



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월24일

(11) 등록번호 10-1606265

(24) 등록일자 2016년03월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C08G 75/06 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0061785

(22) 출원일자 2014년05월22일

심사청구일자 2014년05월22일

(65) 공개번호 10-2015-0134697

(43) 공개일자 2015년12월02일

(56) 선행기술조사문헌

KR1020120052222 A*

논문 1: JOURNAL OF MATERIALS CHEMISTRY*

KR1020140051697 A

KR1020090101919 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

단국대학교 천안캠퍼스 산학협력단

충청남도 천안시 동남구 단대로 119, 단국대학교 천안캠퍼스내(안서동)

(72) 발명자

김승희

충청북도 음성군 음성읍 초천로 322-1

(74) 대리인

특허법인이상

전체 청구항 수 : 총 6 항

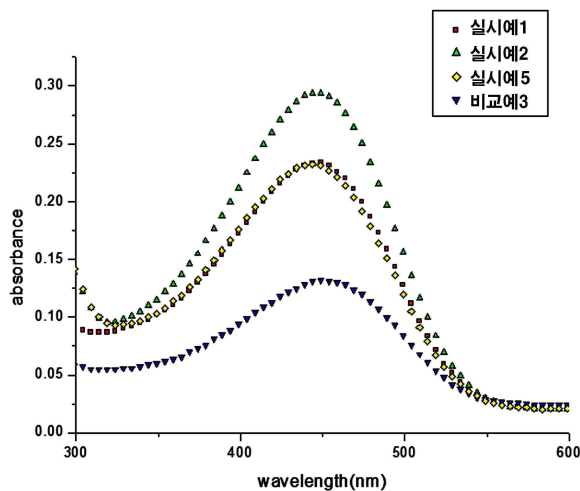
심사관 : 박범용

(54) 발명의 명칭 폴리 3-알킬티오펜의 제조방법

(57) 요약

아연분말을 이용한 폴리 3-알킬티오펜의 제조방법이 제공된다. 상세하게는, 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜에 아연분말을 접촉시켜 할로아연기를 함유하는 유기아연 중간체를 합성하는 단계, 및 니켈 촉매 존재하에 상기 유기아연 중간체를 중합시켜 폴리 3-알킬티오펜을 제조하는 단계를 포함하는 폴리 3-알킬티오펜의 제조방법을 제공할 수 있다. 본 발명의 폴리 3-알킬티오펜의 제조방법은 경제적이면서도, 범용적으로 이용가능한 아연 분말(zinc dust)을 활용한 것으로, 제조공정이 용이해질 수 있고, 원가를 절감시키는 효과를 기대할 수 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜에 아연분말을 접촉시켜 할로아연기를 함유하는 유기아연 중간체를 합성하는 단계; 및

니켈 촉매 존재하에 상기 유기아연 중간체를 중합시켜 폴리 3-알킬티오펜을 제조하는 단계를 포함하고,

상기 유기아연 중간체 합성시 디메틸아세트아마이드(DMA) 또는 디메틸포름아마이드(DMF)를 용매로 사용하는 것이며,

상기 아연분말을 이루는 아연금속 입자의 산화적 첨가반응을 촉진시키는 촉매량의 요오드를 첨가하고,

상기 요오드 첨가시 브로모리튬(LiBr)을 첨가하는 것을 특징으로 하는 폴리 3-알킬티오펜의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 유기아연 중간체를 합성하는 단계는,

상기 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜 1몰에 대하여 1몰 내지 3몰의 아연분말을 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리 3-알킬티오펜의 제조방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 니켈 촉매는, Ni(dppe)Cl₂, Ni(dppp)Cl₂, NiCl₂, NiO, NiF₂, NiBr₂, Ni(PPh₃)₂Br₂, NiI₂, NiAs, 및 BaNiS 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리 3-알킬티오펜의 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

니켈 촉매 존재하에 상기 유기아연 중간체를 중합시켜 폴리3-알킬티오펜을 제조하는 단계는,

상기 유기아연 중간체에 대하여 0.3몰% 내지 0.5몰%의 니켈 촉매를 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리 3-알킬티오펜의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

상기 니켈 촉매 존재하에 상기 유기아연 중간체를 중합시켜 폴리3-알킬티오펜을 제조하는 단계는,

용매를 이용하여 20시간 내지 24시간 동안 환류시켜 수행하는 것으로,

상기 용매는 DMA, DMA와 THF의 혼합물, 및 DMF와 THF의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나를 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리 3-알킬티오펜의 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

