



(19) 대한민국특허청(KR)
 (12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년10월04일
 (11) 등록번호 10-1314902
 (24) 등록일자 2013년09월27일

- (51) 국제특허분류(Int. C1.)
C08G 75/06 (2006.01) *C08G 75/14* (2006.01)
C08G 75/00 (2006.01) *C08F 4/12* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2006-0076595
 (22) 출원일자 2006년08월14일
 심사청구일자 2011년08월12일
 (65) 공개번호 10-2007-0021055
 (43) 공개일자 2007년02월22일
 (30) 우선권주장
 05017718.7 2005년08월16일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 06002595.4 2006년02월09일
 유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
 JP2005076030 A*
 JP평성11160745 A
 WO2004108800 A1
 Matthew R. Netherton and Gregory C. Fu,
 ORGANIC LETTERS 2001, Vol. 3, NO. 26,
 4295-4298.
- *는 심사관에 의하여 인용된 문헌
- (73) 특허권자
메르크 패트ент 게엠베하
 독일 64293 다클스타트 프랑크푸르터 스트라세
 250
- (72) 발명자
티어니 스티븐
 영국 사우샘프顿 에스오15 7큐더블유 벨레무어 로드 33
하니 마틴
 영국 사우샘프تون 에스오14 6티큐 세다 로드 59
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
제일특허법인, 장성구

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 정태광

(54) 발명의 명칭 티오펜 또는 셀레노펜 화합물을 중합 방법

(57) 요약

본 발명은 티오펜 또는 셀레노펜 화합물을 커플링시키는 방법, 구체적으로는 높은 분자량 및 높은 입체 규칙성 (regioregularity)을 갖는 공액 티오펜 또는 셀레노펜 중합체를 제조하는 방법, 및 이 방법에 의해 제조된 신규 중합체에 관한 것이다. 본 발명은 또한 전기장 효과 트랜지스터(FET), 박막 트랜지스터(TFT), 전기 발광, 광기 전(photovoltaic) 및 센서 장치를 비롯한 광학, 전기 광학 또는 전자 장치의 반도체 또는 전자 수송 물질로서의 신규 중합체의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 신규 중합체를 포함하는 FET 및 다른 반도체 구성요소 또는 물질에 관한 것이다.

(72) 발명자

장 웨이민

영국 사우샘프顿 에스오16 1큐제이 로즈랜즈 가든
50

히긴스 사이몬

영국 리버풀 엘25 6디에이치 울톤 링크스토 로드
64

리버세지 아인

미국 노스캐롤라이나주 28223-0001 샤토테 샤토테
블루버드유니버시티 시티 9201 유엔씨씨 디파트먼
트 오브 케미스트리

특허청구의 범위

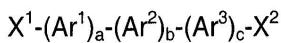
청구항 1

아릴-아릴 C-C 커플링을 생성시키면서 하나 이상의 작용성 할라이드기 및 하나 이상의 작용성 봉소기를 갖는 헤테로방향족 화합물을 중합시키거나, 또는 아릴-아릴 C-C 커플링을 생성시키면서 둘 이상의 작용성 할라이드기를 갖는 하나 이상의 제 1 헤테로방향족 화합물과 둘 이상의 작용성 봉소기를 갖는 하나 이상의 제 2 헤테로방향족 화합물을 공중합시키는 방법으로서,

중합이, (a) 팔라듐 촉매 및 유기 포스핀 또는 포스포늄 화합물을 포함하는 촉매/리간드 시스템, (b) 염기 및 (c) 용매 또는 용매의 혼합물의 존재하에서 수행되고,

헤테로방향족 화합물이 하기 화학식 6으로부터 선택되며:

화학식 6



(상기 식에서,

Ar^1 및 Ar^3 은, 다수개가 존재하는 경우 각각 독립적으로, 하나 이상의 기 R로 치환되거나 치환되지 않고 융합 고리를 포함할 수 있으며 X^1 및/또는 X^2 에 연결된 티오펜 고리 또는 셀레노펜 고리를 포함하는 동일하거나 상이한 아릴렌 또는 헤테로아릴렌기이고;

