(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0017709
(43) 공개일자 2018년02월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C07C 211/54 (2006.01) *C07D 333/10* (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01) *C08G 61/12* (2006.01)
C08G 73/02 (2006.01) *C08L 79/02* (2006.01)
G02F 1/15 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C07C 211/54 (2013.01)
C07D 333/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-0101969
(22) 출원일자 2016년08월10일
심사청구일자 2016년08월10일

(71) 출원인
충남대학교산학협력단
대전광역시 유성구 대학로 99 (궁동, 충남대학교)
(72) 발명자
손영아
대전광역시 유성구 지족로 343, 211동 2201호 (지족동,반석마을2단지아파트)
정재명
대전광역시 서구 도산로 342-14, 205호 (용문동, 세종아트빌 A)
랑가라쥬 사티쉬 쿠마르
대전광역시 유성구 유성대로821번길 14-14, 204호 (장대동, 엘지빌라)
(74) 대리인
특허법인 무한

전체 청구항 수 : 총 13 항

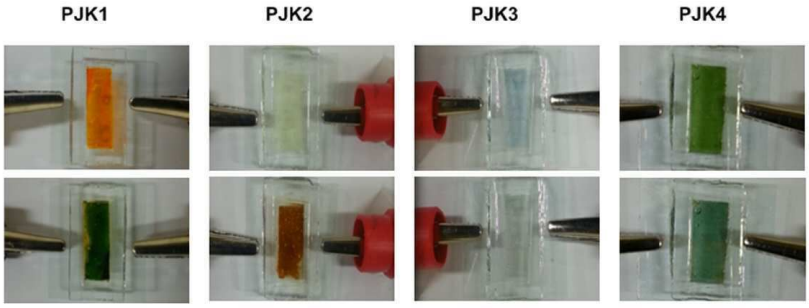
(54) 발명의 명칭 **트리페닐아민 화합물, 이의 고분자 및 이를 포함하는 전계변색 소자**

(57) 요 약

본 발명은, 트리페닐아민 화합물, 이의 고분자 및 이를 포함하는 전계변색 소자에 관한 것으로, 하기의 화학식 1

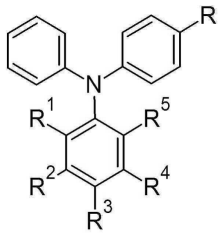
(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도4



로 표시되는 트리페닐아민 화합물, 이의 고분자 및 이를 포함하는 전계변색 소자에 관한 것이다.

[화학식 1]



(여기서, R, R1, R2, R3, R4, 및 R5는, 청구항 제1항에 정의된 바와 같다.)

(52) CPC특허분류
C07D 495/04 (2013.01)
C08G 61/12 (2013.01)
C08G 61/126 (2013.01)
C08G 73/0273 (2013.01)
C08L 65/00 (2013.01)
C08L 79/02 (2013.01)
G02F 2001/1515 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업
과제고유번호 2015063131
부처명 미래창조과학부, 방위사업청
연구관리전문기관 한국연구재단
연구사업명 첨단융합기술개발사업 (민군기술협력사업)
연구과제명 은폐엄폐를 위한 신규 감온색소 및 가변패턴 섬유소재 개발
기 여 율 1/1
주관기관 충남대학교산학협력단
연구기간 2015.10.01 ~ 2016.09.30

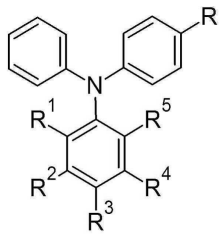
명 세 서

청구범위

청구항 1

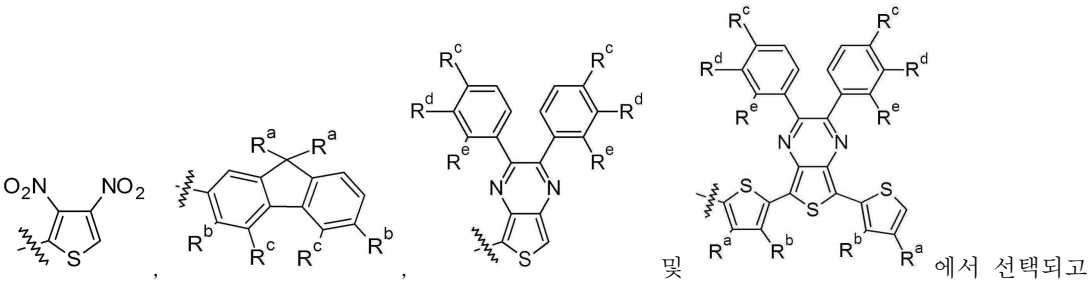
하기의 화학식 1로 표시되는 트리페닐아민 화합물:

[화학식 1]



(여기서, R1, R2, R3, R4, 및 R5는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고,

R은,



에서 선택되고

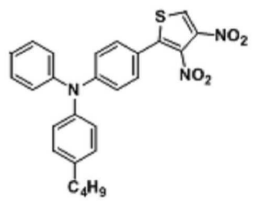
여기서, Ra 내지 Re는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

청구항 2

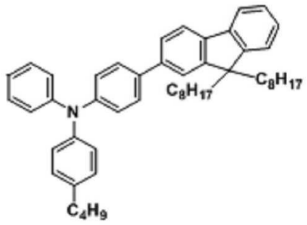
제1항에 있어서,

트리페닐아민 화합물은, 하기의 화학식에서 선택되는 것인, 트리페닐아민 화합물:

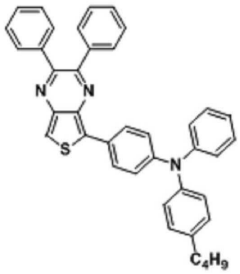
[화학식 1a]



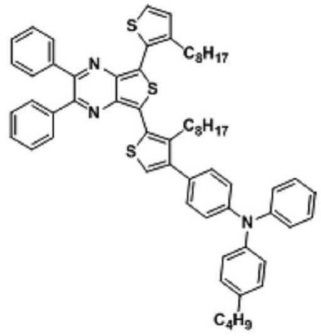
[화학식 1b]



[화학식 1c]



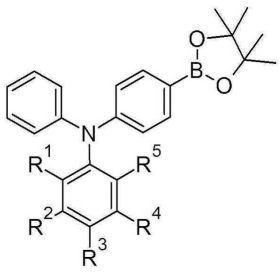
[화학식 1d]



청구항 3

하기의 화학식 2로 표시되는 화합물 및 하기의 화학식 3으로 표시되는 화합물을 친핵성치환반응시켜 트리페닐아민 화합물을 합성하는 단계; 를 포함하는, 트리페닐아민 화합물의 제조방법:

[화학식 2]

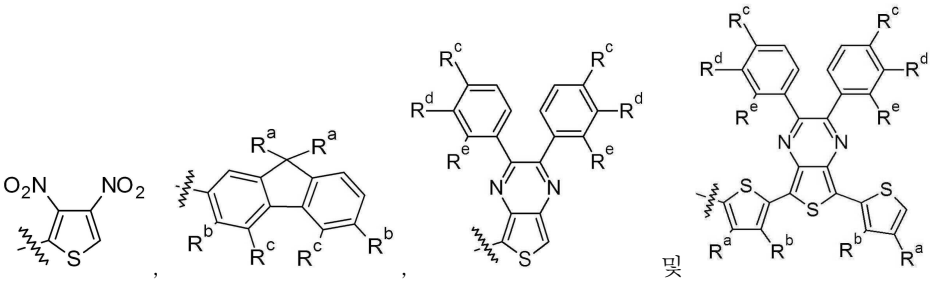


(여기서, R1, R2, R3, R4, 및 R5는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

[화학식 3]

Y-R

(여기서, Y는, F, Cl, Br 또는 I이다. R은,



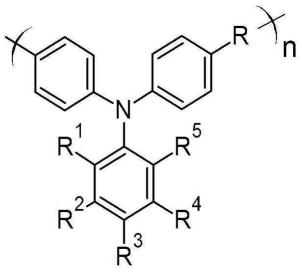
에서 선택되고,

Ra 내지 Re는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

청구항 4

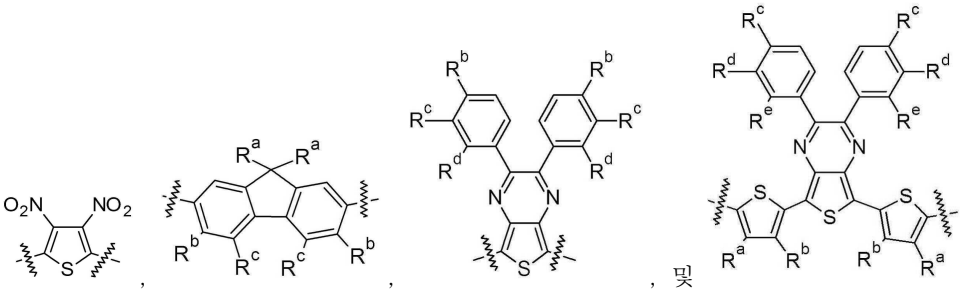
하기의 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 트리페닐아민계 고분자:

[화학식 4]



(여기서, R1, R2, R3, R4 및 R5는 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고, n은, 1 내지 200의 정수이며,

R은,



에서 선택되고,

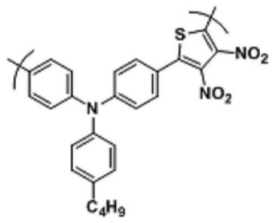
여기서, Ra 내지 Re는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

청구항 5

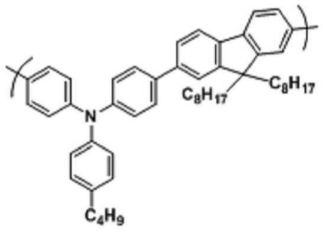
제1항에 있어서,

상기 트리페닐아민계 고분자 화합물은, 하기의 화학식 4a 내지 4d로 표시되는 반복 단위를 1종 이상 포함하는 것인, 트리페닐아민계 고분자:

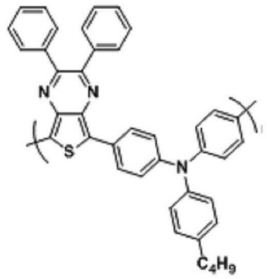
[화학식 4a]



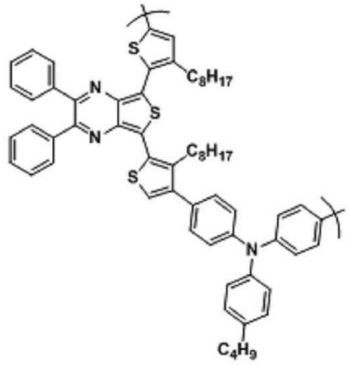
[화학식 4b]



[화학식 4c]



[화학식 4d]



청구항 6

제4항에 있어서,

상기 트리페닐아민계 고분자 화합물은, 3000 내지 500000 Mw(중량 평균 분자량)을 갖는 것인, 트리페닐아민계 고분자.

청구항 7

제4항에 있어서,

상기 트리페닐아민계 고분자 화합물은, 가역적 전계변색성 화합물인 것인, 트리페닐아민계 고분자.

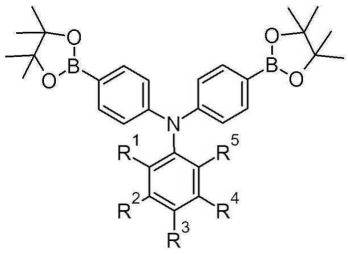
청구항 8

하기의 화학식 2로 표시되는 화합물 및 하기의 화학식 5로 표시되는 화합물을 친핵성치환반응시켜 트리페닐아민계 고분자 화합물을 합성하는 단계;

를 포함하는,

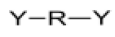
트리페닐아민계 고분자의 제조방법:

[화학식 2]



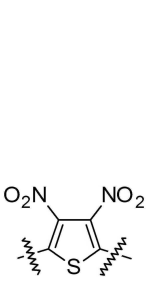
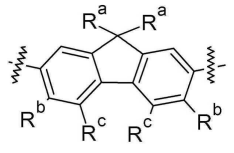
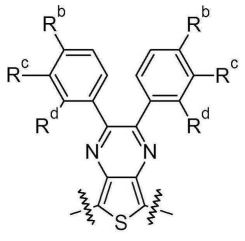
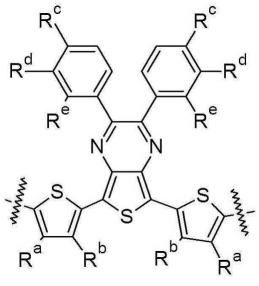
(여기서, 여기서, R1, R2, R3, R4, 및 R5는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

[화학식 5]



(여기서, Y는, F, Cl, Br 또는 I이다.

R은,


,

,

, 및

에서 선택되고,

여기서, Ra 내지 Re는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

청구항 9

제4항의 트리페닐아민계 고분자; 및

용매;

를 포함하는,

전계변색성 조성물.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 용매는, 디클로로메탄, 클로로포름, N,N-디메틸폼아마이드(DMF), 톨루엔, 메탄올, 물 및 테트라하이드로퓨란 중 1종 이상인 것인, 전계변색성 조성물.

청구항 11

제9항에 있어서,

상기 트리페닐아민계 고분자는, 전계변색성 조성물 100 중량부에 대해 1 중량부 내지 10 중량부로 포함되는 것인, 전계변색성 조성물.

청구항 12

제1 투명전극;

제2 투명전극;

전해질층; 및

상기 제1 투명전극 및 상기 제2 투명 전극 사이에 제4항의 트리페닐아민계 고분자 화합물을 포함하는 전계변색층;

을 포함하는,

전계변색 소자.

청구항 13

제12항에 있어서,

상기 제1 투명 전극, 제2 투명 전극 또는 이 둘과 전계변색층의 사이에 전해질층을 포함하고,

상기 전해질층은, 액체 전해질, 이온성 액체 전해질, 이온성 겔 전해질, 및 고분자 전해질로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함하는 것인, 전계변색 소자.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은, 트리페닐아민 화합물, 상기 트리페닐아민 화합물로 이루어진 반복단위를 포함하는 고분자 및 이를 포함하는 전계변색 소자에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전계변색(Electrochromism)은, 물질 내에 전압이 인가되었을 때 전류의 흐름 방향에 의해 가역적 광학변화, 즉 색이 변하는 현상으로 알려져 있다. 전계변색 물질은, 전기 화학적 산화 및 환원 반응에 의해 물질의 광 특성이 가역적으로 변화할 수 있는 물질을 말하고, 다양한 유기 및 무기 화합물로 이루어진 전계변색 물질은, 전자기파스펙트럼(electromagnetic spectrum)을 통하여 이러한 전계변색을 확인할 수 있다.