상기 니켈 촉매 존재하에 상기 유기아연 중간체를 중합시켜 폴리3-알킬티오펜을 제조하는 단계는,

용매로 DMA와 THF를 1:1의 비율로 혼합한 혼합물을 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리 3-알킬티오펜의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 폴리 3-알킬티오펜의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 아연분말(zinc dust)을 이용하여 유기아연 중간체를 제조하고, 이를 이용하여 폴리 3-알킬티오펜을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 유기 태양 전지, 유기 발광 소자, 또는 유기 전계 효과 트랜지스터 등의 유기물을 이용한 전자 소자는 기존의 무기재료를 이용한 전자 소자에 비해 손쉬운 가공성과 다양성, 저렴한 비용, 및 간단한 제조공정 등의 이점이 있어, 관련 분야에 폭넓게 활용되고 있다. 이러한 유기 전자 소자는 발광을 위한 전하들의 이동에 의해 열이 발생하기 때문에, 열적 안정성이 우수한 물질, 및 전하이동도 또는 전극이나 인접한 층과의 계면 특성에 영향을 주지 않는 물질을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 수분이나 산소에 의한 물질의 변형이 적은 물질일수록 이를 채용한 유기 전자 소자의 성능을 장기간 유지시킬 수 있다. 이에, 유기 전자 소자에 적용할 수 있는 다양한 화합물 유도체에 대한 연구가 진행되고 있다.

[0003] 폴리 3-알킬티오펜은 알킬 치환체를 갖는 폴리티오펜을 말하는 것으로, 열적·화학적으로 안정한 물질이다. 또한, 폴리(티오펜)의 구조와 유사한 π 전자 밴드 구조를 가지고 있지만, 폴리(티오펜)보다 용해도가 우수하여 처리 및 정제가 용이하고, 비교적 값이 저렴하여 주로 사용되고 있다. 특히, 위치규칙성을 갖는 폴리 3-알킬티오펜은 그 구조적 특징으로 인해, 고체상태에서 자기조립에 의해 정렬된 구조를 잘 형성할 수 있어, 이를 채용한 유기 전자 소자 내의 전하 이동도 및 도전적 특성을 향상시킬 수 있다.

[0004] 상기 폴리 3-알킬티오펜을 제조하기 위하여 티오펜 아연금속 중간체를 합성하고, 이를 중합시키는 종래기술은, 2,5-디할로 티오펜에 시약을 첨가하거나, 활성화된 아연 금속 또는 아연 금속염의 금속교환반응을 이용하여 상기 티오펜 아연금속 중간체 형성하는 방법을 주로 사용하고 있다.

[0005] 하지만, 시약이나 활성화된 아연 금속은 제조단가가 비싸고 시판품을 구입하기에 용이하지 않으며, 상기 아연금속염의 금속교환반응을 이용하는 방법은 제조공정이 길어지는 단점이 있어, 종래의 티오펜 아연금속 중간체를 이용한 폴리 3-알킬 티오펜 제조방법에 대한 개선이 필요한 실정이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명이 해결하고자 하는 과제는, 범용적으로 구입 가능한 금속 아연을 이용한 중간체 제조를 통해, 경제적으로 폴리 3-알킬 티오펜을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 데에 있다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 과제를 이루기 위하여 본 발명의 일 측면은, 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜에 아연분말을 접촉시켜 할로 아연기를 함유하는 유기아연 중간체를 합성하는 단계, 및 니켈 촉매 존재하에 상기 유기아연 중간체를 중합시켜 폴리 3-알킬티오펜을 제조하는 단계를 포함하고, 상기 유기아연 중간체 합성시 디메틸아세트아마이드(DMA) 또는 디메틸포름아마이드(DMF)를 용매로 사용하는 것을 특징으로 하는 폴리 3-알킬티오펜의 제조방법을 제공할 수 있다.

[0008] 상기 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜 1몰에 대하여 1몰 내지 3몰의 아연분말을 사용하는 것일 수 있다.

[0009] 상기 아연분말을 이루는 아연금속 입자의 산화적 첨가반응을 촉진시키는 촉매량의 요오드를 첨가하는 것일 수

있다.

- [0010] 상기 요오드 첨가시 브로모리튬(LiBr)을 더 첨가하는 것일 수 있다.
- [0011] 상기 니켈 촉매는, Ni(dppe)Cl₂, Ni(dppp)Cl₂, NiCl₂, NiO, NiF₂, NiBr₂, Ni(PPh₃)₂Br₂, NiI₂, NiAs, 및 BaNiS 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 사용하는 것일 수 있다.
- [0012] 상기 유기아연 중간체에 대하여 0.3몰% 내지 0.5몰%의 니켈 촉매를 사용하는 것일 수 있다.
- [0013] 상기 니켈 촉매 존재하에 상기 유기아연 중간체를 중합시켜 폴리3-알킬티오펜을 제조하는 단계는, 용매를 이용하여 20시간 내지 24시간 동안 환류시켜 수행하는 것으로, 상기 용매는 DMA, DMA와 THF의 혼합물, 및 DMF와 THF의 혼합물 중에서 선택되는 어느 하나를 사용하는 것일 수 있다.
- [0014] 상기 니켈 촉매 존재하에 상기 유기아연 중간체를 중합시켜 폴리3-알킬티오펜을 제조하는 단계는, 용매로 DMA와 THF를 1:1의 비율로 혼합한 혼합물을 사용하는 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명의 폴리 3-알킬티오펜의 제조방법은 경제적이면서도, 범용적으로 이용가능한 아연 분말(zinc dust)을 활용한 것으로, 제조공정이 용이해질 수 있고, 원가를 절감시키는 효과를 기대할 수 있다.
- [0016] 다만, 발명의 효과는 상기에서 언급한 효과로 제한되지 아니하며, 언급되지 않은 또 다른 효과들을 하기의 기재로부터 당업자에게 명확히 이해될 수 있을 것이다.

