해서는, 먼저 티오펜 유도체 및 적어도 하나의 촉매 및/또는 금속 또는 유기금속 화합물의 혼합물을 반응시킨 후, 블록 코폴리머 또는 코폴리머를 제조하기 위해 동일 티오펜 유도체 및/또는 적어도 하나의 다른 티오펜 유도체를 기반으로 하여 사슬을 확장할 목적으로, 중합 활성 티오펜 모노머로 구성된 적어도 하나의 추가의 용액 및/또는 a) 두개의 이탈기를 가지는 적어도 하나의 티오펜 모노머 및 b) 금속 또는 유기금속 화합물로 구성된 두 용액을 계량 첨가한다.

[0078]

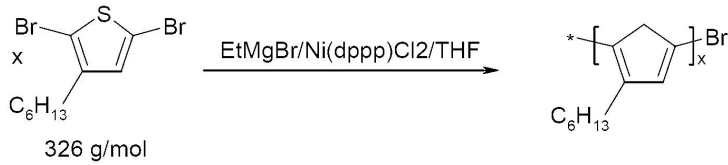
본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 공정은 배치식(batchwise)으로 수행된다.

- [0079] 본 발명의 바람직한 구체예에 있어서, 공정은 연속적으로 수행된다.
- [0080] 폴리티오펜을 연속적으로 제조하기 위한 본 발명에 따른 방법의 바람직한 구체예에 있어서, 중합 활성 모노머는 DE 10304006 B3호에 기재되었거나, 문헌 [Reimschuessel, Journal of Organic Chemistry, **1960**, *25*, 2256-7]에 기재된 바와 같이 칼럼상에서, 또는 상응하는 캐트리지에서, 또는 DD260276호, DD260277호 및 DD260278호에 기재된 바와 같이 정적 믹서를 갖춘 관상 반응기에서, 제 1 모듈로 중합 활성 촉매의 존재하에 유기금속 시약을 두개의 이탈기를 가지는 적어도 하나의 티오펜 유도체와 반응시키거나, 또는 두개의 이탈기를 가지는 티오펜 유도체를 금속과 반응시킴으로써 동일계(in situ)에서 중합된다.
- [0081] 제 2 모듈에서, 적어도 하나의 추가의 동일하거나 또는 적어도 하나의 상이한 모노머가 계량 첨가된다. 각각 두개의 이탈기를 가지는 티오펜 유도체로 구성된 하나의 용액 및 유기금속 화합물로 구성된 하나의 용액으로 이루어진 두 계량 스트림을 운반하는 것이 바람직하다. 반응물 스트림은 믹서로 신속하게 혼합된다. 단일 모듈로 혼합 및 중합후, 바람직하게는 추가의 모듈에서, 추가의 동일하거나 또는 적어도 하나의 상이한 모노머가 적어도 한번 상응하게 계량 첨가되어 중합된다.
- [0082] 본 발명의 많은 구체예에서는, 연속 반응이 선행 기술의 배치식 반응에 비해 시공 수율이 높고, 분자량 분포가 좁은 규정된 폴리- 및 올리고티오펜을 유도할 수 있는 경우가 흔하기 때문에, 연속 반응이 특히 유리하다. 이에 따라, 많은 경우에 값싸면서 매우 명확한 폴리- 및 올리고티오펜을 매우 간단한 방식으로 수득할 수 있게 된다.
- [0083] 본 발명에 따른 방법은 폴리- 및 올리고티오펜의 제조방법을 제공한다. ≥ 2 내지 $5,000 \leq$, 특히 ≥ 5 내지 $2,500 \leq$, 더욱 바람직하게는 ≥ 100 내지 $1,000 \leq$ 의 사슬 반복단위수 n 또는 중합도로 제조하는 것이 바람직하다.