[0003] 최근에, 전계변색 물질은, 스마트 윈도우, 카멜레온 재료, 전계변색 디스플레이 등과 같이 다양한 기술 분야에 적용되고 있다.

[0004] 최근에는, WO_3 및 비올로겐계 전계변색 소자가 상용화되었고, 이는 콘쥬게이트된 폴리머는 다중 컬러 전계변색을

생성하도록, 이들의 구조를 변형하는 것이 가능하고, 빠른 스위칭 능력으로 낮은 작동 전위에서 더 넓은 색범위로 발색하며, 높은 광학적 콘트라스트 및 빠른 반응 시간을 나타낼 수 있다. 폴리티오펜(poly(thiophene), PTh), 폴리(아닐린)(poly(aniline, PANI) 및 폴리(피롤)(poly(pyrrole, PPy))과 같은 콘쥬게이트된 전계변색 유기 폴리머가 연구되고 있다.

[0005] 이러한 전계변색성 유기 폴리머는, 전기중합 또는 산화중합 공정에 의해 제조되고 있으며, 이러한 중합 방법은, 필름의 대면적화에서 필름의 균일성이 낮아지고, 낮은 물질 회수 및 폴리머 백본 내에 비정상적 결합이 발생하거나 콘쥬게이트된 폴리머는, 전기가 인가되지 않은 자연 상태에서 빈번하게 색변화 현상이 발생하고 가역성이 낮은 문제점이 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명은, 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 자연 상태에서 전자 공여성(electron-donating)을 가지면서, 우수한 전기화학적 안정성, 광전자성 및 전계변색 특성을 갖는, 트리페닐아민 화합물을 제공하는 것이다.

[0007] 또한, 본 발명은, 본 발명에 의한 트리페닐아민 화합물의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0008] 또한, 본 발명은, 균일한 표면을 갖는 박막의 형성이 가능하고, 전계변색 특성에서 우수한 가역성을 나타내는, 트리페닐아민계 고분자를 제공하는 것이다.

[0009] 또한, 본 발명은, 본 발명에 의한 트리페닐아민계 고분자의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0010] 또한, 본 발명은, 본 발명에 의한 트리페닐아민계 고분자를 포함하는 전계변색 조성물을 제공하는 것이다.

[0011] 또한, 본 발명은, 본 발명에 의한 트리페닐아민계 고분자를 포함하는 전계변색 소자를 제공하는 것이다.

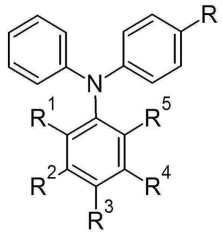
[0012] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는 이상에서 언급한 과제로 제한되지 않으며, 언급되지 않은 또 다른 과제들은 아래의 기재로부터 통상의 기술자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 본 발명의 하나의 양상은

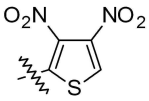
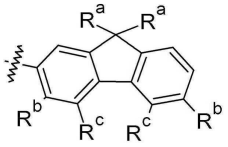
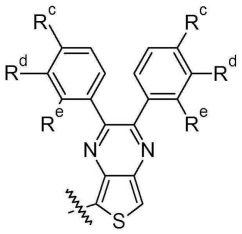
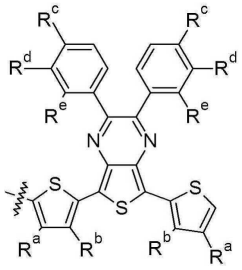
[0014] 하기의 화학식 1로 표시되는 트리페닐아민 화합물에 관한 것이다.

[0015] [화학식 1]

[0016] 

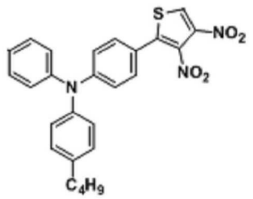
[0017] (여기서, R1, R2, R3, R4, 및 R5는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고,

[0018] R은,

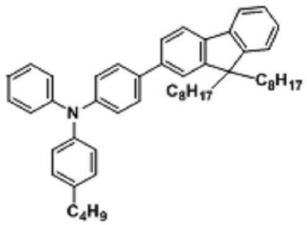
[0019] , ,  및  에서 선택되고, 여기서, Ra 내지 Re는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

[0020] 본 발명의 일 실시예에 따라, 트리페닐아민 화합물은, 하기의 화학식에서 선택될 수 있다.

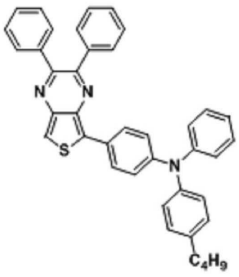
[0021] [화학식 1a]

[0022] 

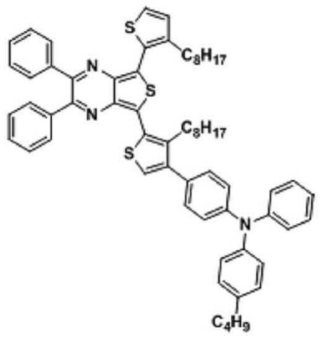
[0023] [화학식 1b]

[0024] 

[0025] [화학식 1c]

[0026] 

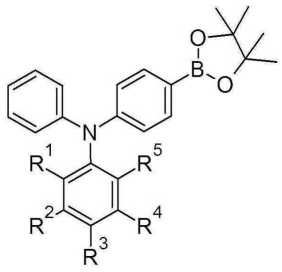
[0027] [화학식 1d]

[0028] 

[0029] 본 발명의 다른 양상은,

[0030] 하기의 화학식 2로 표시되는 화합물 및 하기의 화학식 3으로 표시되는 화합물을 친핵성치환반응시켜 트리페닐아민 화합물을 합성하는 단계; 를 포함하는, 트리페닐아민 화합물의 제조방법에 관한 것이다.

[0031] [화학식 2]

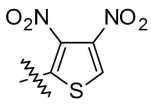
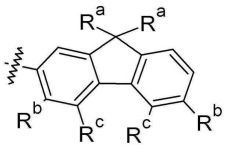
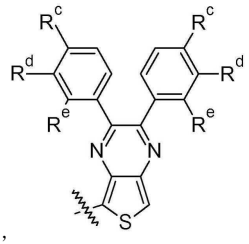
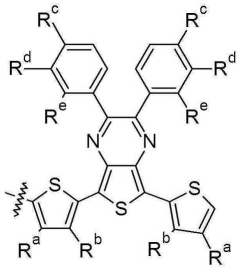
[0032] 

[0033] (여기서, R1, R2, R3, R4, 및 R5는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

[0034] [화학식 3]

[0035] 

[0036] (여기서, Y는, F, Cl, Br 또는 I이다.

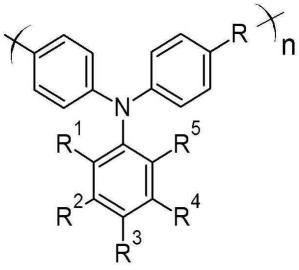
[0037] R은,  ,  ,  및  에서 선택되고,

[0038] Ra 내지 Re는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

[0039] 본 발명의 또 다른 양상은,

[0040] 하기의 화학식 4로 표시되는 반복 단위를 포함하는, 트리페닐아민계 고분자에 관한 것이다.

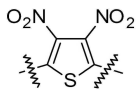
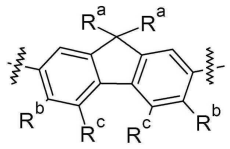
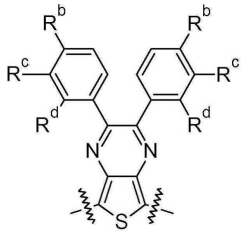
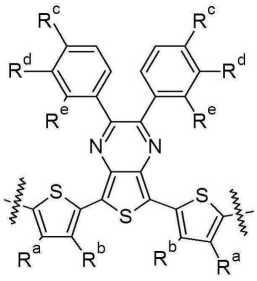
[0041] [화학식 4]



[0042]

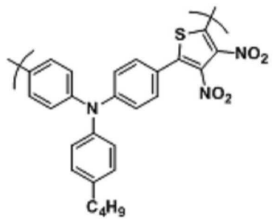
[0043] (여기서, R1, R2, R3, R4 및 R5는 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이고, n은 1 내지 200의 정수이며,

[0044] R은,

[0045] , , , 및 에서 선택되고, 여기서, Ra 내지 Re는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

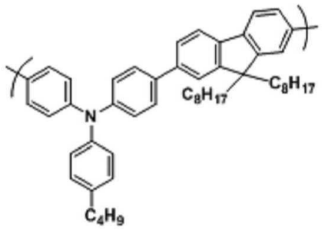
[0046] 본 발명의 일 실시예에 따라, 트리페닐아민계 고분자 화합물은, 하기의 화학식 4a 내지 4d로 표시되는 반복 단위를 1종 이상 포함할 수 있다.

[0047] [화학식 4a]



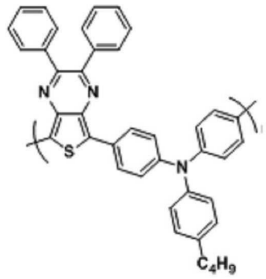
[0048]

[0049] [화학식 4b]



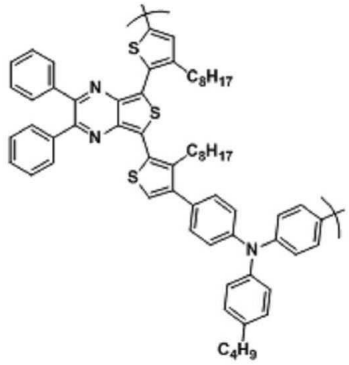
[0050]

[0051] [화학식 4c]



[0052]

[0053] [화학식 4d]



[0054]

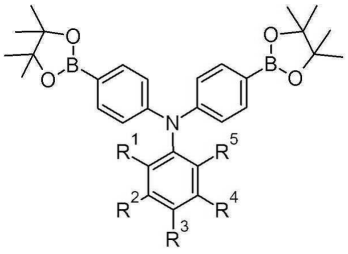
[0055] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 트리페닐아민계 고분자 화합물은, 3000 내지 500000 Mw(중량 평균 분자량)을 갖는 것일 수 있다.

[0056] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 트리페닐아민계 고분자 화합물은, 가역적 전계변색성 화합물일 수 있다.

[0057] 본 발명의 또 다른 양상에 따라,

[0058] 하기의 화학식 3으로 표시되는 화합물 및 하기의 화학식 5로 표시되는 화합물을 친핵성치환반응시켜 트리페닐아민계 고분자 화합물을 합성하는 단계; 를 포함하는, 트리페닐아민계 고분자의 제조방법에 관한 것이다.

[0059] [화학식 3]



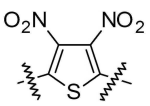
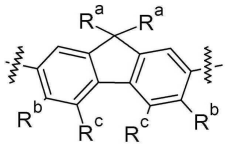
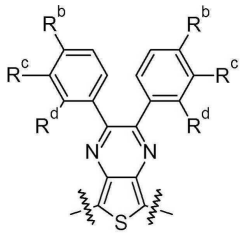
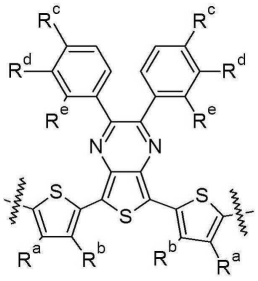
[0060]

[0061] (여기서, R1, R2, R3, R4, 및 R5는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

[0062] [화학식 5]

[0063] Y-R-Y

[0064] (여기서, Y는, F, Cl, Br 또는 I이다. R은,

[0065] , , , 및  에서 선택되고, 여기서, Ra 내지 Re는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이다.)

[0066] 본 발명의 또 다른 양상은,

[0067] 본 발명에 의한 트리페닐아민계 고분자; 및 용매; 를 포함하는, 전계변색성 조성물에 관한 것이다.

[0068] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는, 디클로로메탄, 클로로포름, N,N-디메틸폼아마이드(DMF), 톨루엔, 메탄올, 물 및 테트라하이드로퓨란 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0069] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 트리페닐아민계 고분자는, 전계변색성 조성물 100 중량부에 대해 1 중량부 내지 10 중량부로 포함될 수 있다.

[0070] 본 발명의 또 다른 양상에 따라,

[0071] 제1 투명전극; 제2 투명전극; 전해질층; 및 상기 제1 투명전극 및 상기 제2 투명 전극 사이에 본 발명에 의한 트리페닐아민계 고분자 화합물을 포함하는 전계변색층; 을 포함하는, 전계변색 소자에 관한 것이다.

[0072] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제1 투명 전극, 제2 투명 전극 또는 이 둘과 전계변색층의 사이에 전해질층을 포함하고, 상기 전해질층은, 액체 전해질, 이온성 액체 전해질, 이온성 겔 전해질, 및 고분자 전해질로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

발명의 효과

[0073] 본 발명은, 트리페닐아민 유도체를 적용하여 다양한 발색 범위를 갖는 트리페닐아민계 고분자를 제공할 수 있고, 이러한 트리페닐아민계 고분자의 조합을 통하여 넓은 발색 범위를 갖는 전계변색 소자를 제공할 수 있다.

[0074] 본 발명에 의한 트리페닐아민계 고분자는, 유기용매에 대한 용해성이 우수하여 균일한 대면적 박막을 제공할 수 있다.

[0075] 본 발명에 의한 트리페닐아민계 고분자는, 산화와 환원상태(oxidation to reduction state) 간의 전환에서 우수한 가역성 전계 색 변화를 나타낼 수 있다.

[0076] 본 발명은, 본 발명에 의한 트리페닐아민계 고분자를 적용하여 발색이 균일하고 전압 인가에 따라 가역적 색변환이 가능한 전계변색 소자를 제공할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0077] 도 1은, 본 발명의 일 실시예에 따른, 본 발명에 의한 트리페닐아민계 고분자를 포함하는 전계변색 소자의 구성을 예시적으로 간략하게 나타낸 것이다.