Ar^2 는, 다수개가 존재하는 경우 각각 독립적으로, 하나 이상의 기 R로 치환되거나 치환되지 않고 융합 고리를 포함할 수 있는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌기이며;

a 및 c는 서로 독립적으로 1, 2 또는 3이고, b가 0인 경우 a 및 c중 하나는 또한 0일 수 있고;

b는 0, 1, 2, 3 또는 4이며;

X^1 및 X^2 는 서로 독립적으로 작용성 할라이드기 또는 작용성 봉소기이고;

R은, 다수개가 존재하는 경우 각각 독립적으로, X^1 의 의미중 하나를 갖거나, 또는 하나 이상의 기 L로 치환되거나 치환되지 않는 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시이거나, 또는 F, Cl, Br 또는 I에 의해 일치환 또는 다치환되거나 치환되지 않고, 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 기가 각각의 경우 서로 독립적으로 $-O-$, $-S-$, $-NR^-$, $-SiR^0R^{00}$, $-CY^1=CY^2-$ 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 대체될 수 있는 C 원자 1 내지 20개의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬이거나, 또는 F, Cl, CN, NO_2 , NR^0R^{00} , $-SiR^0R^{00}R^{000}$, $-C\equiv C-SiR^0R^{00}R^{000}$ 및 설폰일로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 H이고;

L은 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , NR^0R^{00} , $-SiR^0R^{00}R^{000}$, $-C\equiv C-SiR^0R^{00}R^{000}$ 또는 설폰일; 또는 치환되지 않거나 F, Cl, Br, I, -CN 또는 -OH에 의해 일치환 또는 다치환되고 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 기가 각각의 경우 서로 독립적으로 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-NR^0-$, $-SiR^0R^{00}-$, $-CO-$, $-COO-$, $OCO-$, $-OCO-O-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 대체될 수 있는 C 원자 1 내지 20개의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬이며;

Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F 또는 Cl이고;

R^0 , R^{00} 및 R^{000} 은 서로 독립적으로 H, C 원자 1 내지 12개의 알킬, 또는 아릴이다),

유기 포스핀 또는 포스포늄 화합물이, 화학식 $R_x^aR_y^bR_z^cP$ 의 삼치환된 포스핀 또는 포스포늄 염(이때 P는 인을 나타내고, R^a , R^b 및 R^c 는 플루오르화되거나 플루오르화되지 않는 C 원자 1 내지 12개의 동일하거나 상이한 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기, 또는 치환되거나 치환되지 않는 C 원자 4 내지 20개의 아릴기이고, x, y 및 z는 0,

1, 2 또는 3이며, $x+y+z$ 는 3이다)이고,

유기 포스핀 또는 포스포늄 화합물이 염기를 첨가함으로써 공정 동안 상응하는 포스포늄 염으로부터 동일 반응계 내에서 생성되는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

할라이드기가 할로겐 및 $-OSO_2R^x$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 R^x 가 플루오르화되거나 플루오르화되지 않은 C 원자 1 내지 12개의 알킬 또는 아릴인, 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

할라이드기가 Br, I, 메실레이트, 트라이플레이트 및 토실레이트로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

붕소기가 보론산, 보론산 에스터(보론에이트) 및 보레인기로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

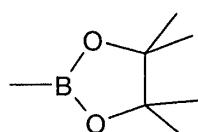
붕소기가 화학식 $-B(OR')(OR'')$ 또는 $BR'R''$ 이고, 이때 R' 및 R'' 이 서로 독립적으로 H 또는 C 원자 1 내지 12개의 알킬이거나, 또는 R' 과 R'' 이 함께 C 원자 2 내지 20개의 알킬렌 또는 아릴렌기를 형성하는, 방법.