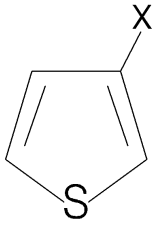
도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 본 발명의 실시예1, 실시예2, 실시예5, 및 비교예3에 의해 제조된 폴리 3-알킬티오펜의 UV/vis 흡수 스펙트럼을 비교한 도표이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 첨부된 도면을 참고하여 본 발명에 의한 실시예를 상세히 설명하면 다음과 같다.
- [0019] 본 발명이 여러 가지 수정 및 변형을 허용하면서도, 그 특정 실시 예들이 도면들로 예시되어 나타내어지며, 이하에서 상세히 설명될 것이다. 그러나 본 발명을 개시된 특별한 형태로 한정하려는 의도는 아니며, 오히려 본 발명은 청구항들에 의해 정의된 본 발명의 사상과 합치되는 모든 수정, 균등 및 대용을 포함한다.
- [0020] 본 발명의 폴리 3-알킬티오펜의 제조방법은 1) 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜에 아연분말을 접촉시켜 할로아연기를 함유하는 유기아연 중간체를 합성하는 단계, 및 2) 니켈 촉매 존재하에 상기 유기아연 중간체를 중합시켜 폴리 3-알킬티오펜을 제조하는 단계를 포함할 수 있다. 여기서, 상기 유기아연 중간체 합성시 디메틸아세트아마이드(DMA) 또는 디메틸포름아마이드(DMF)를 용매로 사용하는 것일 수 있다.
- [0021] 단계 1)은 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜에 아연분말을 접촉시켜 할로아연기를 함유하는 유기아연 중간체를 합성하는 단계이다.
- [0022] 상기 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜은 공지된 제조방법을 통해 제조할 수 있다. 예를 들어, 상기 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜은 하기 화학식 1로 표시되는 화합물을 용매 내에서 NBS(n-bromosuccinimide) 및/또는 브롬(Br₂)를 포함하는 화합물과 반응시켜 하기 화학식 2로 표시되는 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜으로 제조하는 것일 수 있다. 상기 용매로는 디클로로메틸렌(CH₂Cl₂) 및/또는 에테르(ether)와 함께 니켈(II)클로라이드 군에서 선택되는 어느 하나를 사용할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 상기 반응은 상온에서 수행할 수 있으며, 예를 들어, 80℃ 내지 90℃의 온도범위 내에서 진행할 수 있다.

화학식 1



[0023]

[0024]

상기 화학식 1에서,

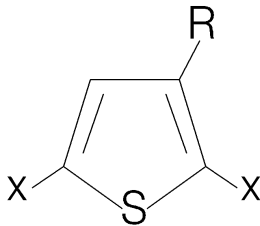
[0025]

X는 할로젠기이다.

[0026]

상기 화학식 1의 할로젠기는, 예를 들어, 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I) 중 선택되는 어느 하나일 수 있다.

화학식 2



[0027]

[0028]

상기 화학식 2에서,

[0029]

R은 탄소수 4 내지 20의 알킬기이며,

[0030]

X는 할로젠기이다.

[0031]

상기 화학식 2의 알킬기는, 예를 들어, 탄소수 4 내지 20의 알킬기, 탄소수 4 내지 16의 알킬기, 탄소수 4 내지 12의 알킬기, 또는 탄소수 4 내지 8의 알킬기를 의미할 수 있다. 예를 들어, 상기 알킬기는 부틸기, 펜틸기, 헥실기, 헵틸기, 또는 옥틸기와 같은 알킬기일 수 있다. 상기 알킬기는, 직쇄형, 분지쇄형 또는 고리형일 수 있다.

[0032]

상기 화학식 2의 할로젠기는, 예를 들어, 염소(Cl), 브롬(Br), 요오드(I) 중 선택되는 어느 하나일 수 있다.