도 2는, 본 발명의 실시예 1 내지 4에서 제조된 트리페닐아민계 폴리머에 대한 사이클릭볼타모그램을 나타낸 것이다.

도 3은, 본 발명의 실시예 1 내지 4에서 제조된 트리페닐아민계 폴리머의 전계변색에 대한 이미지를 나타낸 것이다.

도 4는, 본 발명의 실시예 1 내지 4에서 제조된 트리페닐아민계 폴리머를 포함하는 전계변색 소자를 간략하게 나타낸 것이다.

도 5a 내지 도 5d는, 본 발명의 실시예 1 내지 4에서 제조된 트리페닐아민계 폴리머에 대한 흡수 전기분광특성을 나타낸 것이다.

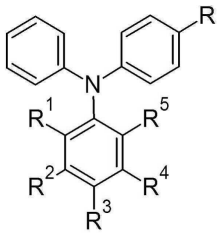
발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0078] 이하 본 발명의 실시예들을 상세히 설명한다. 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어들은 본 발명의 바람직한 실시예를 적절히 표현하기 위해 사용된 용어들로서, 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 본 발명이 속하는 분야의 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 따라서, 본 용어들에 대한 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다.

[0079] 본 발명은, 트리페닐아민 화합물에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 트리페닐아민 화합물은, 자연 상태에서 전자 공여성(electron-donating)을 가지면서, 우수한 전기화학적 안정성, 광전자성 및 우수한 가역적 전계변색성을 나타낼 수 있다.

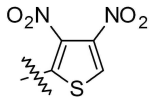
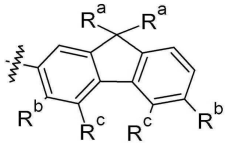
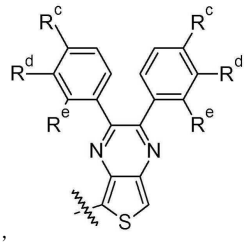
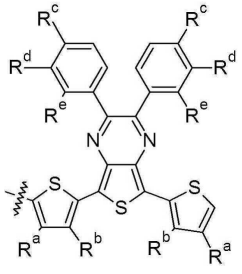
[0080] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 트리페닐아민 화합물은, 하기의 화학식 1로 표시되는 트리페닐아민계 유도체를 포함할 수 있으며, 상기 트리페닐아민계 유도체는, 가역적 전계변색성을 나타낼 수 있다.

[0081] [화학식 1]

[0082] 

[0083] 예를 들어, 상기 화학식 1에서,

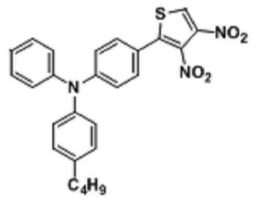
[0084] R1, R2, R3, R4, 및 R5는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기일 수 있다. 바람직하게는, R1, R2, R3, R4, 및 R5는 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기일 수 있으며, 바람직하게는 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기일 수 있으며, 더 바람직하게는 R1, R2, R4, 및 R5는 수소이고, R3는 직쇄 또는 분지쇄 C4-C10 알킬기일 수 있다.

[0085] R은, , ,  및  에서 선택되고

[0086] 여기서, Ra 내지 Re는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기일 수 있으며, 바람직하게는 Ra 내지 Re는 서로 동일하거나 상이하고 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 더 바람직하게는 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기일 수 있다.

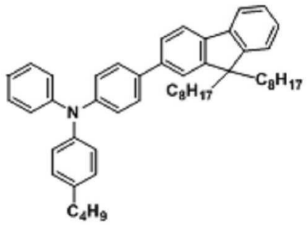
[0087] 예를 들어, 상기 트리페닐아민계 유도체는, 하기의 화학식 1a 내지 1b에서 선택될 수 있다.

[0088] [화학식 1a]



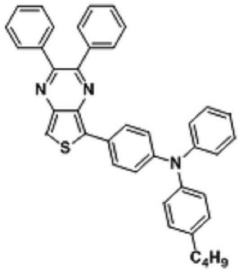
[0089]

[0090] [화학식 1b]



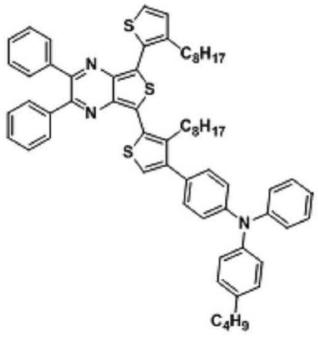
[0091]

[0092] [화학식 1c]



[0093]

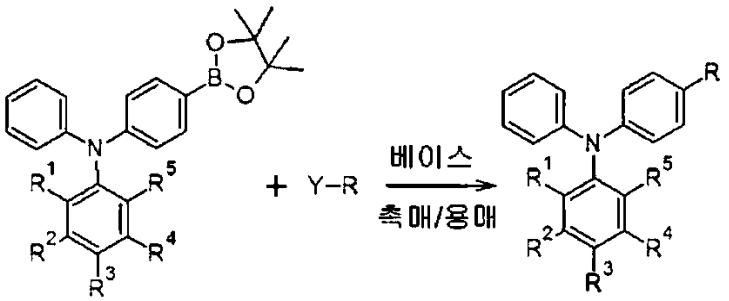
[0094] [화학식 1d]



[0095]

[0096] 본 발명은, 본 발명에 의한 트리페닐아민 화합물의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 반응식 1의 하기의 화학식 2로 표시되는 화합물 및 하기의 화학식 3으로 표시되는 화합물을 친핵성 치환반응시켜 화학식 1로 표시되는 트리페닐아민 화합물을 합성하는 단계; 를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 친핵성 치환 반응은, 스즈키 커플링 반응일 수 있다.

[0097] [반응식 1]



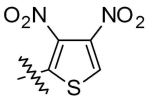
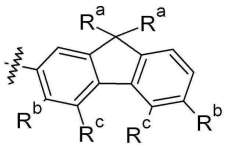
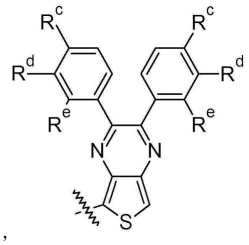
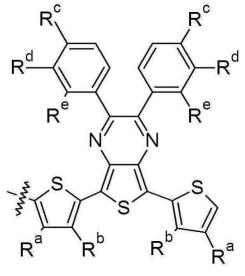
[화학식 2] [화학식 3] [화학식 1]

[0098]

[0099] 예를 들어, 화학식 2에서,

[0100] R1, R2, R3, R4, 및 R5는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이며,

[0101] 예를 들어, 화학식 3에서,

[0102] Y는, F, Cl, Br 또는 I이며, 바람직하게는 Br이고, R은, , , , 및 에서 선택되고, Ra 내지 Re는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기일 수 있다.

[0103] 예를 들어, 용매는, 디클로로메탄, 클로로포름, N,N-디메틸폼아마이드(DMF), 톨루엔, 메탄올, 물 및 테트라하이드로퓨란 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0104] 예를 들어, 촉매는, Pd(0) 또는 Pd(II) 팔라듐 금속 촉매이며, bis(dibenzylideneaceton)palladium($Pd(dba)_2$);

[0105] Bis(triphenylphosphine)palladium(II)dichloride($PdCl_2(PPh_3)_2$);

Pd(PPh3)4(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0)) 등 일 수 있다.

[0106] 예를 들어, 상기 베이스는, K_2CO_3, Na_2CO_3, NaH, KH, Na_3PO_4, K_3PO_4, 또는 NaOR1 또는 KOR1(여기서, R1은, C1-C6 알킬이다)일 수 있다. 상기 베이스는, 화학식 3의 화합물에 대해 0.1 내지 8 당량; 또는 5 내지 8당량량으로 첨가될 수 있다.

[0107] 예를 들어, 상기 반응하는 단계는, 화학식 2 및 화학식 3의 화합물을 각각 용매 내에서 용해한 이후 베이스를 첨가하여 혼합하고, 촉매의 존재 하에서 85 ℃ 내지 90 ℃에서 반응시간은 48 시간 내지 72 시간 동안 교반하면서 반응을 진행할 수 있다. 반응 이후에 본 발명의 기술 분야에서 이용되는 통상적인 방법으로 여과 등의 분리, 추출, 재결정, 크포마토그래피 등의 정제, 건조 등을 이용하여 반응 생성물을 획득할 수 있다.

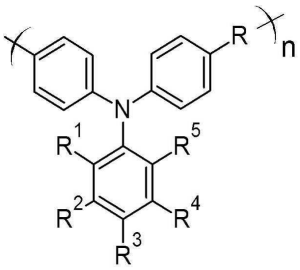
[0108] 예를 들어, 화학식 2 및 화학식 3의 화합물은, 각각 0.01 내지 0.03M; 또는 0.02 M 의 농도로 용매 용해되어 혼합될 수 있다. 상기 반응 화합물의 농도가 상기 범위 내에 포함되면 반응 화합물의 함량 증가에 따른 용해도 감소를 방지하고, 함량 감소에 따른 수율 감소를 방지할 수 있다.

[0109] 본 발명은, 트리페닐아민계 폴리머에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른, 트리페닐아민계 폴리머는, 본

발명에 의한 트리페닐아민 유도체로 이루어진 반복단위를 포함하고, 가역성이 우수한 전계변색 특성을 제공하고, 유기 용매에 대한 용해성이 우수하여 대면적의 박막의 제조 시 균일한 막 형성이 가능할 뿐만 아니라, 균일한 발색을 제공할 수 있다.

[0110] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 트리페닐아민계 폴리머는, 본 발명에 의한 트리페닐아민 유도체를 포함하며, 본 발명의 일 예로, 본 발명에 의한 트리페닐아민계 폴리머는, 하기의 화학식 4로 표시되는 반복 단위 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0111] [화학식 4]

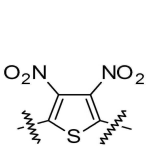
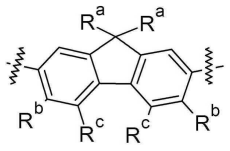
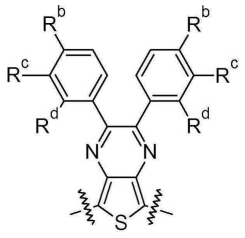
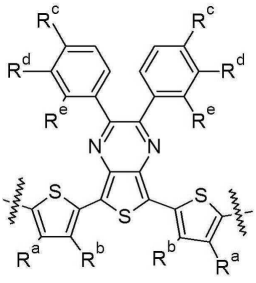
[0112] 

[0113] 예를 들어, 상기 화학식 1에서,

[0114] R1, R2, R3, R4, 및 R5는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기일 수 있다. 바람직하게는, R1, R2, R3, R4, 및 R5는 서로 동일하거나 상이하고, 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기일 수 있으며, 더 바람직하게는 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기일 수 있으며, 더 바람직하게는 R1, R2, R4, 및 R5는 수소이고, R3는 직쇄 또는 분지쇄 C4-C10 알킬기일 수 있다. n은, 1 내지 200의 정수일 수 있다.

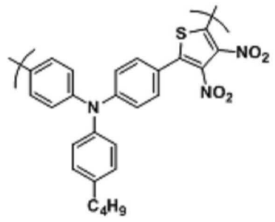
[0115] R은,

[0116]

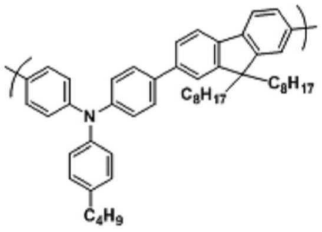
[0117] , , , 및 에서 선택되고, 여기서, Ra 내지 Re는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기일 수 있으며, 바람직하게는 Ra 내지 Re는 서로 동일하거나 상이하고 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 더 바람직하게는 수소 또는 직쇄 또는 분지쇄 C1-C10 알킬기일 수 있다.

[0118] 본 발명의 일 예로, 상기 트리페닐아민계 고분자 화합물은, 하기의 화학식 4a 내지 4d로 표시되는 반복 단위 중 1종 이상 포함할 수 있다.

[0119] [화학식 4a]

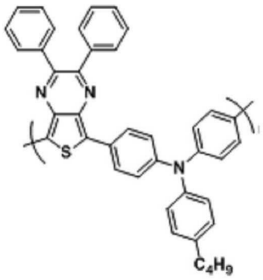
[0120] 

[0121] [화학식 4b]



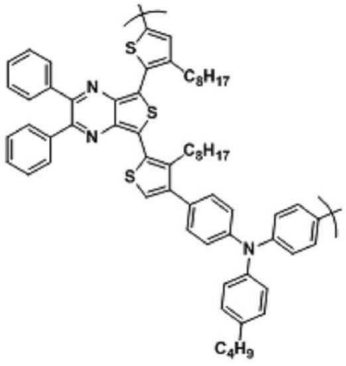
[0122]

[0123] [화학식 4c]



[0124]

[0125] [화학식 4d]

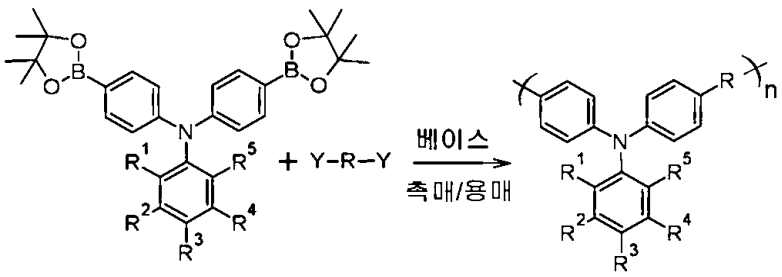


[0126]

[0127] 본 발명의 일 예로, 상기 트리페닐아민계 고분자 화합물은, 3000 내지 500000 Mw(중량 평균 분자량); 바람직하게는 3000 내지 100000 Mw(중량 평균 분자량일 수 있다.

[0128] 본 발명은, 본 발명에 의한 트리페닐아민계 고분자의 제조방법에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 제조방법은, 반응식 2의 하기의 화학식 5로 표시되는 화합물 및 하기의 화학식 6으로 표시되는 화합물을 친핵성치환반응시켜 트리페닐아민계 고분자를 합성하는 단계; 를 포함할 수 있다. 예를 들어, 상기 친핵성 치환반응은, 스즈키 커플링 반응일 수 있다.