- [0084] 모노머 티오펜 유도체의 분자량에 따라, 분자량은 $\geq 1,000$ 내지 $300,000 \leq$, 바람직하게는 $\geq 2,000$ 내지 $100,000 \leq$, 더욱 바람직하게는 $\geq 5,000$ 내지 $80,000 \leq$, 특히 바람직하게는 $\geq 10,000$ 내지 $60,000 \leq$ 이다.
- [0085] 올리고티오펜의 경우에는, 모노머 단위가 ≥ 2 내지 $20 \leq$, 바람직하게는 ≥ 3 내지 $10 \leq$, 더욱 바람직하게는 ≥ 4 내지 $8 \leq$ 인 n 의 사슬 길이로 제조하는 것이 바람직하다.
- [0086] 다분산도값 PDI가 ≥ 1 내지 $3 \leq$, 바람직하게는 $2 \leq$, 더욱 바람직하게는 ≥ 1.1 내지 $1.7 \leq$ 인 좁은 분자량 분포가 또한 바람직하다.
- [0087] 본 발명의 방법은 많은 응용에서 티오펜 유도체, 촉매 및 알킬마그네슘 브로마이드의 일단계 반응에 의해 평균 분자량 또는 평균 사슬 길이가 촉매량에 따라 기술적으로 상당히 단순하고 정확히 규정된 방식으로 조절될 수 있어서 특히 주목할만하다.
- [0088] 더욱이, 본 발명의 방법은 연속 반응으로 수행됨에 따라 대응되는 선행 기술의 배치식 중합에 비해 높은 시공간 수율로 이어질 수 있다는 점에서 많은 응용에서 뛰어나다.
- [0089] 임의의 중간체의 복잡한 정제가 필요치 않다는 점에서 공정의 경제적인 가치를 상당히 높일 수 있고, 또한 공업적 성능도 향상시킬 수 있다.
- [0090] 본 발명의 방법으로 제조된 폴리머 및 올리고머는 그밖에도, 많은 구체예에 있어서, 후에 말단-캡핑 반응 또는 작용화를 위한 치환 부위를 제공할 수 있는 1 또는 2개의 이탈기가 사슬에 존재하기 때문에 주목할만하다.
- [0091] 본 발명의 바람직한 구체예를 위해, 반응은 중합 수행 후 후처리(특히 퀀칭) 전에, 하나의 이탈기만을 가지는 티오펜 유도체를 이용하여 수행된다. 이로서 소위 말단-캡핑을 이룰 수 있다. 하나의 이탈기만을 가지는 티오펜 유도체는 바람직하게는 5번 위치에서 바람직하게 추가로 작용기화될 수 있는 래디칼을 지니며, 이는 바람직하게는 포스포알킬, 포스포네이트, 포스페이트, 포스핀, 포스핀 옥사이드, 포스포릴, 포스포아릴, 설폰릴, 설포알킬, 설포아레닐, 설포네이트, 설페이트, 설편 및 이들의 혼합물 그룹중에서 선택된다. 이는 본 발명을 다양하게 응용하는데 유리한 것으로 밝혀졌다.
- [0092] 본 발명에 따른 방법을 수행하는데 적합한 온도는 일반적으로 $\geq +20$ 내지 $\leq +200$ °C의 범위, 바람직하게는 $\geq +80$ 내지 $\leq +160$ °C의 범위 및 특히 $\geq +100$ 내지 $\leq +140$ °C의 범위이다. 사용된 용매의 비점이 낮아, 반응은 승압, 바람직하게는 ≥ 1 내지 ≤ 30 바(bar), 특히 ≥ 2 내지 ≤ 15 바 및 더욱 바람직하게 ≥ 4 내지 ≤ 10 바의 범위에서 수행된다.