[0033]

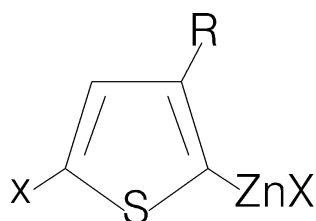
상기 단계 1)의 아연분말은 범용적으로, 손쉽게 구할 수 있는 아연 가루를 의미하는 것으로 별도의 활성화 처리가 되어 있지 않은 것일 수 있다. 즉, 상기 아연 분말은 원자가가 0인 아연금속 입자로 이루어진 것일 수 있다. 이는, 앞서 배경기술에서 상술한 바와 같이, 종래의 활성화 처리된 아연금속은 용이하게 구입하기 어려우며, 제조단가가 높은 단점이 있고, 아연 금속염의 금속교환반응 이용시 제조공정이 복잡해지는 단점을 개선하기 위한 것으로, 이에, 본원발명의 제조방법을 통해 경제적으로 저렴하면서도 제조공정이 간단한 할로아연기를 함유하는 유기아연 중간체를 제조할 수 있다.

[0034]

상기 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜에 상기 아연분말을 접촉시키면 아연분말을 이루는 아연금속 입자의 산화

적 첨가반응으로 인해 상기 화학식 2의 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜의 탄소와 브롬의 결합에 아연금속 입자가 첨가되어 할로아연기(-ZnX)를 함유하는 유기아연 중간체를 합성할 수 있다. 상기 유기아연 중간체 합성시 반응온도는 -2℃ 내지 상온에서 진행할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다. 상기 합성된 유기아연 중간체는 하기 화학식 3 또는 하기 화학식 4로 표시되는 화합물일 수 있다.

화학식 3



[0035]

[0036]

상기 화학식 3에서,

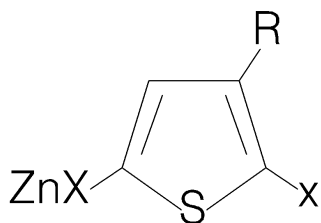
[0037]

R은 탄소수 4 내지 20의 알킬기이며,

[0038]

ZnX는 할로아연기이다.

화학식 4



[0039]

[0040]

상기 화학식 4에서,

[0041]

R은 탄소수 4 내지 20의 알킬기이며,

[0042]

ZnX는 할로아연기이다.

[0043]

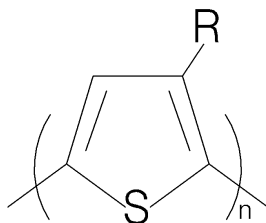
상기 단계1)에서, 상기 할로아연기를 함유하는 유기아연 중간체 합성시 디메틸아세트아마이드(DMA) 또는 디메틸포름아마이드(DMF)를 용매로 사용할 수 있다. 합성시, 상기 용매를 이용하여 20시간 내지 24시간 동안 환류시켜 수행하는 것일 수 있다. 상기와 같이, DMA 또는 DMF를 용매로 사용함으로써, 본원발명의 아연분말을 이용하여 상기 유기아연 중간체를 합성하는 공정이, 추가적인 환원반응 없이 상기 아연금속 입자의 산화적 첨가반응이 원활하게 일어날 수 있다. 이에, 할로아연기를 함유하는 유기아연 중간체의 수득률이 높아질 수 있다.

[0044]

상기 유기아연 중간체를 합성하는 단계는, 상기 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜 1몰에 대하여 1몰 내지 3몰의 아연분말을 사용하는 것일 수 있다. 상기 아연분말의 함량이 1몰 미만인 경우, 결합에너지의 차이에 의해 아연금속 입자의 산화적 첨가반응이 잘 일어나지 않을 수 있다. 상기 아연분말의 함량이 3몰 이상인 경우, 다른 말단에 영향을 주어 원하는 형태의 유기아연 중간체를 합성하기 어려울 수 있다.