청구항 6

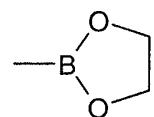
제 5 항에 있어서,

붕소기가 하기 화학식 1 내지 5로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법:

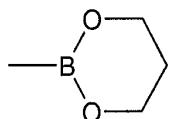
화학식 1



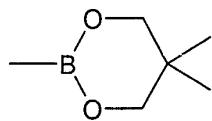
화학식 2



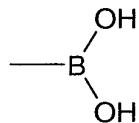
화학식 3



화학식 4



화학식 5



청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서,

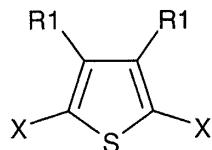
Ar^1 및 Ar^3 이, 3- 및/또는 4-위치에서 R로 치환되거나 치환되지 않는 티오펜-2,5-다이일, 셀레노펜-2,5-다이일 또는 티에노[2,3-b]티오펜-2,5-다이일; 3- 및/또는 6-위치에서 R로 치환되거나 치환되지 않는 티에노[3,2-b]티오펜-2,5-다이일; 및 3-, 4-, 7- 또는 8-위치에서 R로 치환되거나 치환되지 않는 벤조[1,2-b:4,5-b']다이티오펜-2,6-다이일로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 9

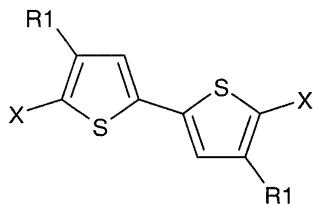
제 1 항에 있어서,

해테로방향족 화합물이 하기 화학식 12 내지 32로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법:

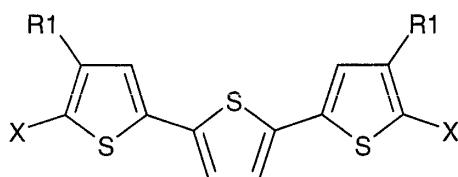
화학식 12



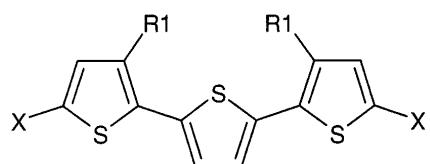
화학식 13



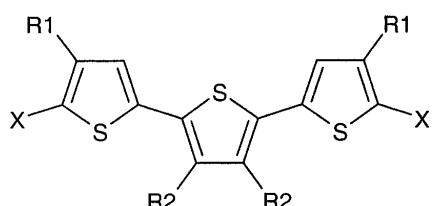
화학식 14



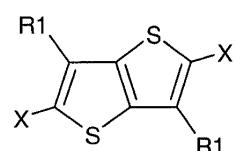
화학식 15



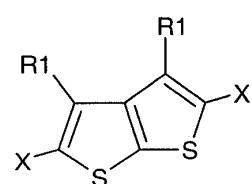
화학식 16



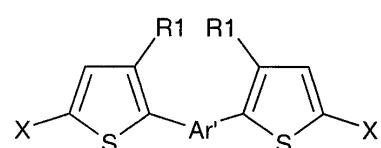
화학식 17



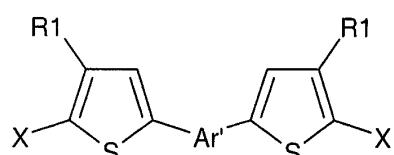
화학식 18



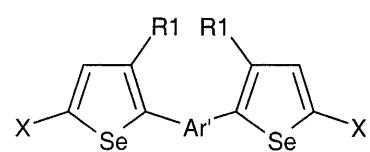
화학식 19



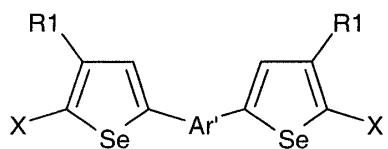
화학식 20



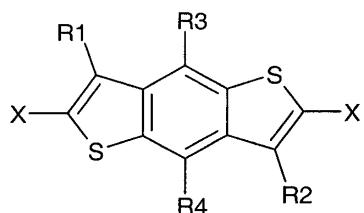
화학식 21



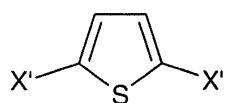
화학식 22



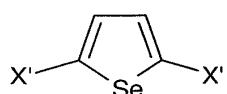
화학식 23



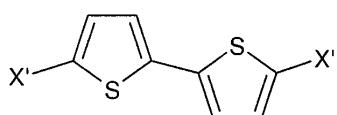
화학식 24



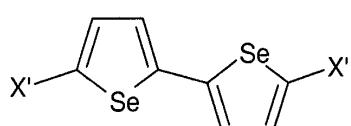
화학식 25



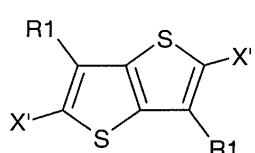
화학식 26



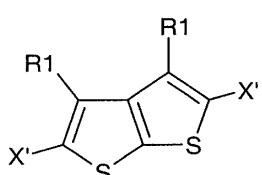
화학식 27



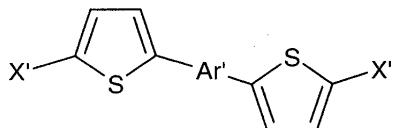
화학식 28



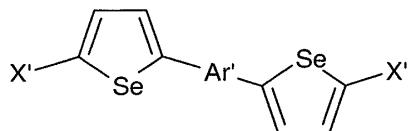
화학식 29



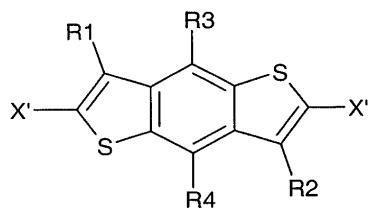
화학식 30



화학식 31



화학식 32



상기 식에서,

Ar'은 하나 이상의 기 R로 치환되거나 치환되지 않고 융합 고리를 포함할 수 있는 아릴렌 또는 헤테로아릴렌기이며;

X는 할로겐 및 $-OSO_2R^x$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 할라이드기이고, 이때 R^x 가 플루오르화되거나 플루오르화되지 않는 C 원자 1 내지 12개의 알킬 또는 아릴이며;

X'은 보론산, 보론산 에스터(보론에이트) 및 보레인기로 이루어진 군으로부터 선택되는 봉소기이고;

R^1 내지 R^4 는 각각 독립적으로, 다수개가 존재하는 경우 서로 독립적으로, 작용성 할라이드기 또는 작용성 봉소기이거나, 또는 하나 이상의 기 L로 치환되거나 치환되지 않는 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤테로아릴옥시거나, 또는 F, Cl, Br 또는 I에 의해 일치환 또는 다치환되거나 치환되지 않고 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 기가 각각의 경우 서로 독립적으로 $-O-$, $-S-$, $-NR^-$, $-SiR^0R^{00}-$, $-CY^1=CY^2-$ 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 대체될 수 있는 C 원자 1 내지 20개의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬이거나, 또는 F, Cl, CN, NO_2 , NR^0R^{00} , $-SiR^0R^{00}R^{000}$, $-C\equiv C-SiR^0R^{00}R^{000}$ 및 셀폰일로 이루어진 군으로부터 선택되거나, 또는 H이고;

L은 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , NR^0R^{00} , $-SiR^0R^{00}R^{000}$, $-C\equiv C-SiR^0R^{00}R^{000}$ 또는 셀폰일; 또는 치환되지 않거나 F, Cl, Br, I, -CN 또는 -OH에 의해 일치환 또는 다치환되고 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 기가 각각의 경우 서로 독립적으로 $-O-$, $-S-$, $-NH-$, $-NR^0-$, $-SiR^0R^{00}-$, $-CO-$, $-COO-$, $OCO-$, $-OCO-O-$, $-S-CO-$, $-CO-S-$, $-CH=CH-$ 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 대체될 수 있는 C 원자 1 내지 20개의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬이며;

Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F 또는 Cl이고;

R^0 , R^{00} 및 R^{000} 은 서로 독립적으로 H, C 원자 1 내지 12개의 알킬 또는 아릴이다.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