- [0093] 계량 첨가 속도는 주로 목적하는 체류 시간이나 목표로 하는 전환율에 좌우된다.
- [0094] 전형적인 체류 시간은 ≥ 5 분 내지 ≤ 120 분의 범위이다. 체류 시간은 바람직하게는 ≥ 10 내지 ≤ 40 분, 우선적으로는 ≥ 20 내지 ≤ 40 분의 범위이다.
- [0095] 이러한 면에서 본 발명에서는 마이크로반응 기술을 사용하는 것이 특히 유리하고 바람직하다.
- [0096] 마이크로믹서(μ -믹서)를 사용해 반응 용액을 서로 매우 신속히 혼합함으로써 방사상의 농도 구배 가능성으로 인한 분자량 분포의 확대가 방지된다. 또한, 마이크로반응기(μ -반응기)에서의 마이크로반응 기술(μ -반응 기술)에 의해 보통 통상의 연속 장치에서 보다 상당히 좁은 체류 시간 분포가 가능하고, 마찬가지로 분자량 분포의 확대가 방지된다.
- [0097] 특히 바람직한 구체예에 있어서, 본 발명에 따른 방법은 μ -반응 기술 장치를 이용하여 연속적으로 수행된다.
- [0098] 촉매 및 티오펜 유도체의 혼합물과 유기금속 화합물 또는 금속의 반응후, μ -믹서를 사용해 동일계에서 제조되었거나 먼저 제조된 유기금속 티오펜 유도체를 따로 계량 첨가하고, 적절한 온도 제어 지연 구역에서 목적 생성물로 전환시키는 것이 바람직하다.
- [0099] 본 발명에 따른 방법은 특히 많은 응용에서 소정 평균 사슬 길이의 제어 확립이 가능하고, 또한 분자량 분포가 좁은 생성물을 제조할 수 있어서 주목할만하다. 또한, 많은 응용에서 연속 중합 수행에 의해 시공간 수율을 상당히 증가시킬 수 있다.
- [0100] 유기금속 티오펜 유도체를 중합하는데 본 발명에 따른 2 단계 계량 첨가 방식을 사용하게 되면 많은 응용에서 목적하는 평균 사슬 길이 또는 분자량에 필요한 촉매의 양을 상당히 감소시키거나, 주어진 양의 촉매로 평균 분자량을 상당히 감소시키는 것이 가능해 진다.
- [0101] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 방법으로 수득된 올리고티오펜을 제공한다.
- [0102] 본 발명에 따라 사용되는 상기 언급된 성분, 청구된 성분 및 실시예에 기술된 성분들은 이들의 크기, 형상 구조, 재료 선택 및 기술적 디자인이 특정의 예외적인 조건으로 한정되지 않으며, 따라서 사용 분야에 알려진 선택 기준이 제한없이 적용될 수 있다.
- [0103] 본 발명의 추가의 세부사항, 특징 및 이점은 하위 청구항 및 본 발명에 따른 방법의 수행 실시예에 대해 예시적으로 나타내고 있는 도면의 설명으로부터 명백하다. 이하 도면에 대해 설명한다:
- [0104] 도면의 설명
- [0105] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따른 폴리티오펜의 몰 질량 분포를 나타낸다.
- [0106] 도 2는 본 발명의 실시예 1에 따른 폴리티오펜의 NMR 스펙트럼을 $\delta = 7.4$ 내지 $\delta = 6.8$ 의 범위에 대해 선택적으로 나타낸 것이다.
- [0107] 도 3은 본 발명의 실시예 1에 따른 폴리티오펜의 NMR 스펙트럼을 $\delta = 3.0$ 내지 $\delta = 2.4$ 의 범위에 대해 선택적으로 나타낸 것이다.
- [0108] 도 1 내지 3은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 폴리티오펜에 관한 것이다.
- [0109] 실시예 1은 단순히 설명하기 위해 주어진 것이며, 본 발명을 제한할 목적으로 주어진 것은 아닌 것으로 이해하여야 하며, 본 발명은 순전히 청구범위로만 한정된다.
- [0110] 실시예 1:
- [0111] 폴리-3-헥실티오펜 제조:
- [0112] 반응물:
- [0113] 2,5-디브로모-3-헥실티오펜 4.92 g (15 mmol)
- [0114] 헥산중 EtMgBr 용액 15.1 ml (15.1 mmol)
- [0115] Ni(dppp)Cl₂: 86 mg (0.16 mmol)

[0116] THF 90 ml

[0117] 반응식:



[0118]

[0119] 실험을 위한 준비:

[0120] 작은 3-구 플라스크, 환류 컨테이너, 쉘렌크(Schlenk) 기술

[0121] 반응 온도 50 °C, 시간: 4 시간.