- [0045] 상기 유기아연 중간체를 합성하는 단계는, 상기 아연분말을 이루는 아연 금속 입자의 산화적 첨가반응을 촉진시키는 촉매량의 요오드를 첨가하는 것일 수 있다. 즉, 상기 아연분말은 활성화 처리되지 않은 것이므로, 앞서 상술한 아연분말을 이루는 아연금속 입자의 산화적 첨가반응을 촉진시키기 위해 상기 아연분말을 활성화시키는 촉매량의 요오드를 첨가할 수 있다. 상기 요오드(I₂)에 의해 상기 아연분말이 상기 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펴의 상기 탄소와 브롬의 결합 내에서 직접(direct) 산화되어 첨가될 수 있다. 상기 요오드는, 상기 유기아연 중간체 합성을 위한 용매에 용해되는 형태로 제공될 수 있다.
- [0046] 상기 요오드의 촉매량은 소량의 양을 의미하는 것으로, 예를 들어, 상기 아연분말 1몰에 대하여 0.1몰 내지 0.3몰의 범위 내에서 첨가할 수 있으나, 이에 한정되지는 않는다.
- [0047] 상기 유기아연 중간체를 합성하는 단계는, 상기 요오드 첨가시 브로모리튬(LiBr)을 더 첨가하는 것일 수 있다. 이는, 상기 아연분말을 이루는 아연금속 입자가 탄소와 브롬의 결합 내로 산화적 첨가되는 반응을 위해, 용매 내의 이온의 평형을 유지하기 위해 첨가하는 것일 수 있다. 이에, 상기 아연금속 입자의 산화적 첨가반응이 더욱 원활하게 이루어질 수 있어, 할로아연기를 함유하는 유기아연 중간체의 수득률이 높아질 수 있다. 상기 브로모리튬의 양은 특별히 한정하지는 않으나, 예를 들어 상기 아연분말 1몰에 대하여 0.5 내지 1몰의 양이 첨가될 수 있다. 상기 브로모리튬은, 상기 유기아연 중간체 합성을 위한 용매에 용해되는 형태로 제공될 수 있다.
- [0048] 단계 2)는 니켈 촉매 존재하에 상기 유기아연 중간체를 중합시켜 폴리 3-알킬티오펴을 제조하는 단계이다.
- [0049] 상기 니켈 촉매는 상기 중합반응을 촉진시키기 위한 것으로, 후술하는 용매 내에 슬러리로 존재하는 것일 수 있다. 상기 니켈 촉매는, 구체적으로, 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄 니켈(II)클로라이드(Ni(dppe)Cl₂), 1,3-비스(디페닐포스피노)프로판 니켈(II)클로라이드(Ni(dppp)Cl₂), NiCl₂, NiO, NiF₂, NiBr₂, Ni(PPh₃)₂Br₂, NiI₂, NiAs, 및 BaNiS 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 사용하는 것일 수 있다.
- [0050] 상기 니켈 촉매는 상기 유기아연 중간체에 대하여 0.3몰% 내지 0.5몰%의 양을 사용하는 것일 수 있다. 상기 니켈 촉매의 양이 0.3몰% 미만인 경우, 중합반응이 촉진되지 않아, 중합체의 중합도가 낮아질 수 있으며, 상기 니켈 촉매의 양이 0.5몰% 초과하는 경우, 용매 내에 침전되는 니켈 촉매의 담지량이 많아져, 폴리 3-알킬티오펴의 수득을 위한 추출 또는 여과 공정 수행시 영향을 줄 수 있다.
- [0051] 상기 니켈 촉매 존재하에 상기 유기아연 중간체를 중합시켜 폴리 3-알킬티오펴을 제조하는 단계는, 용매를 이용하여 20시간 내지 24시간 동안 환류시켜 수행하는 것으로, 상기 용매는 DMA, DMA와 THF의 혼합물, 및 DMF와 THF의 혼합물 중에서 선택되는 적어도 어느 하나를 사용하는 것일 수 있다. 상기 용매 중, DMA와 THF의 혼합물은, 예를 들어, DMA 및 THF가 1:1의 비율로 혼합된 것일 수 있으며, DMF와 THF의 혼합물은, 예를 들어, DMF 및 THF가 1:1의 비율로 혼합된 것일 수 있다. 상기 용매를 이용하여 20시간 내지 24시간 동안 환류시켜 유기아연 중간체를 중합시킴으로써, 중합반응이 원활하게 일어나 중합도를 높일 수 있어, 최종적인 산물인 상기 폴리 3-알킬티오펴을 수득률을 증가시킬 수 있다. 상기 용매는 상기 유기아연 중간체가 용해되는 용매일 수 있다. 상기 반응은 상온에서 수행할 수 있으며, 예를 들어, 10℃ 내지 30℃의 온도범위 내에서 진행할 수 있다.
- [0052] 상기 니켈 촉매 존재하에 상기 유기아연 중간체를 중합시켜 폴리 3-알킬티오펴을 제조하는 단계는, 용매로 DMA와 THF를 1:1의 비율로 혼합한 혼합물을 사용하는 것일 수 있다. 상기와 같은 비율로 혼합된 혼합물 내에서 상기 유기아연 중간체의 중합은 가장 최적화될 수 있고, 폴리 3-알킬티오펴의 수득률을 더욱 높일 수 있다. 이에, 상기와 같이, 제조된 폴리 3-알킬티오펴은 하기 화학식 5로 표시되는 화합물일 수 있다.

화학식 5



[0053]

[0054]

상기 화학식 5에서,

[0055]

R은 탄소수 4 내지 20의 알킬기이며,

[0056]

n은 50 내지 200의 정수이다.