팔라듐 촉매가 Pd(II) 할라이드, Pd(II) 카복실레이트, Pd(II) β -다이케톤에이트, $Pd_2(dba)_3$, $Pd(dba)_2$, $Pd(PR')_2$, $Pd(OAc)_2$, $PdCl_2(PR')_2$, $PdCl_2(PhCN)_2$, $PdCl_2(CH_3CN)$ 및 $PdCl_2(cod)$ 로 이루어진 군으로부터 선택되고, 이때 R'이 알킬 또는 아릴인, 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제 1 항에 있어서,

삼치환된 포스핀이, R^a 가 모두 동일한 화학식 R^a_3P , 또는 R^a 및 R^b 가 상이한 화학식 $R^a_2R^bP$ 또는 RR^b_2P 인, 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

R^a 및 R^b 가 제 1 항에 정의된 알킬기이거나, 또는 R^a 가 제 1 항에 정의된 알킬기이고 R^b 가 제 1 항에 정의된 아릴기인, 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

삼치환된 포스핀이 트라이에틸포스핀, 트라이-아이소-프로필포스핀, 트라이-사이클로헥실포스핀, 트라이-3급-뷰틸포스핀(t-Bu), 비스(다이-3급-뷰틸포스피노)메테인 및 2-다이사이클로헥실포스피노-2',6'-다이메톡시바이페닐로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

삼치환된 포스포늄 염이, R^{a-c} 및 x, y 및 z가 제 1 항에 정의된 바와 같고, Z^- 가 적합한 음이온인 화학식 $[R^a_xR^b_yR^c_zPH]^+Z^-$ 로부터 선택되는, 방법.

청구항 16

제 15 항에 있어서,

Z^- 가 BF_4^- , PF_6^- 또는 SbF_6^- 인, 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

염기가 알칼리금속 또는 알칼리토금속 하이드록사이드, 카복실레이트, 카본에이트, 플루오라이드 및 포스페이트로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

염기가 수성 K_2CO_3 또는 Na_2CO_3 인, 방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

작용성 봉소기당 1.5당량 이상의 상기 염기가 반응 혼합물에 존재하는, 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

용매가 툴루엔, 자일렌, 아니솔, THF, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 다이옥시인, 클로로벤젠, 플루오로벤젠 및 이들 용매 하나 이상의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는, 방법.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

제 1 항 내지 제 6 항, 제 8 항 내지 제 10 항 및 제 12 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,
팔라듐 촉매가 포스핀-비함유 팔라듐 (II) 촉매인, 방법.

청구항 28

제 1 항 내지 제 6 항, 제 8 항 내지 제 10 항 및 제 12 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,
삼치환된 포스포늄 염이 $[t\text{-Bu}_3\text{PH}]BF_4$ 인, 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

[0001]

본 발명은 티오펜 또는 셀레노펜 유도체를 커플링시키는 방법, 구체적으로는 높은 분자량 및 높은 입체 규칙성 (regioregularity)을 갖는 공액 티오펜 또는 셀레노펜 중합체를 제조하는 방법, 및 이 방법에 의해 제조된 신규 중합체에 관한 것이다. 본 발명은 또한 전기장 효과 트랜지스터(FET), 박막 트랜지스터(TFT), 전기 발광, 광기 전 및 센서 장치를 비롯한 광학, 전기 광학 또는 전자 장치의 반도체 또는 전하 수송 물질로서의 신규 중합체의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 신규 중합체를 포함하는 FET 및 다른 반도체 구성요소 또는 물질에 관한 것이다.

[0002]

유기 물질은 유기계 박막 트랜지스터 및 유기 전기장 효과 트랜지스터(OFET)의 활성 층으로서 전도가 유망하다. 이러한 장치는 스마트 카드, 보안 택 및 평면 패널 디스플레이의 스위칭 요소에 사용될 수 있다. 유기 물질은

용액으로부터 침착될 수 있다면 이로 인해 신속한 대규모 제조 경로가 가능해지므로 이들의 규소 유사체보다 비용면에서 상당히 유리할 것으로 생각된다.