[0129] [반응식 2]

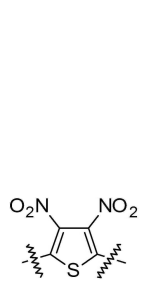
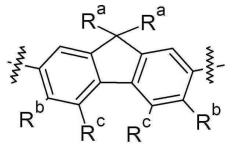
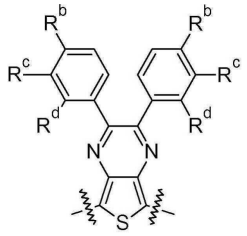
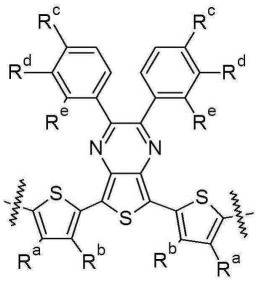


[화학식 5] [화학식 6] [화학식 4]

[0130]

[0131] 예를 들어, 화학식 5에서, R1, R2, R3, R4, 및 R5는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이며,

[0132] 예를 들어, 화학식 6에서, Y는, F, Cl, Br 또는 I이며, 바람직하게는 Br이고, R은,

[0133] , , , 및 에서 선택되고, Ra 내지 Re는, 서로 동일하거나 상이하고, 수소, 직쇄 또는 분지쇄 C1-C20 알킬기, 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알케닐기, 또는 직쇄 또는 분지쇄 C2-C20 알키닐기이며, Y는 할로겐 원소이다.

[0134] 예를 들어, 트리페닐아민계 고분자의 제조방법에서 2종 이상의 화학식 6로 표시되는 유도체를 투입하여, 2종 이상의 반복 단위로 이루어진 공중합체를 형성할 수 있다.

[0135] 예를 들어, 용매는, 디클로로메탄, 클로로포름, N,N-디메틸폼아마이드(DMF), 톨루엔, 메탄올, 물 및 테트라하이드로퓨란 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0136] 예를 들어, 촉매는, Pd(0) 또는 Pd(II) 팔라듐 금속 촉매이며, bis(dibenzylideneaceton)palladium($Pd(dba)_2$); Bis(triphenylphosphine)palladium(II)dichloride($PdCl_2(PPh_3)_2$); Pd(PPh3)4(tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0))등 일 수 있다.

[0137] 예를 들어, 상기 베이스는, K_2CO_3,Na_2CO_3,NaH,KH,Na_3PO_4,K_3PO_4,또는 NaOR1 또는 KOR1(여기서, R1은, C1-C6 알킬이다). 상기 베이스는, 화학식 6 화합물에 대해 0.1 내지 8 당량; 또는 5 내지 8 당량으로 첨가될 수 있다.

[0138] 예를 들어, 상기 반응하는 단계는, 화학식 5 및 화학식 6의 화합물을 각각 용매 내에서 용해한 이후 베이스를 첨가하여 혼합하고, 촉매의 존재 하에서 상온 내지 100 ℃; 또는 상온 내지 90 ℃에서 1 시간 내지 30 시간; 또는 10 시간 내지 24 시간 동안 교반하면서 반응을 진행할 수 있다. 반응 이후에 본 발명의 기술 분야에서 이용되는 통상적인 방법으로 여과 등의 분리, 추출, 재결정, 크포마토그래피 등의 정제, 건조 등을 이용하여 반응 생성물을 획득할 수 있다.

[0139] 예를 들어, 화학식 5 및 화학식 6의 화합물은, 각각 10 내지 40 M%의 농도로 용매에 용해되어 혼합될 수 있다. 상기 반응 화합물의 농도가 상기 범위 내에 포함되면 반응 화합물의 함량 증가에 따른 용해도 감소를 방지하고, 함량 감소에 따른 수율 감소를 방지할 수 있다.

[0140] 본 발명은, 전계변색성 조성물에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른, 전계변색성 조성물은, 본 발명에 의한 트리페닐아민계 고분자를 적용하여, 균일한 표면과 균일한 발색을 갖는 박막을 제공할 수 있다.

[0141] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 전계변색성 조성물은, 본 발명에 의한 트리페닐아민계 고분자; 및 용매; 를 포함할 수 있다.

[0142] 본 발명의 일 예로, 상기 트리페닐아민계 고분자는, 조성물 100 중량부에 대해 1 내지 10 중량부; 또는 1 내지 5 중량부; 로 포함될 수 있고, 상기 범위 내에 포함되면 트리페닐아민계 고분자의 함량 증가에 따른 용해도 감소를 방지하면서, 대면적 박막의 제조 시 균일한 막 형성을 가능하게 한다.

[0143] 본 발명의 일 실시예에 따라, 상기 용매는, 디클로로메탄, 클로로포름, N,N-디메틸폼아마이드(DMF), 톨루엔, 메탄올, 물 및 테트라하이드로퓨란 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0144] 본 발명의 일 예로, 본 발명의 전계변색성 조성물은, 본 발명의 기술 분야에서 적용되는 첨가제를 더 포함할 수 있으며, 예를 들어, 코팅 보조제, 분산제, 이산화티탄(TiO_2),산화 아연(ZnO) 등의 무기입자 등일 수 있으나, 본 명세서에는 특별히 제한하지 않는다.

[0145] 본 발명은, 전계변색 소자에 관한 것으로, 본 발명의 일 실시예에 따른, 전계변색 소자는, 본 발명에 의한 트리

페닐아민계 고분자 화합물을 포함하고, 우수한 가역성 전계변색을 나타내고, 넓은 색 범위를 나타낼 수 있다.

[0146] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명에 의한 전계변색 소자는, 제1 투명전극(10a); 제2 투명전극(10b); 전계변색층(20); 및 전해질층(30); 을 포함할 수 있다.

[0147] 본 발명의 일 예로, 제1 투명전극(10a) 및 제2 투명전극(10b)은, 투명기판 상에 투명전극층이 형성된 것으로, 상기 투명기판은, 폴리에스테르계, 폴리카보네이트계, 폴리에테르설폰계, 아크릴계 고분자 등의 고분자 필름 또는 유리기판일 수 잇으며, 상기 투명전극층은, 산화아연(Zinc Oxide (ZnO)), 산화주석(Tin Oxide (SnO_2))및 산화인듐주석(Indium Tin Oxide (ITO))으로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0148] 본 발명의 일 예로, 전계변색층(20)은, 제1 투명전극(10b) 및 제2 투명전극(10a) 사이에 형성되고, 화학식 4로 표시되는 반복단위를 포함하는 트리페닐아민계 고분자 화합물 중 1종 이상을 포함할 수 있다.

[0149] 예를 들어, 전계변색층(20)은, 단일층 또는 복수층으로 형성될 수 있고, 1종의 트리페닐아민계 고분자 화합물로 이루어진 박막으로 형성될 수 있거나 2종 이상의 트리페닐아민계 고분자 화합물이 혼합된 하나의 박막으로 형성되거나 또는 각각의 박막으로 형성될 수 있다.

[0150] 예를 들어, 전계변색층(20)은, 다양한 배열 또는 다양한 형상의 패턴으로 이루어진 박막을 형성할 수 있으며, 예를 들어, 도 1(b) 및 도 1(c)를 참조하면, 띠 모양의 A 단위 패턴 및 B 단위 패턴이 서로 교차되어 형성될 수 있고, 사각형 형태의 A 단위 패턴 및 B 단위 패턴이 바둑판 배열로 형성될 수 있다. A 단위 패턴 및 B 단위 패턴은, 서로 상이한 트리페닐아민계 고분자 화합물을 포함할 수 있다. 이러한 다양한 종류의 전색성 물질을 구성하여 넓은 색 범위 내에서 전계변색 효과를 얻을 수 있으며, 적용되는 분야에 따라 발색 범위를 조정하여 최적의 전계변색 효과를 얻을 수 있다.

[0151] 본 발명의 일 예로, 전계변색층(20)은, 본 발명에 의한 전계변색성 조성물을 이용하여 스핀 코팅, 롤 코팅, 스프레이 코팅 등으로 형성될 수 있으며, 600 nm내지 800 nm두께로 형성될 수 있다. 전계변색층(20)의 두께가 상기 범위 내에 포함되면, 전계변색을 효과적으로 감지가 가능하고, 두께의 증가에 따른 제조비용의 증가 및 소자의 구동 비용의 증가를 낮출 수 있다.

[0152] 본 발명의 일 예로, 전해질층(30)은, 제1 투명 전극(10a), 제2 투명 전극(10b) 또는 이 둘과 전계변색층(20)의 사이에 형성될 수 있다.

[0153] 예를 들어, 전해질층(30), 액체 전해질, 이온성 액체 전해질, 이온성 겔 전해질, 및 고분자 전해질로 이루어진 군에서 선택된 1종 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 이온성 겔 전해질일 수 있다.

[0154] 본 발명의 일 예로, 본 발명에 의한 전계변색 소자는, 0.5 V 내지 3 V 범위의 전위창을 가지며, 바람직하게는 1 V 내지3 V; 더 바람직하게는 1.5 V 내지 2.8 V; 일 수 있다.

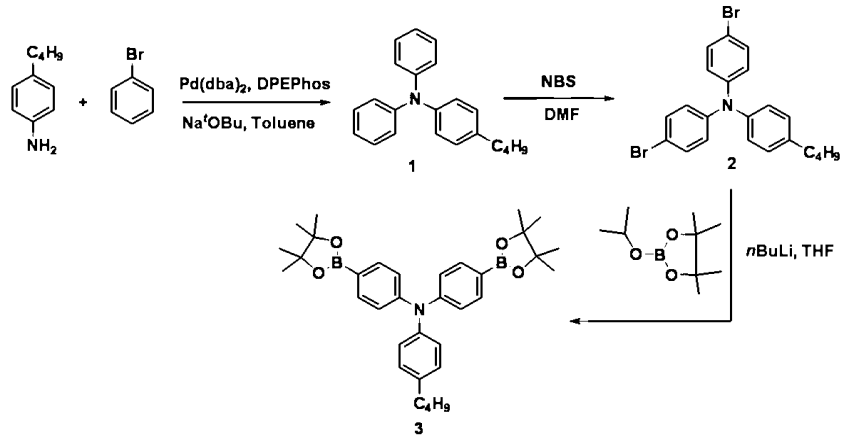
[0155] 본 발명의 일 실시예에 따라, 본 발명의 기술 분야에서 이용되는 구성을 더 포함할 수 있으며, 예를 들어, 유리, 폴리머 등으로 이루어진 스페이서, 전극, 실링재 등일 수 있으며, 본 명세서에는 구체적으로 언급하지 않는다.

[0156] 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하지만, 본 발명은 이에 한정되는 것이 아니고, 하기의 특허 청구의 범위, 발명의 상세한 설명 및 첨부된 도면에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있다.

[0157] **제조예 1**

[0158] 화합물 1 내지 화합물 3은 하기의 스킴 1에 따라 합성하였다.

[0159] [스킴 1]



[0160]

[0161] **화합물(1)**

[0162] **4-부틸-N,N-디페닐아닐린(4-butyl-N,N-diphenylaniline, 1)**

[0163] 브로모벤젠(Bromobenzene, 26.69 g, 170 mmol), 4-부틸아닐린(4-butylaniline, 8.344 g, 56 mmol) 및 소듐-터트-부톡사이드(sodium tert-butoxide, 19.23 g, 200 mmol)이 불활성 분위기에서 톨루엔(160 mL) 내의 DPEPhos(bis[2-(diphenylphosphino) phenyl]ether) (0.914 g, 1.7 mmol) 및 Pd(dba)2(bis(dibenzylideneaceton)palladium)(0.789 g, 1.3 mmol)의 용액에 첨가되었다. 혼합 용액은, 90 ℃에서 24 h 동안 교반되었다. 반응 혼합물은 상온까지 냉각하였고, 500 mL 물을 첨가하고, 혼합물은 에틸 아세테이트로 추출되었다(2 X 250 mL). 혼합된 유기층은, 황산나트륨으로 수분을 제거하고 감압증발로 농축되고, 실리카 겔컬럼 크로마토그래피(헥산 내의 10% 에틸 아세테이트)에 의해 정제되어 노란색이고 끈적한 오일의 생성물 14.02 g (83 %)을 획득하였다.

[0164] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.17-7.08 (m, 4H), 7.01-6.83 (m, 10H), 2.52-2.44 (t, J=7.7Hz,2H),1.57-1.44(m,2H),1.35-1.21(m,2H),0.90-0.81(t,J=7.3Hz,3H)ppm; ^{13}CNMR(300MHz,$CDCl_3$): δ 148.1, 145.3, 137.7, 129.2, 129.1, 124.7, 123.7, 122.1, 35.0, 33.6, 22.4, 13.9 ppm; IR v_{max}incm^{-1}(in$CHCl_3$):2930,1589,1508,1491,1276,1075,903,833,723,649,621;ESI-MS:302[$M+H^+$]$^+$.

[0165] **화합물(2)**

[0166] **4-브로모-N-(4-브로모페닐)-N-(4-부틸페닐)아닐린(4-bromo-N-(4-bromophenyl)-N-(4-butylphenyl)aniline, 2)**

[0167] 화합물 2는, 보고된 공정(Hong H, Jo MY, Ha YE, Kim JH. Synthesis and characterization of thermally cross-linkable trimer based on triphenylamine. Macromolecular Research 2013;21:321-6)에 의해 제조되었다. N-브로모숙신이미드(N-bromosuccinimide, NBS) (5.69 g, 32 mmol)은, DMF (70 mL) 내의 4-부틸-N,N-디페닐아닐린(4-butyl-N,N-di페닐아닐린, 1) (5.032 g, 16 mmol) 용액에 첨가되었다. 혼합물은, 상온에서 12 h 동안 교반되었고, 200 mL의 물이 첨가되고, 혼합물은 에틸 아세테이트로 추출되었다(2 X 150 mL). 혼합된 유기층은, 황산나트륨으로 수분을 제거하고 농축된 이후에, 실리카 겔컬럼 크로마토그래피(헥산 내의 10% 에틸 아세테이트)에 의해 정제되어 노란색, 끈적한 오일의 생성물(6.85 g, 93%)을 획득하였다.