[0057]

상기 유기아연 중간체의 중합으로 제조된 폴리 3-알킬티오펜은 위치규칙성을 갖는 중합체로서 약 90% 이상의 헤드-투-테일(head-to-tail) 커플링을 형성한 것일 수 있다. 상기 위치규칙성을 갖는 폴리 3-알킬티오펜은, 그 구조적 특징으로 인해 이를 채용한 유기 전자 소자의 전기 전도도를 향상시킬 수 있어, 다양한 유기 전자 소자의 성능을 개선할 수 있다.

[0058]

이하, 본 발명의 이해를 돕기 위하여 바람직한 실시예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실시예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0059]

<실시예>

[0060]

실시예1-1: 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜 준비

[0061]

플라스크에 약 3g의 3-브로모티오펜(3-bromothiophene), 약 0.5g의 $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$, 및 약 0.3g의 1,2-비스(디페닐포스피노)에탄 니켈 클로라이드(1,2-bis(diphenyl phosphine)ethane nickel(II) chloride)를 넣고, 1시간 동안 환류 후 상온으로 냉각하였다. 이 후, 에테르를 이용하여 상기 혼합물 내의 유기물을 추출한 후, 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 브롬(Br) 자리에 헥실기($-\text{C}_6\text{H}_{13}$)가 치환된 3-헥실티오펜(3-hexylthiophene)을 얻었다.

[0062]

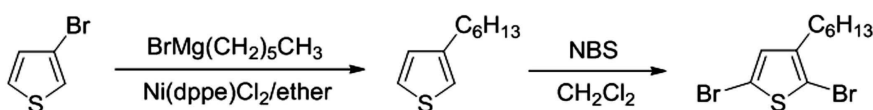
상기 수득된 3-헥실티오펜(3-hexylthiophene)에, 약 4g의 엔브로모씩신이미드(N-bromosuccimide), 및 약 30mL의 메틸렌클로라이드(CH_2Cl_2)를 넣고 상온에서 1시간 동안 교반한 후, 거름장치를 이용하여 부산물을 제거하고, 컬럼 크로마토그래피를 이용하여 3-치환된 2,5-디할로 알킬 티오펜의 하나인, 2,5-dibromo-3-hexylthiophene을 수득했다.

[0063]

구체적으로, 상기 실시예1-1의 상기 2,5-dibromo-3-hexylthiophene을 준비하는 반응식은, 하기 반응식 1과 같다.

[0064]

[반응식 1]



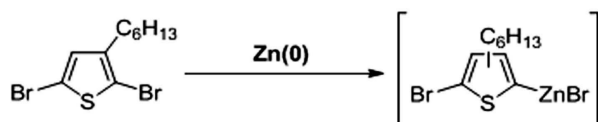
[0065]

[0066] 실시예1-2: 유기아연 중간체의 합성

[0067] 상기 실시예1-1의 2,5-dibromo-3-hexylthiophene 3.20g(10.0 mmol)에 아연 분말(zinc dust) 0.98g(15mmol) 및 요오드(iodine) 0.13g(5.0mol%)를 넣고 용매로 DMA를 15.0mL 첨가하였다. 이를 80℃ 내지 90℃의 온도로 조성한 반응기에서 24시간 정도 환류시켜 교반한 후, 상온으로 냉각하여 할로아연기를 함유하는 유기아연 중간체를 합성했다.

[0068] 구체적으로, 상기 실시예1-2의 상기 할로아연기를 함유하는 유기아연 중간체를 합성하는 반응식은 하기 반응식 2와 같다.

[0069] [반응식 2]



[0070]

[0071] 실시예1-3: 유기아연 중간체를 이용한 폴리 3-알킬티오펜의 제조

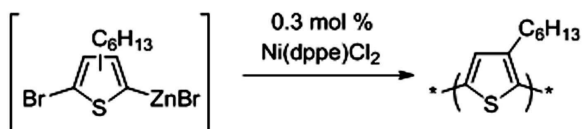
[0072] 상기 실시예1-2에서 합성한 할로아연기를 함유하는 유기아연 중간체를 함유한 혼합물의 상부층에 0.02g(상기 유기아연 중간체 혼합물에 대하여 0.3mol%의 비율임)의 Ni(dppe)Cl₂ 및 용매인 0.5mL의 DMA가 담긴 플라스크를 캐놀러(cannul)를 이용하여 적가한 후, 24시간 동안 상온에서 환류시켜 교반하였다.

[0073] 침전된 중합체를 여과하고 메탄올로 세척한 후, 높은 진공 압력하에서 건조시킨 뒤, 핵산을 이용한 속슬렛(Soxhlet)법으로 폴리 3-알킬티오펜을 추출했다. 이에, 어두운 검정색을 띤 0.85g의 폴리 3-헥실티오펜(poly(3-hexylthiophene))을 수득하였다. 모든 실시예의 반응은 아르곤(Ar) 가스 압력하에서 수행하였다.