- [0003] 장치의 성능은 원칙적으로 반도체 물질의 전하 담체 이동성 및 전류 온/오프(on/off) 비에 기초하기 때문에, 이 상적인 반도체는 높은 전하 담체 이동성($>1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)과 함께 오프 상태에서 낮은 전도성을 가져야 한다. 또한, 산화로 인해 장치 성능이 감소되기 때문에, 반도체 물질이 산화에 대해 비교적 안정한 것(즉, 높은 이온화 전위를 갖는 것)이 중요하다.
- [0004] 종래 기술로부터 공지되어 있는 적합한 반도체 물질은 입체 규칙성 헤드-테일(head-to-tail; HT) 폴리-(3-알킬 티오펜)(P3AT)[예: 폴리-(3-헥실티오펜); P3HT]이다. 이는 높은 전하 담체 이동성, 유기 용매에서의 우수한 용해도를 나타내고, 용액 가공이 가능하여 대규모 필름을 제조할 수 있다.
- [0005] 그리냐드(Grignard) 복분해[후술 참조문헌 1 참조], 리크(Rieke) 커플링[후술 참조문헌 2 참조], 스틸(Stille) 커플링[후술 참조문헌 3 참조] 및 스즈키(Suzuki) 커플링[후술 참조문헌 4 참조]을 비롯한 다양한 방법에 의한 입체 규칙성 폴리티오펜의 합성이 문헌에 잘 보고되어 있다. 사용되는 단량체가 대칭인 경우에만 추가의 물질을 사용하여 입체 규칙성 폴리티오펜을 수득할 수 있다{즉, 야마모토(Yamamoto) 커플링[후술 참조문헌 5 참조] 및 산화 중합[후술 참조문헌 6 참조]}. 그러나, 이들 물질은 현재 특히 둘 이상의 티오펜계 단량체를 포함하는 공중합체를 합성할 때 몇몇 단점을 갖는다.
- [0006] 그리냐드 복분해, 리크 커플링, 야마모토 커플링 및 산화 중합 방법은 모두 단일 단량체 단위에 기초한 입체 규칙성 단독중합체의 합성에만 적용될 수 있다. 따라서, 이들 합성 방법은 교대 공중합체의 제조에는 적용될 수 없다. 뿐만 아니라, 현재까지 그리냐드 복분해는 P3AT의 합성에만 유용한 것으로 입증되었다.
- [0007] 반면, 스틸 및 스즈키 커플링 방법은 입체 규칙성 단독중합체 및 교대 공중합체 둘 다의 제조에 이용될 수 있으나, 각 방법은 아직 결정적인 장애를 갖는다.
- [0008] 스틸 커플링의 경우, 주된 장애는 유기 주석 화합물의 독성이다. 전형적으로 트라이뷰틸스타닐 또는 트라이메틸스타닐 티오펜 유도체가 중합에 사용된다. 이들 단량체는 트라이알킬틴 할라이드, 구체적으로는 매우 독성인 트라이메틸틴 할라이드로부터 제조된다. 트라이알킬틴 할라이드는 또한 중합동안 재생된다. 독성 문제는 특히 이 경로를 통해 폴리티오펜을 대규모로 제조할 때 불리하다.
- [0009] 스즈키 커플링의 경우, 현재의 장애는 수득되는 저분자량 폴리티오펜[후술 참조문헌 7 참조] 및/또는 낮은 수율 [후술 참조문헌 4, 7 참조]이다. 이는 반응동안 발생되는 티오펜 보론에이트 에스터/산의 상당한 탈붕소화에 기인하며[후술 참조문헌 7 참조], 이 탈붕소화에 의해 전형적으로 수득되는 분자량이 제한된다.
- [0010] 폴리티오펜의 분자량은 P3HT에서 관찰되는 바와 같은 이들의 박막 형태, 결과적으로는 이들의 전기장-효과 이동성에 직접적인 영향을 갖는다[후술 참조문헌 8 참조]. 또한, 태양 전지의 성능(벌크 혼테로 구조체)이 장치에 사용되는 P3HT의 분자량에 의존하는 것으로 보고되었다[후술 참조문헌 9 참조]. 따라서, FET 및 태양 전지 같은 전자 장치에 사용하기에 매력적인 후보가 되기 위해서는 고분자량 폴리티오펜을 합성할 수 있는 것이 중요하다.
- [0011] 종래 기술[후술 참조문헌 10, 11, 12 참조]은 또한 예를 들어 9,9-다이알킬플루오렌계 공중합체의 경우 고분자량 중합체($M_n > 100,000 \text{ Da}$)를 우수한 수율로 생성시키는 스즈키 커플링 방법도 개시한다. 그러나, 이들 방법은 높은 분자량을 갖는 폴리티오펜을 우수한 수율로 생성시키지는 않는다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