[0122] 불활성 가스 조건하에서 반응 플라스크에 먼저 2,5-디브로모-3-헥실티오펜, 90 ml의 THF 및 니켈 촉매를 투입한 후, 헥산중의 EtMgBr을 쉘렌크 기술을 이용하여 첨가하였다. 혼합물을 50 °C에서 약 4 시간동안 교반하였다.

[0123] 반응이 완료되면, 약 5 내지 10배 부피의 메탄올을 첨가해 원청하였다. 침전된 고체를 밤새 방치시킨 뒤, 여과하였다.

[0124] 얻은 고체를 속슬렛 추출을 이용하여 헥산으로 정제하고(올리고머 제거), 메틸렌 클로라이드에 취하였다. 1.8 g의 고체를 수득하였다(수율: 72%).

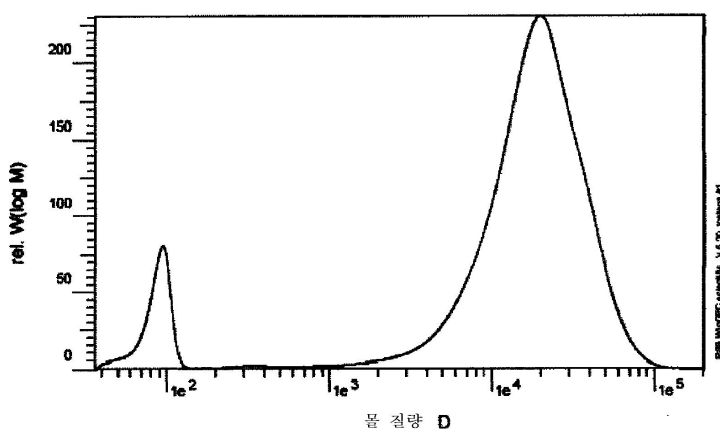
[0125] 도 1은 속슬렛 추출후 GPC 스펙트럼에서의 몰 질량 분포를 나타낸다. 약 18 500 Da에서의 피크로 몰 질량 분포가 좁다는 것을 확실히 알 수 있다(THF를 용리제로 하여 폴리스티렌 표준물에 대해 측정됨).

[0126] 도 2 및 도 3은 반응 생성물에 대한 ¹H NMR 스펙트럼의 한 부분으로서 도 2는 δ = 7.4 내지 δ = 6.8(즉, 티오펜의 4-H 환 프로톤 영역) 범위의 스펙트럼이고, 도 3은 δ = 3.0 내지 δ = 2.4(즉, 티오펜에 인접한 CH₂ 그룹 영역)(TMS를 내부 표준물로 하여 400 MHz로 CDCl₃에서 기록됨) 범위의 스펙트럼이다.

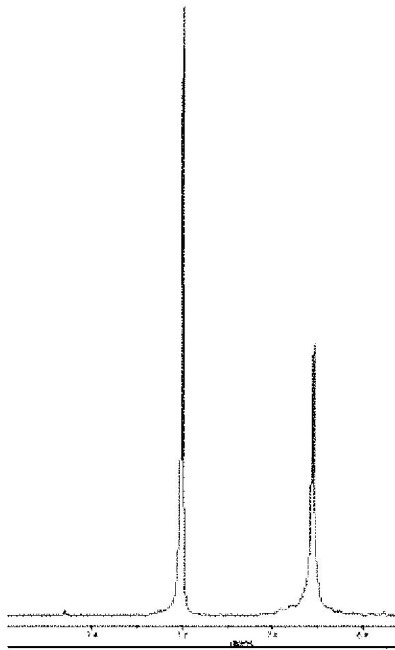
[0127] 도 2, 및 특히 도 3으로부터 명확히 알 수 있는 바와 같이, 90%가 넘는 고 위치선택성이 이루어졌다.

도면

도면1



도면2



도면3