[0168] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.27-7.21 (m, 4H), 7.04-6.97 (d, J=8.3Hz,2H),6.93-6.80(m,6H),2.54-2.45(t,J=7.7Hz,2H),1.58-1.46(m,2H),1,37-1.22(m,2H),0.91-0.82(t,J=7.3Hz,3H)ppm; ^{13}CNMR(300MHz,$CDCl_3$): δ 146.7, 144.4, 138.8, 132.3, 129.6, 125.0, 115.0, 35.1, 33.7, 22.5, 14.1 ppm; IR v_{max}incm^{-1}(in$CHCl_3$):3014,2957,2929,2858,1578,1508,1483,1310,1280,1214,1176,1102,1071,1006,908,820,748,667;ESI-MS:460[$M+H^+$]$^+$.

[0169] **화합물(3)**

[0170] **4-부틸-N,N-비스(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)페닐)아닐린(4-butyl-N,N-bis(4-(4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolan-2-yl)phenyl)aniline, 3)**

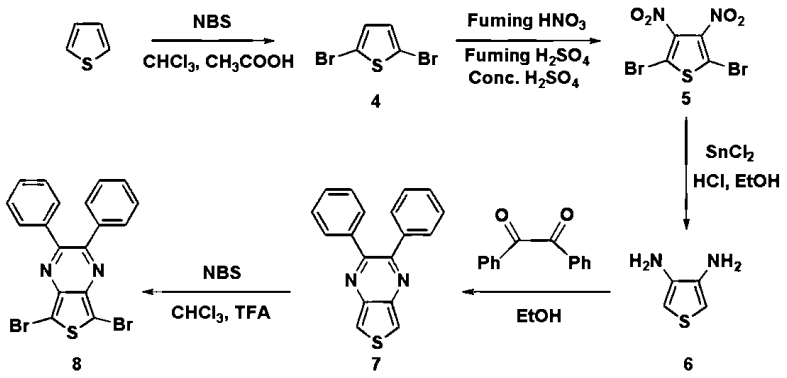
[0171] 화합물 3은, 보고된 공정(Chu Y-L, Cheng C-C, Yen Y-C, Chang F-C. A new supramolecular hole injection/transport material on conducting polymer for application in light-emitting diodes. Advanced materials 2012;24:1894-8)에 따라 제조되었다. 무수 THF (45 mL) 내의 4-브로모-N-(4-브로모페닐)-N-(4-부틸페닐)아닐린(1.97 g, 4.3 mmol) 용액은, 질소 분위기 하에서 -78 ℃까지 냉각되었다. nBuLi (2.5 M/헥산, 4.3 mL, 10.7 mmol)이 적하방식으로 첨가되고, 혼합물은, 동일한 온도에서 1 h 동안 교반되었다. 다음으로, 2-이소프로필-4,4,5,5-테트라에틸-1,3,2-디옥사보로란(2-isopropoxy-4,4,5,5-tetramethyl-1,3,2-dioxaborolane, 2.7 mL, 12.8 mmol)이 첨가되고, 혼합물은, -78 ℃에서 2 h 동안 교반되었다. 반응은, 물의 첨가로 정지되고, 에틸아세테이트로 추출되며, 유기층은, 황산나트륨으로 수분을 제거하였다. 용매는 제거되고, 크루드 생성물은 메탄올을 이용한 재결정으로 정지되어 화이트 고체(1.26 g, 53%)를 획득하였다.

[0172] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.63-7.55 (d, J=8.3Hz,4H),7.04-6.90(m,8H),2.55-2.47(t,J=7.6Hz,2H),1.60-1.46(m,2H),1.35-1.22(m,24H),0.91-0.83(t,J=7.3Hz,3H)ppm; ^{13}CNMR(600MHz,$CDCl_3$): δ 150.3, 144.4, 138.9, 135.9, 129.9, 125.8, 122.4, 83.5, 35.0, 33.5, 24.8, 22.4, 13.9 ppm; IR v_{max}incm^{-1}(inKBr):3028,2975,1592,1271,1213,1139,857,826,738,673;ESI-MS:554[$M+H^+$]$^+$.

[0173] **제조예 2**

[0174] 화합물 4 내지 화합물 8은 하기의 스킴 2에 따라 합성하였다.

[0175] [스킴 2]

[0176] 

[0177] **화합물(4)**

[0178] **2,5-디브로모티오펜(2,5-dibromothiophene, 4)**

[0179] 화합물 4는, 보고된 공정(Kellogag RM, Schaap AP, Harper ET, wynberg NDH. Acid-catalyzed brominations, deuterations, rearrangements, and debrominations of thiophenes under mild conditions. J Org Chem 1968;33:2902-9)에 따라 제조되었다. N-브로모숙신이미드(60 g, 0.33 mol)이 아세트산 및 클로로포름 50:50 (v/v)의 혼합물 250 mL 내에 티오펜(14.0 g, 0.16 mol)의 용액에 첨가되었다. 혼합물은, 15분 동안 환류되었다. 상온으로 냉각한 이후에, 물이 첨가되고, 혼합물은, 클로로포름으로 추출되었다. 유기상은, 황산나트륨으로 수분을 제거하고, 감압 증발로 농축되었다. 크루드 조성물은, 헥산으로 컬럼 크로마토그래피로 정제되어 액상의 원하는 화합물(31.5 g, 84%)을 획득하였다. ^{1}HNMR(600MHz,$CDCl_3$): δ 6.75 (s, 2H) ppm; ^{13}CNMR(300MHz,$CDCl_3$): δ 130.2, 111.5 pm; IR v_{max}incm^{-1}($inCHCl_3$):3095,2953,1567,1516,1202,1032,779,710,689;ESI-MS:241[$M+H^+$]$^+$.

[0180] **화합물(5)**

[0181] **2,5-디브로모-3,4-디니트로티오펜(2,5-dibromo-3,4-dinitrothiophene, 5)**

[0182] 화합물 5는, 보고된 공정(Mozingo R, Harris SA, Wolf DE, Hoffhine CE, Easton, NR, Folkers K, et al. Hydrogenation of Compounds Containing Divalent Sulfur. J Am Chem Soc1945;67:2092-5, Hailu H, Atsbeha B, Admassie S, Mammo W, Raju VJT, Chebude Y, et al. Variable denticity of a multidentate terthiophene derivative towards ni(ii) and zn(ii) structural studies. Bull Chem Soc Ethiop 2011;25:221-31]으로 제조되었다. 발열 H_2SO_4(110mL),발열 HNO_3(60mL) 및 농축된 H_2SO_4(73mL)가 플라스크 내에서 혼합되고, 아이스 배스 내에서 냉각되었다. 2,5-디브로모티오펜 4(2,5-dibromothiophene, 21.54 g, 89 mmol)이 적하 방식으로 첨가되고, 온도는 20-30 ℃로 유지되었다. 반응은, 4 h 동안 교반된 이후에 아이스에 담겨 졌다. 고체 잔류물은, 여과되고 물로 세척된 이후에 컬럼 크로마토그래피(20 % 헥산 내의 에틸 아세테이트)로 정제하여 연한 노란색 분말(25.94 g, 88%)을 획득하였다.

[0183] ^{13}C NMR (600 MHz, DMSO-d_6): δ 139.7, 116.5 ppm; IR ν_{max}incm^{-1}(inKBr):2850,2627,1536,1496,1452,1079,800,748,733;ESI-MS:330[M-H^+]$^+$.

[0184] **화합물(6)**

[0185] **피오펜-3,4-디아민(Thiophene-3,4-diamine, 6)**

[0186] 화합물 6은, 보고된 공정(Liu X, Li L, Sun J, Yan Y, Shu X, Liu B, Sha W, Feng H, Sun S, Zhu J, et al. A Coordination complex system for generic, ultrafast, and sensitive multimode fluorescent staining of biomolecules. Inorg Chem 2012;51:188-92)으로 제조되었다. 화합물 5 (3.53 g, 11 mmol) 및 HCl/에탄올 혼합물(48 mL/69 mL)은, 플라스크 내에서 교반되고, 아이스 배스 내에서 냉각되었다. 틴(II) 클로라이드 디하이드레이트(81 g, 360 mmol)는, 25 ℃의 온도를 유지하도록 소량으로 첨가되었다. 반응물은, 밤새 교반되고, 상기 용액이 pH 10가 되도록 4 M KOH이 첨가되었다. 용액은, 에틸 아세테이트로 추출되고, 유기층은, 황산 나트륨으로 건조된 이후에 컬럼 크로마토그래피(70 % 헥산 내의 에틸 아세테이트)로 정제되어 갈색 고체(0.5 g, 40%)를 획득하였다.

[0187] ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 6.17 (s, 2H), 3.35 (s, 4H) ppm; ^{13}CNMR(600MHz,$CDCl_3$): δ 136.9, 101.4 ppm; IR ν_{max}incm^{-1}(inKBr):3355,3279,1605,1475,1442,1259,1090,772,702,645.

[0188] **화합물(7)**

[0189] **2,3-디페닐티에노[3,4-b]피라진(2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazine, 7)**

[0190] 화합물 6 (0.45 g, 3.95 mmol)은, 에탄올(85 mL) 내의 벤질 (0.91 g, 4.34 mmol)에 첨가되고, 밤새 환류되었다. 용액은, 감압 증발되고 컬럼 크로마토그래피(헥산 내의 10% 에틸 아세테이트)로 정제되어 노란색 고체(0.81 g, 71%)를 획득하였다.

[0191] ^1H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 8.05 (s, 2H), 7.46-7.29 (m, 10H) ppm; ^{13}CNMR(600MHz,$CDCl_3$): δ 153.4, 141.6, 139.1, 129.6, 128.8, 128.1, 117.5 ppm; IR ν_{max}incm^{-1}(inKBr):3084,3054,1597,1576,1231,1074,839,816,723;ESI-MS:289[M+H^+]$^+$.

[0192] **화합물(8)**

[0193] **5,7-디브로모-2,3-디페닐티에노[3,4-b]피라진(5,7-dibromo-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazine, 8)**

[0194] NBS(0.97 g, 5.4 mmol)는, 클로로폼/트리플루오로아세트산(chloroform/trifluoroacetic acid, 16 mL; 1:1 v/v)의 혼합물 내의 화합물 7(0.75 g, 2.6 mmol)에 첨가되었고, 혼합물은, 빛이 차단된 상태에서 밤새 교반되었다. 혼합물은 에틸 아세테이트로 추출되고, 황산나트륨으로 수분을 제거한 이후에 감압 증발하고, 컬럼 크로마토그래피(헥산 내의 50% 디클로로메탄)로 정제되어 초록빛-노란색 고체(0.86 g, 74%)를 획득하였다.

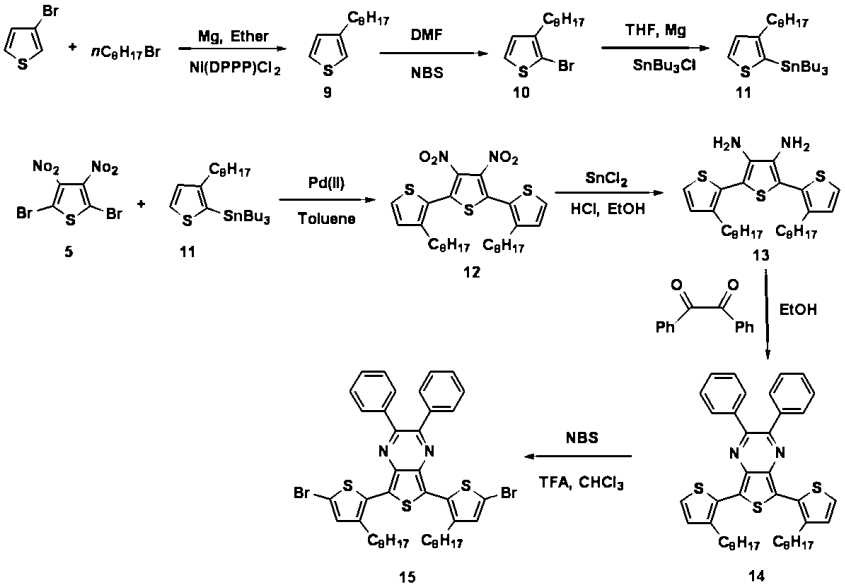
[0195] ^1H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.46-7.27(m, 10H) ppm; ^{13}CNMR(600MHz,$CDCl_3$): δ 154.7, 139.3, 138.2, 129.8,

129.3, 128.1, 104.9 ppm; IR ν_{max}incm^{-1}(inKBr):3051,1596,1523,1253,1025,811,763,739;ESI-MS:447[M+H$^+$]$^+$.

[0196] **제조예 3**

[0197] 화합물 9 내지 화합물 15의 합성은, 하기의 스킴 3에 따라 제조되었다.

[0198] [스킴 3]



[0199]

[0200] **화합물(9)**

[0201] **3-옥틸티오펜 (3-octylthiophene, 9):**

[0202] 화합물 9는, 보고된 공정(Chochos CL, Economopoulos SP , Deimede V, Gregoriou VG, Lloyd MT, Malliaras GG, Kallitsis JK, et al. Synthesis of a soluble n-type cyano substituted polythiophene derivative: a potential electron acceptor in polymeric solar cells. J Phys Chem C 2007; 111:10732-40)에 의해 제조되었다. 1-브로모옥탄(1-bromooctane, 28.7 mL)은, 무수 디에틸 에테르(130 mL) 내의 마그네슘 (4.63 g, 193 mmol) 용액에 적하 방식으로 첨가되었다. 혼합물은, 2 h 동안 질소 분위기에서 교반되었다. 최종 그리냐르 시약이 3-브로모 티오펜(19 g, 116.6 mmol) 및 Ni(dppp)Cl_2(0.31g,0.571mmol)를 포함하는 플라스크에 적하 방식으로 첨가되었다. 24 h 동안 교반 및 가열 이후에, 반응 혼합물은, 아이스 배스 내에 담겨지고, HCl (2N)은, 디에틸에테르로 추출되었다. 유기층은, 황산나트륨으로 수분을 제거되고, 감압 증발로 농축되고, 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제되어 무색 오일(15.54 g, 68%)을 획득하였다.