- [0012] 그러므로, 높은 입체 규칙성, 고분자량, 높은 순도 및 높은 수율을 갖는 티오펜 중합체를 경제적이고 효과적이며 환경 친화적인 방식으로 제조하는, 산업적인 대규모 제조에 특히 적합한 개선된 방법이 여전히 필요하다.
- [0013] 본 발명의 목적은 이러한 이점을 갖지만 상기 언급된 종래 기술의 방법의 단점을 갖지 않는 티오펜 중합체를 제조하는 개선된 방법을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 당업자가 하기 상세한 설명으로부터 즉시 알 수 있다.

발명의 구성 및 작용

- [0014] 본 발명은 청구된 방법에 의해 이를 목적을 달성할 수 있음이 밝혀졌다. 이 방법에 의해 티오펜 및 셀레노펜 화합물을 커플링시킬 수 있으며, 이 방법은 고분자량 및 높은 입체 규칙성을 갖는 티오펜 또는 셀레노펜의 공액 중합체를 합성시키는데 특히 적합하다. 이 방법에 의해 수득되는 중합체는 특히 FET 및 TFT의 제조에서 반도체 구성요소로서 유용하다.

[0015] 본 발명은, (a) 팔라듐 촉매 및 유기 포스핀 또는 포스포늄 화합물을 포함하는 촉매/리간드 시스템, (b) 염기, (c) 용매 또는 용매의 혼합물의 존재하에서 중합을 수행하는, 아릴-아릴 C-C 커플링을 생성시키면서 해테로방향족 화합물(이는 하나 이상의 작용성 할라이드기 및 하나 이상의 작용성 봉소기를 가짐)을 중합시키거나, 또는 아릴-아릴 C-C 커플링을 생성시키면서 하나 이상의 제 1 해테로방향족 화합물(이는 둘 이상의 작용성 할라이드기를 가짐)과 하나 이상의 제 2 해테로방향족 화합물(이는 둘 이상의 작용성 봉소기를 가짐)을 공중합시키는 방법에 관한 것으로서, 이 방법은 작용성 할라이드기와 작용성 봉소기가, 임의적으로 치환되고 임의적으로 다른 고리에 융합되는 티오펜 또는 셀레노펜 고리에 부착되고, 유기 포스핀 또는 포스포늄 화합물이 임의적으로 치환되는 알킬 및 아릴기로 이루어진 군으로부터 선택되는 치환기로 삼치환된 포스핀 또는 포스포늄 염이다.

[0016] 본 발명은 또한 상기 및 하기 기재되는 방법에 의해 수득될 수 있거나 수득되는 신규한 공액 중합체 및 공중합체에 관한 것이다.

[0017] 본 발명은 또한 상기 및 하기 기재되는 하나 이상의 중합체를 포함하는 반도체 또는 전하 수송 물질, 구성요소 또는 장치에 관한 것이다.