[0074] 대조군으로, 종래기술인 활성화 처리된 아연금속을 이용하여 제조된 폴리 3-알킬티오펜을 준비하였다.

[0075] 구체적으로 상기 실시예1-3의 상기 니켈 촉매 존재하에 상기 반응식 2의 유기아연 중간체를 중합시키는 반응식은 하기 반응식 3과 같다.

[0076] [반응식 3]



[0077]

[0078] 비교예1: 유기아연 중간체 합성시 용매의 변화(1)

[0079] 상기 실시예1-2에서 DMA가 아닌 THF를 용매로 사용한 것을 제외하고는, 다른 조건은 모두 동일하게 진행하였다.

[0080] 비교예2: 유기아연 중간체 합성시 용매의 변화(2)

[0081] 상기 실시예1-2에서 DMA가 아닌 DMSO를 용매로 사용한 것을 제외하고는, 다른 조건은 모두 동일하게 진행하였다.

[0082] 상기 비교예1, 비교예2, 및 실시예1-2에 의해 합성된 유기아연 중간체의 아연금속 입자의 치환정도에 대한 GC(Gas chromatography)의 측정값을 나타낸 결과는 하기 표 1과 같다.

표 1

[0083]

구분	용매	첨가물	GC 측정값
비교예1	THF	I ₂	-
비교예2	DMSO	I ₂	-
실시예1-2	DMA	I ₂	94%(82:18)

[0084]

상기 표 1에서와 같이, 본원발명은 아연분말을 이용하여 유기아연 중합체 합성시 용매로 DMA를 사용함으로써, 아연분말을 이루고 있는 아연금속 입자가 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜의 탄소와 브롬의 결합에 대한 산화적 첨가반응을 통해 할로아연기로 치환된 것을 확인할 수 있다. 이와 달리, THF, 또는 DMSO를 용매로 사용하여 합성한 경우, 유기아연 중합체가 합성되지 않았다.

[0085]

상기 실시예1-2의 GC측정값의 82:18은, 실시예2에서 합성된 할로아연기를 함유하는 유기아연 중합체의 할로아연기 위치선택성에 따른 이성질체와의 비율을 나타낸 것이다. 여기서, 이성질체는 아연분말을 이루는 아연금속 입자의 위치선택성에 의해 할로아연기가 티오펜 고리의 2번 위치에 치환되거나, 또는 티오펜 고리의 5번 위치에 치환된 각각의 폴리 3-알킬티오펜을 의미한다.

[0086]

비교예3: 유기아연 중간체 합성시 활성화 처리된 아연 금속 사용

[0087]

상기 실시예1에서 아연 분말이 아닌 종래기술의 활성화 처리된 아연 금속을 사용한 것을 제외하고는, 다른 조건은 모두 동일하게 진행하였다.

[0088]

실시예2: 유기아연 중간체 합성시 첨가물의 변화

[0089]

상기 실시예1에서 아연분말 첨가시 요오드와 함께 브로모리튬(LiBr)을 더 추가한 것을 제외하고는, 다른 조건은 모두 동일하게 진행하였다.

[0090]

실시예3: 유기아연 중간체 합성시 첨가물 및 용매의 변화

[0091]

상기 실시예2와 같이 브로모리튬(LiBr)을 추가하고, 상기 실시예1의 용매인 DMA가 아닌 DMF를 용매로 사용한 것을 제외하고는, 다른 조건은 모두 동일하게 진행하였다.

[0092]

상기 실시예1, 실시예2, 및 실시예3에 의해 합성된 유기아연 중간체의 아연금속 입자의 치환정도에 대한 GC(Gas chromatography)의 측정값을 나타낸 결과는 하기 표 2와 같다.

표 2

[0093]

구분	용매	첨가물	GC 측정값
실시예1	DMA	I ₂	94%(82:18)
실시예2	DMA	I ₂ /LiBr	99%(85:15)
실시예3	DMF	I ₂ /LiBr	96%(84:16)

[0094]

상기 표 2에서와 같이, 본원발명의 아연분말을 이용하는 유기아연 중합체 합성시 첨가물 및 용매를 다르게 구성한 결과, 용매로 DMA를 사용하고, 첨가물로 요오드 뿐만 아니라 브로모리튬(LiBr)을 사용할 때, 3-치환된 2,5-디할로 알킬티오펜과 아연분말의 합성율이 가장 높은 것을 확인할 수 있다. 상기 GC측정값의 괄호() 안의 값은 각각의 예시에서 합성된 할로아연기를 함유하는 유기아연 중합체의 할로아연기 위치선택에 따른 이성질체와의 비율을 나타낸 것이다.