[0203] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$):δ 7.20 (m, 1H), 6.90 (m, 2H), 2.61 (t, J=7.68,2H),1.67-1.55(m,2H),1.38-1.19(m,10H),0.88(t,J=6.52Hz,3H)ppm;^{13}CNMR(300MHz,$CDCl_3$):δ 143.2, 128.2, 124.9, 119.6, 31.8, 30.6, 30.3, 29.4, 29.3, 29.2, 22.6, 14.1 ppm; IR ν_{max}incm^{-1}(in$CHCl_3$):2926,2855,1462,1379,1082,904,725,649;ESI-MS:197[M+H$^+$]$^+$.

[0204] **화합물(10)**

[0205] **2-브로모-3-옥틸티오펜 (2-bromo-3-octylthiophene, 10)**

[0206] 화합물 10은, 보고된 공정(He M, Leslie TM, Sinicropi JA. Synthesis of chromophores with extremely high electro-opticactivity. 1. thiophene-bridge-based chromophores. Chem Mater 2002;14:4662-8)에 의해 제조되었다. 화합물 9 (5.49 g, 28 mmol)는 DMF (30 mL) 내의 N-브로모숙신이미드(NBS) (5.76 g, 28 mmol) 용액에 빛을 차단한 상태에서 적하방식으로 첨가되었다. 혼합물은, 상온에서 12 h 동안 교반되었다. 물(150 mL)이 첨가되고, 최종 혼합물은, 에틸 아세테이트(2 X 150 mL)로 추출되었다. 유기층은, 황산 나트륨으로 수분을 제거

하고, 농축되었다. 크루드 생성물은, 헥산을 이용한 컬럼 크로마토그래피에 의해 정제되어 무색 오일(6.95 g, 90%)의 원하는 화합물을 획득하였다.

[0207] ^{1}H NMR (600 MHz, $CDCl_3$): δ 7.18 (d, J=5.5Hz,1H),6.80(d,J=5.6Hz,1H),2.57(t,J=7.7Hz,2H),1.62-1.55(m,2H),1.38-1.24(m,10H),0.89(t,J=6.9Hz,3H)ppm; ^{13}CNMR(300MHz,$CDCl_3$): δ 141.8, 128.3, 125.0, 108.9, 31.9, 29.7, 29.4, 29.2, 29.2, 22.7, 14.1 ppm; IR ν_{max}incm^{-1}($inCHCl_3$):2953,2922,2853,1539,1462,1408,991,757,713,683;ESI-MS:276[M+H$^+$]$^+$.

[0208] **화합물(11)**

[0209] **트리부틸(3-옥틸티오펜-2-일)스타난(Tributyl(3-octylthiophene-2-yl)stannane, 11)**

[0210] 화합물 11은, 보고된 공정(Usta H, Risko C, Wang Z, Huang H, Deliomeroglu MK, Zhukhovitskiy A, Facchetti A, Marks TJ, et al. Design, synthesis, and characterization of ladder-type molecules and polymers. air-stable, solution-processable n-channel and ambipolar semiconductors for thin-film transistors via experiment and theory. J Am Chem Soc 2009;131:5586-608)에 따라 제조되었다. 10 (2.1 g, 7.6 mmol)의 용액은, 무수 THF (10 mL) 내의 마그네슘 (0.17 g, 7 mmol)의 환류된 서스펜션에 적하 방식으로 첨가되었다. 혼합물이 2 h 동안 환류된 이후에 무수 THF (10 mL) 내의 트리부틸틴 클로라이드(tributyltin chloride, 1.90 mL, 6.5 mmol)의 용액이 0 ℃에서 적하 방식으로 첨가되었다. 반응 혼합물은, 상온까지 온도를 높이고, 밤새 교반된 이후 혼합물에 물을 첨가하고 헥산으로 추출되었다. 유기층은, 황산 나트륨으로 수분을 제거하고, 감압 건조 이후에 무색 오일(3.4 g, 92%)을 획득하였다.

[0211] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.53 (d, J=4.6Hz,1H),7.10(d,J=4.6Hz,1H),2.59(t,J=7.9Hz,2H),1.77-1.49(m,8H),1.42-1.18(m,16H),1.16-1.07(m,6H),0.97-0.79(m,12H)ppm; ^{13}CNMR(300MHz,$CDCl_3$): δ 150.7, 130.8, 130.6, 129.1, 32.9, 32.2, 31.8, 29.8, 29.6, 29.3, 29.0, 27.3, 22.6, 14.1, 13.6, 10.8 ppm; IR ν_{max}incm^{-1}($inCHCl_3$):3097,1568,1517,1033,980,947,783,727,649;ESI-MS:486[M+H$^+$]$^+$

[0212] **화합물(12)**

[0213] **3',4'-디니트로-3,3''-디옥틸-2,2':5',2''-터트피오펜(3',4'-dinitro-3,3''-dioctyl-2,2':5',2''-terthiophene, 12):**

[0214] 화합물 12는, 보고된 공정(Beaupre´ S, Breton A-C, Dumas J, Leclerc M. Multicolored electrochromic cells based on poly(2,7-carbazole) derivatives for adaptive camouflage. Chem Mater 2009;21:1504-513)으로 제조되었다. 화합물 5 (2.2 g, 6.6 mmol) 및 11 (6.77 g, 13.8 mmol) 이 톨루엔 (30 mL) 내의 $PdCl_2(PPh_3)_2$(98mg)용액에 첨가되었다. 반응 혼합물은, 12 h 동안 질소 분위기에서 환류되었다. 반응 혼합물은 상온까지 냉각하였다. 용제는 제거되고, 크루드 생성물은, 실리카 겔 컬럼 크로마토그래피(헥산 내의 10% 에틸 아세테이트)로 정제되어 오렌지색 오일(3.3 g, 89%)의 원하는 화합물을 획득하였다.

[0215] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.49 (d, J=5.1Hz,2H),7.03(d,J=5.0Hz,2H),2.58(t,J=7.6Hz,4H),1.64-1.53(m,4H),1.33-1.18(m,20H),0.86(t,J=6.1Hz,6H)ppm; ^{13}CNMR(600MHz,$CDCl_3$): δ 146.2, 134.7, 129.5, 129.2, 128.9, 120.3, 31.8, 30.4, 29.3, 29.2, 29.2, 29.1, 22.6, 14.1 ppm; IR ν_{max}incm^{-1}($inCHCl_3$):2926,2856,1543,1512,1461,1093,723,675,668;ESI-MS:563[M+H$^+$]$^+$.

[0216] **화합물(13)**

[0217] **3,3''-디옥틸-[2,2':5',2''-터트피오펜]-3',4'-디아민(3,3''-dioctyl-[2,2':5',2''-terthiophene]-3',4'-diamine, 13)**

[0218] 화합물 12 (3.03 g, 5.4 mmol)는, HCl/에탄올 혼합물(24 mL/35 mL) 내에서 교반되고, 아이스 배스 내에서 냉각

되었다. 틴(II) 클로라이드 디하이드레이트(Tin(II) chloride dehydrate, 40 g, 177 mmol)는, 25 ℃의 온도에서 유지되도록 소량으로 첨가되었다. 반응물이 밤새 교반된 이후에, pH가 4 M KOH으로 10까지 조정되고, 용액은, 에틸 아세테이트으로 추출되었다. 유기층은, 황산 나트륨으로 수분이 제거되고, 컬럼 크로마토그래피(70% 헥산 내의 에틸 아세테이트)으로 정제하여 갈색 오일 (1.96 g, 72%)의 원하는 화합물을 획득하였다.

[0219] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.29 (d, J=5.3Hz,2H),6.99(d,J=5.1Hz,2H),3.35(s,4H),2.62(t,J=7.7Hz,4H),1.65-1.52(m,4H),1.37-1.15(m,20H),0.87(t,J=6.5,6H)ppm; ^{13}CNMR(600MHz,$CDCl_3$): δ 142.33, 134.57, 129.28, 127.88, 125.29, 109.01, 31.88, 30.81, 29.45, 29.39, 29.25, 28.94, 22.65, 14.08 ppm; IR v_{max}incm^{-1}(in$CHCl_3$):3413,3325,2922,2852,1613,1572,1496,1451,904,829,725,648;ESI-MS:503[M+H^{+}]$^{+}$.

[0220] **화합물(14)**

[0221] **5,7-비스(3-옥틸티오펜-2-일)-2,3-디페닐티에노[3,4-b]피라진(5,7-bis(3-octylthiophen-2-yl)-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazine, 14)**

[0222] 화합물 13 (1.85 g, 3.7 mmol)이 에탄올(65 mL) 내의 벤질(benzyl, 0.85 g, 4.0 mmol) 용액에 첨가되고, 밤새 환류되었다. 용액은, 감압 증발로 농축되고, 컬럼 크로마토그래피(헥산 내의 10% 에틸 아세테이트)에 의해 정제되어 보라색 고체 (2.32 g, 92%)의 원하는 화합물을 획득하였다.

[0223] ^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ 7.50 (m, 4H), 7.41-7.29 (m, 8H), 7.03 (d, J=5.1Hz,2H),2.97(t,J=7.7Hz,4H),1.81-1.68(m,4H),1.43-1.14(m,20H),0.86(t,J=6.5Hz,6H)ppm; ^{13}CNMR(600MHz,$CDCl_3$): δ 152.3, 141.0, 139.1, 137.7, 134.8, 130.0, 129.5, 128.8, 127.9, 126.8, 125.3, 31.9, 30.4, 30.3, 29.7, 29.5, 29.3, 22.7, 14.1ppm; IR v_{max}incm^{-1}(inKBr):3083,3060,2951,1577,1511,1246,1209,713,694,640;ESI-MS:678[M+H^{+}]$^{+}$.

[0224] **화합물(15)**

[0225] **5,7-비스(5-브로모-3-옥틸티오펜-2-일)-2,3-디페닐티에노[3,4-b]피라진(5,7-bis(5-bromo-3-octylthiophen-2-yl)-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazine, 15)**

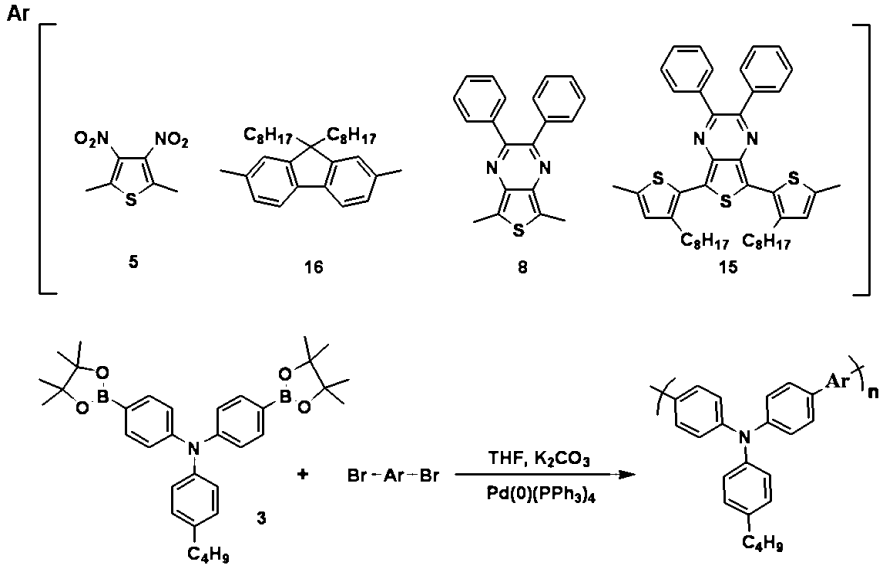
[0226] NBS (1.14 g, 6.4 mmol)이 클로로폼/트리플루오로아세트산(14 mL; 1:1 v/v)의 혼합물 내의 화합물 14(1.97 g, 2.9 mmol)의 용액에 첨가되고, 혼합물은 빛을 차단한 상태에서 밤새 교반되었다. 반응 혼합물은, 에틸 아세테이트로 추출되고, 황산 나트륨으로 수분을 제거한 이후에, 컬럼 크로마토그래피(헥산 내의 50% 디클로로메탄)로 정제되어, 초록빛, 어두운 보라색 고체(2.39 g, 98%)로 원하는 화합물을 획득하였다.

[0227] ^{1}HNMR(300MHz,$CDCl_3$): δ 7.55 (d, J=6.2Hz,4H),7.39-7.30(m,6H),6.98(s,2H),2.91(t,J=7.7Hz,4H),1.78-1.66(m,4H),1.45-1.18(m,20H),0.87(t,J=6.7Hz,6H)ppm; ^{13}CNMR(600MHz,$CDCl_3$): δ 152.79, 141.14, 138.80, 137.65, 132.14, 130.07, 129.62, 129.06, 128.10, 124.24, 114.44, 31.87, 30.53, 30.06, 30.08, 29.73, 29.49, 29.29, 22.66, 14.08 ppm; IR v_{max}incm^{-1}(inKBr):3019,1215,905,753,726;ESI-MS:835[M+H^{+}]$^{+}$.

[0228] **실시예: 폴리머 합성**

[0229] 다음의 스킴 4에 따라 제조예에서 합성된 화합물을 이용하여 폴리머를 제조하였다.

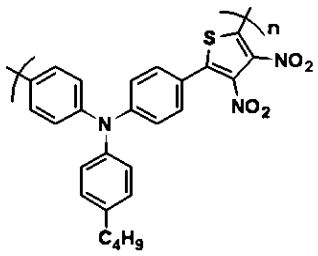
[0230] [스킴 4]



[0231]

[0232] 실시예 1

[0233] 폴리(4-부틸-N-(4-(3,4-디니트로 티오펜-2-일)페닐)-N-페닐아닐린 (Poly(4-butyl-N-(4-(3,4-dinitrothiophen-2-yl)phenyl)-N-phenylaniline (PJK 1)

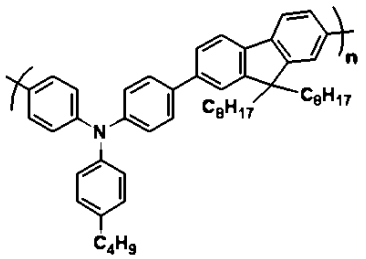


[0234]

[0235] PJK1의 합성은, 4-부틸-N,N-비스(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)페닐)아닐린(0.2 g, 0.37 mmol), 2,5-디브로모-3,4-디니트로티오펜(0.12 g, 0.37 mmol), $Pd(0)(PPh_3)_4$(0.02g,0.017mmol),및 aqueous 2 M K_2CO_3(5mL)이 THF (15 mL)에 첨가되었다. 혼합물은, 48-72 h 동안 85-90 ℃에서 일정하게 교반되었다. 용액이 상온으로 냉각된 이후에, 반응 혼합물은, 메탄올/탈이온수(10:1 v/v)의 차가운 혼합물 내에 첨가하였다. 고체 폴리머는 여과되어 수집되고 메탄올로 세척되었다. 회수된 폴리머는 올리고머 및 촉매 잔류물을 제거하기 위해서 아세톤을 사용하여 Soxhlet 장치로 24 h 동안 세척되었다. 최종적으로, 폴리머는 클로로포름 내에 용해되고 차가운 메탄올로 침전되고 건조된다 (112 mg, 61%). ^{1}HNMR(600MHz,CDCl3):δ7.42-7.38(m,4H),7.22-7.09(m,8H),2.63(t,J=7.5,2H),1.66-1.60(m,2H),1.43-1.35(m,2H),0.96(t,J=7.24,3H)ppm.

[0236] 실시예 2

[0237] 폴리(4-부틸-N-(4-(9,9-디옥틸-9H-플루오렌-2-일)페닐)-N-페닐아닐린 (Poly(4-butyl-N-(4-(9,9-dioctyl-9H-fluoren-2-yl)phenyl)-N-phenylaniline, (PJK2))



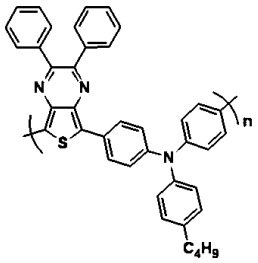
[0238]

[0239] PJK2의 합성은, 4-부틸-N,N-비스(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)페닐)아닐린(0.2 g, 0.37

mmol), 2,7-디브로모-9,9-디옥틸-9H-플루오렌(0.2 g, 0.37 mmol), Pd(0)(PPh_3)$_4$(0.02g,0.017mmol),THF(15mL)및 2M K_2CO_3(5mL)를 사용하여 진행되었다. 수율 (140 mg, 56%). ^{1}HNMR(600MHz,CDCl3):δ7.76-7.72(m,2H),7.60-7.54(m,8H),7.24-7.19(m,4H),7.15-7.11(m,4H),2.64-2.59(m,2H),2.60-1.92(br,4H),1.66-1.60(m,2H),1.43-1.37(m,2H),1.31-1.02(m,16H),0.99-0.94(t,J=7.34,4H),0.83-0.77(m,9H)ppm.

[0240] **실시예 3**

[0241] **폴리(4-부틸-N-(4-(2,3-디페닐티에노[3,4-b]피라진-5-일)페닐)-N-페닐아닐린 (Poly(4-butyl-N-(4-(2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin-5-yl)phenyl)-N-phenylaniline, PJK3)**

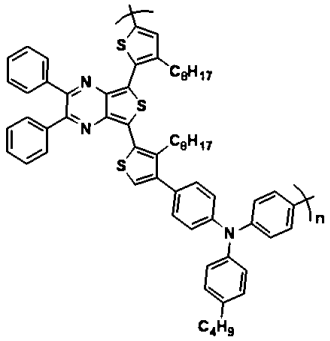


[0242]

[0243] PJK3의 합성은, 4-부틸-N,N-비스(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)페닐)아닐린(0.2 g, 0.37 mmol), 5,7-디브로모-2,3-디페닐티에노[3,4-b]피라진(0.17 g, 0.37 mmol), Pd(0)(PPh_3)$_4$(0.02g,0.017mmol),THF(15mL)및 2M K_2CO_3(5mL)을 사용하였다. 수율(108 mg, 51%). ^{1}HNMR(600MHz,CDCl3):δ8.23-8.17(m,4H),7.55-7.50(m,4H),7.36-7.27(m,6H),7.25-7.21(m,2H),7.18-7.07(m,6H),2.64-2.57(m,2H),1.67-1.60(m,2H),1.43-1.37(m,2H),0.99(t,J=7.53,3H)ppm.

[0244] **실시예 4**

[0245] **폴리(4-부틸-N-(4-(4-옥틸-5-(7-(3-옥틸티오펜-2-일)-2,3-디페닐티에노[3,4-b]피라진-5-일)티오펜-3-일)페닐)-N-페닐아닐린(Poly(4-butyl-N-(4-(4-octyl-5-(7-(3-octylthiophen-2-yl)-2,3-diphenylthieno[3,4-b]pyrazin-5-yl)thiophen-3-yl)phenyl)-N-phenylaniline, PJK4)**



[0246]

[0247] PJK4의 합성은, 4-부틸-N,N-비스(4-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-디옥사보로란-2-일)페닐)아닐린(0.2 g, 0.37 mmol), 5,7-비스(5-브로모-3-옥틸티오펜-2-일)-2,3-디페닐티에노[3,4-b]피라진(0.31 g, 0,37 mmol), Pd(0)(PPh_3)$_4$(0.02g,0.017mmol),THF(15mL)및 2M K_2CO_3(5mL)을 사용하여 진행되었다. 수율 (184 mg, 52%). ^{1}HNMR(600MHz,CDCl3):δ7.63-7.53(m,8H),7.37-7.29(m,6H),7.21-7.09(m,10H),3.03-2.97(m,4H),2.64-2.58(m,2H),1.84-1.16(m,28H),0.99-0.79(m,9H)ppm.

[0248] **물성 측정**

[0249] **(1) GPC 분석**

[0250] 폴리머의 수평균 분자량(number-average molecular weight, Mn), 중량 평균 분자량(weight-average molecular weight, M_w)및 다분산지수(polydispersity index)는, THF (HPLC grade, Aldrich) 용리 용액 및 "Waters model 2690 instrument"를 이용하는 GPC(gel permeation chromatography, "Waters model 2690")를 이용하여 측정되었

다.

[0251] **(2) 열분석**

[0252] 폴리머의 열분석은, TGA(Thermogravimetric analyses, Mettler Toledo 사)는, 50 mL/min의 질소 분위기에서 20 ℃/min 승온 속도로 측정되어 표 1에 나타내었다.

표 1

[0253]

폴리머	M_n	M_w	PDI	T_{dec} ()
PJK1	5419	12398	2.3	288
PJK2	4743	15021	3.1	467
PJK3	2618	4210	1.6	502
PJK4	5312	21590	4.0	460

[0254] 표 1을 살펴보면, 실시예 1 내지 실시예 4에 의해 제조된 코폴리머는, 2600 내지 5400 및 4200 내지 21,600의 M_n 및 M_w를 나타내고 있고, 열분석에서 우수한 열 안정성을 나타내고, 400 ℃까지 5 %의 무게 감소를 보여준다.

[0255] **(3) 사이클릭볼타모그램(Cyclic voltammograms)**

[0256] 마스크를 이용하여 ITO 플레이트의 활성 표면 상에 분사 코팅되고, 겔 전해질(0.1 M $TBABF_4$/무수 메틸렌 클로라이드), 작업 전극으로 백금 디스크, 기준 전극으로 Ag/Ag+ 전극 및 카운터 전극으로 백금 와이어를 포함하는 전극을 이용하고, 18 ℃, 50 mV s^{-1}의 스캔속도로 사이클릭볼타모그램이 측정되었다. 그 결과는 도 2에 나타내었다.

[0257] 도 2를 살펴보면, 실시예 1의 PJK1는, +0.66 V 포텐셜에서 하나의 가역적 산화/환원 커플이 확인되었다(도 2(A)). 산화 웨이브는 트리페닐아미노 라디컬 양이온의 형성에 의한 것이고, -0.86 V에서 환원 포텐셜을 나타낸다. 실시예 2의 PJK2는, +0.42 및 +0.68 V 포텐셜에서 두 개의 가역성 산화/환원 커플을 나타낸다. 첫번째 산화 웨이브는 트리페닐아미노 라디컬 양이온의 형성에 의한 것이고, 두 번째 산화 웨이브는, 플로오렌 모이어티의 산화에 기인한 것이며, -0.58 V 환원 포텐셜을 보여준다(도 2(B)).

[0258] 실시예 3의 PJK3는, +0.21 및 +0.62 V의 두 개의 포텐셜을 보여줄 뿐만아니라 -0.58 및 -0.90 V의 두 개의 환원 포텐셜을 보여준다(도 2(C)). 또한, 실시예 4의 PJK4 는 +0.32 및 +0.63에서 두 개의 산화 포텐셜을 보여주고, -0.55 및 -0.84 V에서 환원 표텐셜을 보여준다(도 2(D)).

[0259] 또한, Ag/Ag+ 에 비해 -1.1 및 +1.5 V 사이의 실시예 1의 PJK1의 CV 값이 양극피크(0.28 V)의 약간의 이동과 500 사이클 이후에 20 %의 전류 밀도의 감소를 보여주고, 실시예 2의 PJK2의 CV 값도 양극 피크 (+0.39 V)가 약간 이동되고, 500 사이클 이후에 전류 밀도의 감소를 보여준다. 실시예 3의 PJK3의 CV 값도 양극 피크 (+5 mV)의 이동과 약 30 %의 전류 밀도 감소를 보준다. 또한, 실시예 4의 PJK4는, 양극 피크 (+15 mV)의 감소와 20 %의 전류밀도 감소를 보여준다.

[0260] 이러한 전류 밀도의 감소 및 양극 피크의 이동은, 산화 과정에서 카운터 이온의 추출 및 반복적인 첨가(insertion)에 의한 캐스트 폴리머 필름에서 전기활성화된 위치의 생성 또는 필름 형상의 변화에 기인한 것으로 예상된다.

[0261] **(4) 전계변색특성(전기분광특성)**

[0262] ITO(Indium tin oxide)-코팅된 유리 슬라이드(사각형: surface resistivity: 8-12 Ω/sq, 25 mm x 25 mm x 1.1 mm, Sigma-Aldrich) 상에 코팅용액(클로로포름 내에 실시예 1 내지 4의 폴리머 5 mg/mL)이 분사되어 전계변색성 폴리머 필름을 형성한 이후에, 폴리머 코팅층에 겔 전해질(0.1 M $TBABF_4$/무수 메틸렌 클로라이드, Beaupre S, Dumas J, Leclerc M. Toward the development of new textile/plastic electrochromic cells using triphenylamine-based copolymers. Chem Mater 2006;18:4011-8)를 형성하고, 다른 ITO 전극을 형성하여 셀을 형성하고, 유리 스페이서로 고정하였다. 다음으로, 에폭시 레진으로 소자를 실링하였다. 제조된 소자는 도 3에 나타내었다.

[0263] 실시예 1 내지 4로 제조된 소자에 0.0 내지 2.8 V DC 전압을 가하여 색변화를 관찰하여 도 4에 나타내었다.

[0264] 폴리머의 필름의 흡수 전기분광특성(Spectroelectrochemical data)은, DC 파워소스로 “Instek model GPS-3303 instrument”를 이용하여 측정되었고, 흡수 전기분광 스펙트럼은, 도 5a 내지 도 5d에 나타내었다.

[0265] 도 4를 살펴보면, 실시예 1의 PJK1는 오렌지 색에서 다크 그린으로 변색되고, 실시예 2의 PJK2는, 밝은 노란색에서 붉은빛 브라운으로 변색되고, 실시예 3의 PJK3는, 밝은 블루에서 그레이로 변색되며, 실시예 4의 PJK4는, 그린에서 블루빛 그린으로 변색된 것으로 확인할 수 있다. 또한, 실시예 1 내지 실시예 4의 폴리머 필름 전체를 거쳐 균일하게 색변화되는 것을 확인할 수 있다.

[0266] 도 5a를 살펴보면, 실시예 1의 PJK1는, 0.0 V에서 오렌지 색이며, 도 5에서 438 nm에서 최대 흡수를 나타내며, 이 흡수 밴드는 전압의 인가에 따라 감소되고, 580 nm에서 새로운 흡수 피크가 생성되고, NIR영역인 900 nm 이상으로 연장되며, 전압 인가 시 실시예 1의 PJK1는 그린색으로 변화된다. 상기 새로운 흡수 밴드는, 2 V에서 더 높은 흡광계수를 나타내고, 이후에 감소되며, PJK1에 의한 전계변색 셀의 색은 폴리머 필름에서 균일하게 발색된다.

[0267] 도 5b를 살펴보면, 0.0 V의 전압에서 밝은 노란색을 나타내고 있다. 2.8 V까지 DC 전압을 인가하였고, 인가된 전압이 최대 2.8 V까지 증가된 경우에, 밝은 노란색는 붉은빛 브라운으로 변화되었고, 폴리머 필름 전체를 거쳐 균일한 색변화를 보여준다. 표텐셜이 1.7 V까지 상승된 경우에, PJK2는 399 nm에서 흡수 밴드가 나타나고, 전압이 증가될 때, 이 흡수 밴드는 430 nm 내지 580 nm 사이의 새로운 흡수 피크가 나타날 때 천천히 줄어든다. 이는 전압 인가에 따른 붉은빛 브라운색으로 변화된 것에 기인한다.

[0268] 도 5c를 살펴보면, 실시예 3의 PJK3는, 밝은 블루색이며, 1.5 V까지 최대 598 nm의 흡수를 나타낸다. DC 전압 증가에 따라, 흡수 이 흡수 피크는 감소하고, 새로운 흡수 피크다 680 내지 900 nm 영역에서 나타나며, PJK3는 그레이 색으로 변화된다.