[0095]

실시예4: 폴리 3-알킬티오펜의 제조시 용매의 변화(1)

[0096]

상기 실시예2에서 합성한 할로아연기를 함유하는 유기아연 중간체를 니켈 촉매 존재하에서 중합시 DMA 및 THF를 1:1의 비율로 혼합한 용매를 사용한 것을 제외하고는, 다른 조건은 모두 동일하게 진행하였다.

[0097]

실시예5: 폴리 3-알킬티오펜의 제조시 용매의 변화(2)

[0098]

상기 실시예3에서 합성한 할로아연기를 함유하는 유기아연 중간체를 니켈 촉매 존재하에서 중합시 DMF 및 THF를 1:1의 비율로 혼합한 용매를 사용한 것을 제외하고는, 다른 조건은 모두 동일하게 진행하였다.

[0099]

상기 실시예1 내지 실시예5에 의해 유기아연 중간체를 중합시킨 폴리 3-알킬티오펜의 수득율(yield), ¹H-NMR 측정값, 분자량(Mw) 측정값, PDI 측정값을 나타낸 결과는 하기 표 3과 같다.

표 3

[0100]

구분	아연분말 접촉시			유기아연 중간체 중합시				
	용매	첨가물	GC 측정값	용매	측정값			
					yield	¹ H NMR	Mw	PDI
실시예1	DMA	I ₂	94%(82:18)	DMA	50%	>97%	10,000	1.4
실시예2	DMA	I ₂ /LiBr	99%(85:15)	DMA	51%	>97%	12,000	1.5
실시예3	DMF	I ₂ /LiBr	96%(84:16)	DMF	중합되지 않음			

실시예4	DMA	I ₂ /LiBr	99%(85:15)	DMA/THF(1:1)	62%	>97%	13,000	1.5
실시예5	DMF	I ₂ /LiBr	96%(84:16)	DMF/THF(1:1)	40%	>96%	5,000	1.3

[0101] 상기 표 3의 폴리 3-알킬티오펜의 측정값에서 ¹H NMR 스펙트럼은 폴리 3-알킬티오펜의 위치규칙성을 나타낸 것이며, GPC(용리액: THF, 칼리브레이션: 표준 폴리스티렌)를 이용하여 상기 분자량(Mw)과 이에 따른 PDI 값을 나타낸 것이다.

[0102] 표 3을 참조하면, 아연분말을 이용하여 합성한 유기아연 중합체를 중합시킨 폴리 3-알킬티오펜 제조시, 용매 및 첨가물을 변화시켜 중합한 결과, DMA/THF를 1:1의 비율로 혼합한 용매를 사용한 경우가 수득율 및 PDI값이 가장 높게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 또한, 본원발명의 아연분말을 이용한 실시예 및 비교예들에 의해 제조된 폴리 3-알킬티오펜은 94% 이상의 높은 위치선택성을 유지하는 것을 확인할 수 있어, 본원발명의 제조방법에 의해 제조된 폴리 3-알킬 티오펜은 이를 채용한 전자 소자 내에서 높은 전하 이동도를 나타낼 수 있다.

[0103] 도 1은 본 발명의 실시예1, 실시예2, 실시예5, 및 비교예3에 의해 제조된 폴리 3-알킬티오펜의 UV/vis 흡수 스펙트럼을 비교한 도표이다.

[0104] 도 1을 참조하면, 본원발명의 실시예1, 실시예2, 실시예5에 의해 제조된 폴리 3-알킬티오펜의 흡수 스펙트럼의 형태가 비교예3의 종래의 활성화 처리된 아연금속을 이용한 폴리 3-알킬티오펜의 흡수 스펙트럼의 형태와 유사한 것을 확인할 수 있다. 이는, 본원발명이 제조단계에 부담이 있는 활성화 처리된 아연금속을 사용하지 않고도, 경제적으로 용이하게 활용할 수 있는 아연분말을 이용한 폴리 3-알킬티오펜을 효과적으로 제조할 수 있다는 것을 시사하고 있다. 또한, 종래기술과 달리 본원발명의 폴리 3-알킬 티오펜은 동일 파장대에서 흡수율이 높은 것을 확인할 수 있다. 이와 같은 특징을 가진 본원발명의 폴리 3-알킬 티오펜을 유기 태양 전지의 발광층으로 적용시, 유기 태양 전지의 광효율이 향상되는 효과를 기대할 수 있다.

[0105] 한편, 본 명세서와 도면에 개시된 본 발명의 실시예들은 이해를 돕기 위해 특정 예를 제시한 것에 지나지 않으며, 본 발명의 범위를 한정하고자 하는 것은 아니다. 여기에 개시된 실시예들 이외에도 본 발명의 기술적 사상에 바탕을 둔 다른 변형 예들이 실시 가능하다는 것은, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 자명한 것이다.

도면

도면1