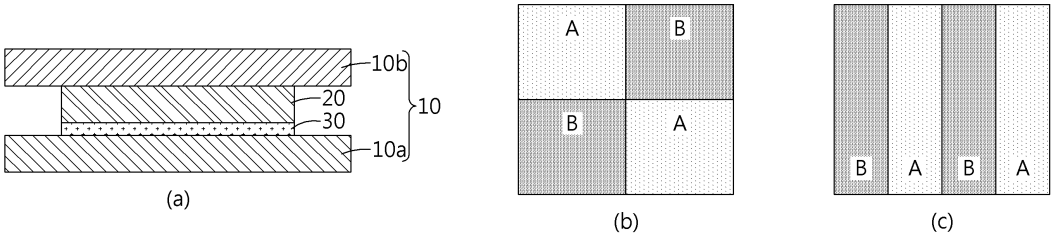
[0269] 도 5d를 살펴보면, 실시예 4의 PJK4는, 0.0 V에서 그린색을 나타내며, 이는 최대 655 nm의 흡수에 관련된다. 전압의 증가에 따라, 새로운 피크가 700 nm에서 시작하여 NIR 영역인 900 nm 이상으로 연장되며, PJK4는 블루빛 그린색으로 변화된다.

[0270] 본 발명은, 용해성이 좋고, 우수한 가역적 전계변색 특성을 갖는 트리페닐아민 화합물 및 트리페닐아민계 폴리머를 제조하였고, 이러한 폴리머를 포함하는 균일한 박막을 형성하여 자연 및 산화 상태에 따라 우수한 가역성 색변화를 갖는 전계변색 소자를 제공할 수 있다. 또한, 본 발명의 트리페닐아민 화합물 및 트리페닐아민계 폴리머는, 용해성이 우수하여 전계변색 소자 외에 가역성 전계변색 특성을 이용하는 다양한 제품에 적용될 수 있고, 예를 들어, 전도성 직물(conductive textile) 등에 적용될 수 있다.

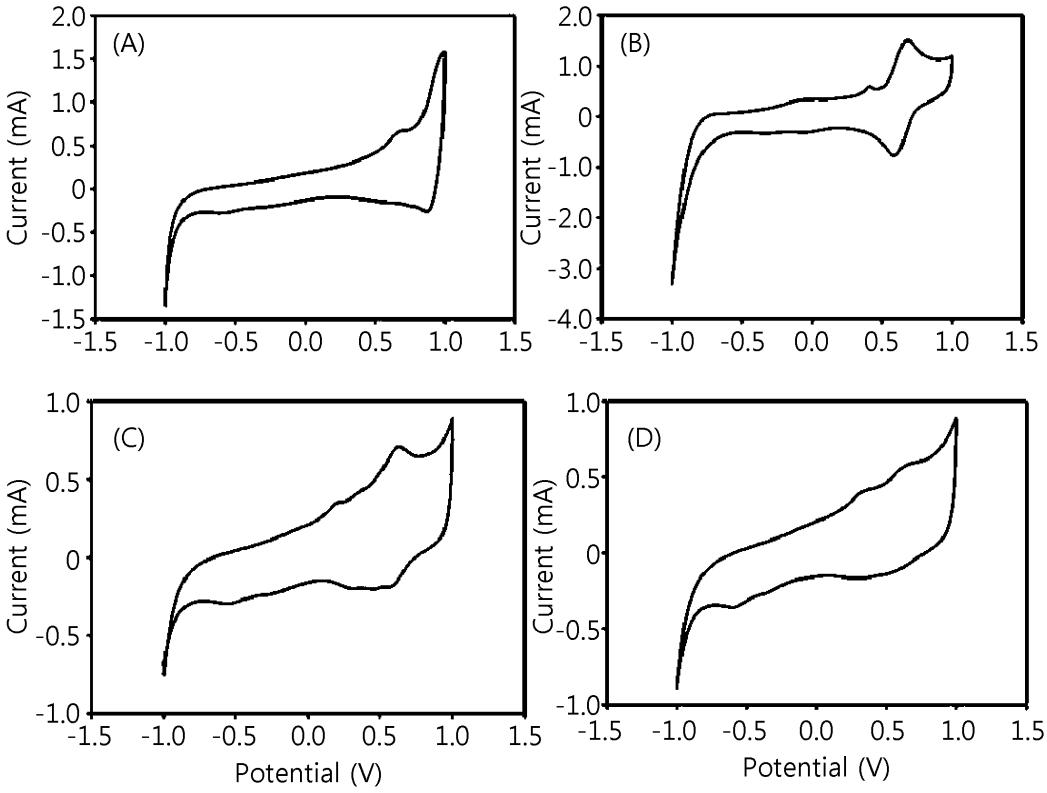
[0272]

도면

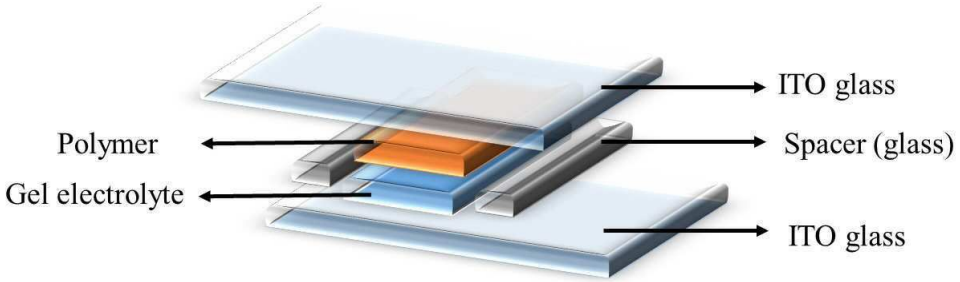
도면1



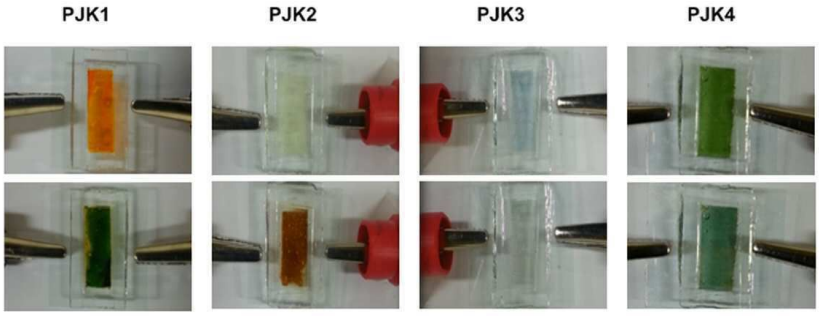
도면2


(A)
(B)
(C)
(D)
Current (mA)
Potential (V)

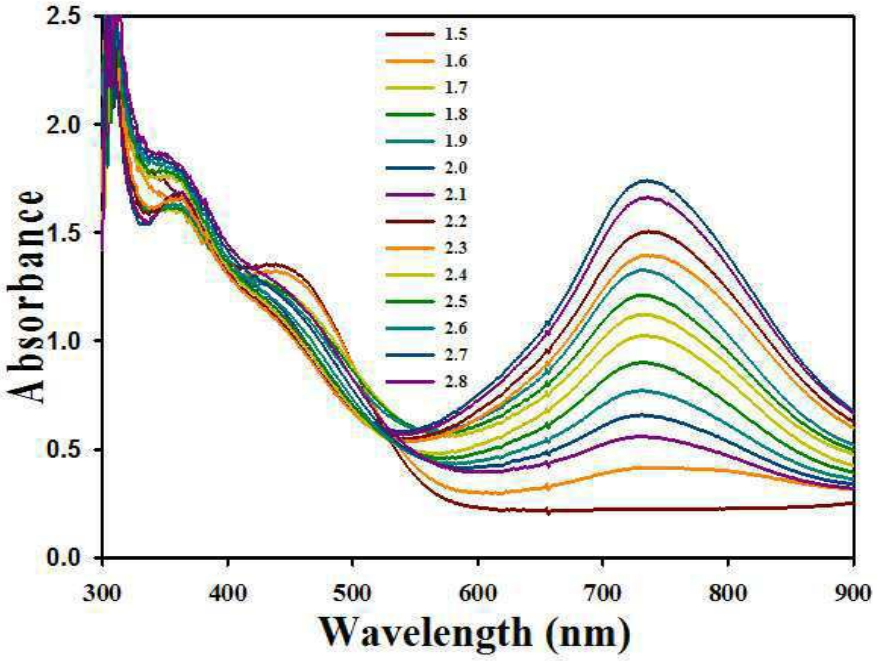
도면3


ITO glass
Spacer (glass)
Polymer
Gel electrolyte
ITO glass

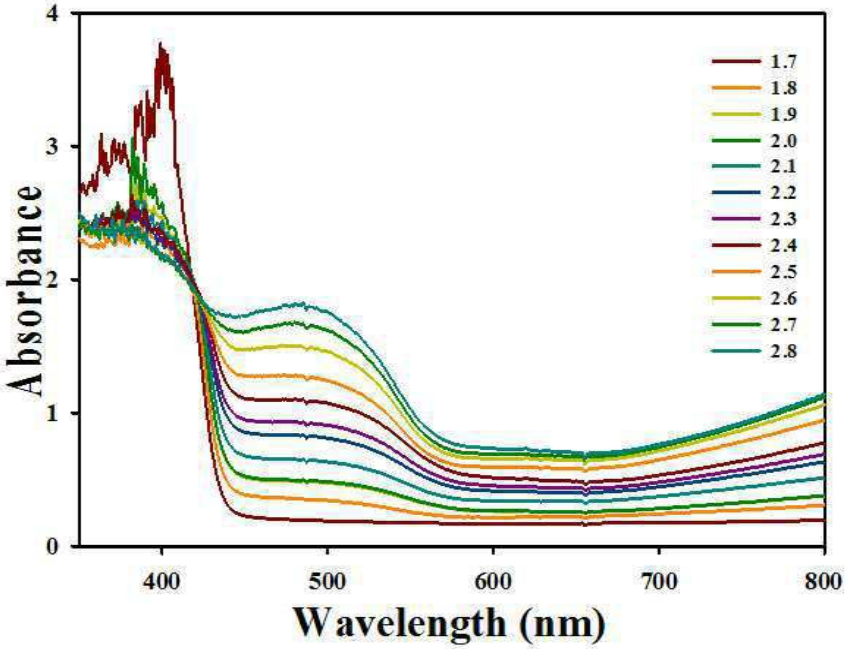
도면4


PJK1
PJK2
PJK3
PJK4

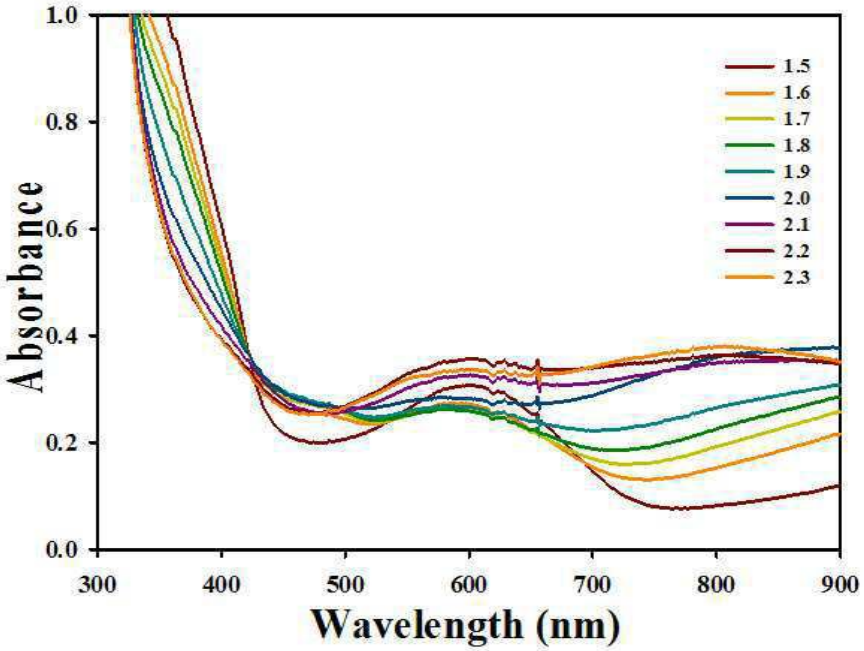
도면5a


Absorbance
Wavelength (nm)
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2
2.3
2.4
2.5
2.6
2.7
2.8

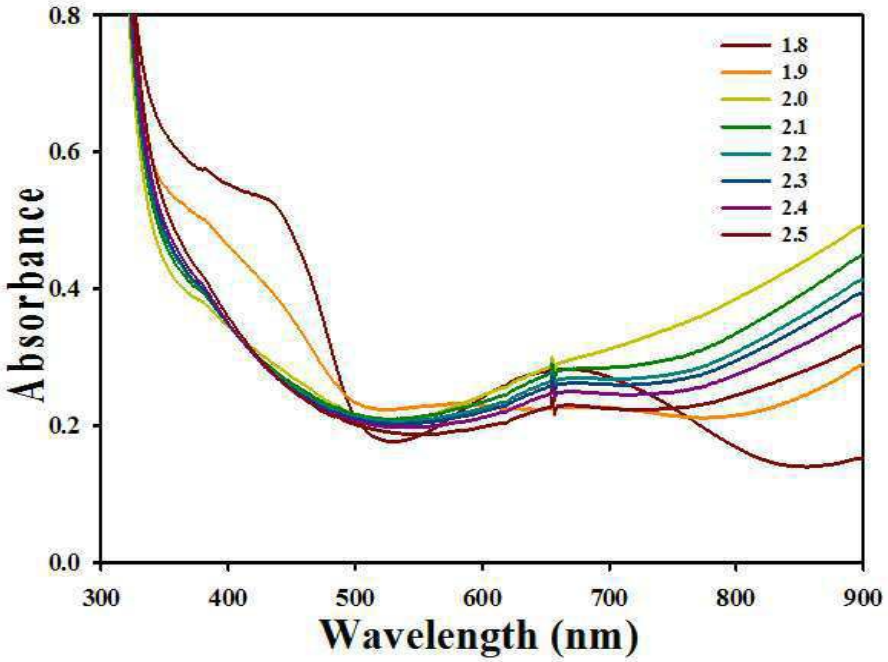
도면5b


Absorbance
Wavelength (nm)
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2
2.3
2.4
2.5
2.6
2.7
2.8

도면5c


1.0
0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Absorbance
300
400
500
600
700
800
900
Wavelength (nm)
1.5
1.6
1.7
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2
2.3

도면5d


0.8
0.6
0.4
0.2
0.0
Absorbance
300
400
500
600
700
800
900
Wavelength (nm)
1.8
1.9
2.0
2.1
2.2
2.3
2.4
2.5