[0018] 본 발명은 또한, 광학, 전기 광학, 전자 반도체 또는 전기 발광(EL) 구성요소 또는 장치의 전하 수송, 반도체, 전기 전도성, 광 전도성 또는 발광 물질로서의, 또는 유기 전기장 효과 트랜지스터(OFET), 집적 회로(IC), 박막 트랜지스터(TFT), 평면 패널 디스플레이, 무선 주파수 인식(RFID) 택, 전기 발광 또는 광 발광 장치 또는 구성요소, 유기 발광 다이오드(OLED), 디스플레이의 백라이트(backlight), 광기전 또는 센서 장치, 전하 주입 층, 쇼트키(Schottky) 다이오드, 평탄화 층, 대전방지 필름, 전도성 기판 또는 패턴, 배터리의 전극 물질, 광 전도체, 전자 사진 용도, 전자 사진 기록, 유기 메모리 장치, 정렬 층, 화장품 또는 약학 조성물, 바이오센서, 바이오칩, 보안 마킹, 중합가능한 액정 물질, 액정 중합체, 전하 수송 특성을 갖는 이방성 중합체 필름, 또는 DNA 서열을 검출 및 식별하는 방법 또는 장치에서의, 본 발명에 따른 물질, 중합체, 구성요소 또는 장치의 용도에 관한 것이다.

[0019] 본 발명은 또한 본 발명에 따른 물질, 중합체, 구성요소 또는 장치를 포함하는 광학, 전기 광학 또는 전자 장치, OFET, IC, TFT, 평면 패널 디스플레이용 TFT 어레이, RFID 택, OLED, EL 디스플레이, 백라이트 또는 정렬 층에 관한 것이다.

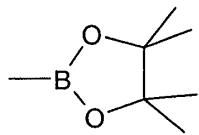
[0020] 상기 및 하기에서, 용어 "작용기"는 스스키 커플링 반응에서 다른 기와 반응하여 아릴-아릴 C-C 결합을 생성시킬 수 있는 기를 말한다. 작용기는 예컨대 할라이드기인 제 1 유형 A 및 예컨대 봉소기인 제 2 유형 B로 이루어진 군으로부터 선택된다. 방향족 코어에 부착된 이러한 작용기(유형 A 또는 B)를 하나 갖는 화합물은 "일작용성 화합물"이라고도 불린다. 방향족 코어에 부착된 이러한 작용기(유형 A 및/또는 B)를 둘 이상 갖는 화합물은 "이작용성 또는 다작용성 화합물"이라고도 불린다. 이작용성 또는 다작용성 화합물은 동일하거나 상이한 유형의 작용기를 포함할 수 있고, 따라서 "AA-, BB-, AB-형 화합물"로 일컬어진다.

[0021] 용어 "작용성 할라이드기"는 할로겐 또는 철론일옥시기로부터 바람직하게 선택되는 기를 의미한다. 매우 바람직한 할라이드기는 Cl, Br, I 또는 화학식 $-OSO_2R^x$ (여기에서, R^x 는 바람직하게 C 원자 1 내지 12개의 임의적으로 플루오르화되는 알킬 또는 아릴, 예컨대 메틸, 트라이플루오로메틸 또는 4-메틸페닐옥시임)의 철론일옥시기(이는 따라서 메실레이트, 트라이플레이트 또는 토실레이트임)이다. 특히 바람직한 것은 Br 또는 I이다.

[0022] 용어 "작용성 봉소기"는 보론산, 보론산 에스터(보론에이트) 또는 보레인기를 의미한다. 봉소기는 바람직하게는 화학식 $-B(OR')(OR'')$ (여기에서, R' 및 R'' 은 서로 독립적으로 H 또는 C 원자 1 내지 12개의 알킬이거나, 또는 R' 과 R'' 은 함께 임의적으로 치환되는 환상 지방족 또는 방향족 기, 특히 C 원자 2 내지 20개의 알킬렌 또는 아릴렌기를 형성함)을 갖는다. 특히 바람직한 기는 보론산, 일작용성 C_1-C_6 알콜의 보론산 에스터, 및 에테인다이올, 피나콜, 프로페인 다이올 또는 오르토 방향족 다이올(예: 1,2-다이하이드록시벤젠) 같은 이작용성 알콜의 보론산 에스터로 이루어진 군으로부터 선택된다. 보레인기는 바람직하게는 화학식 $-BR'OR''$ (여기에서, R' 및 R''

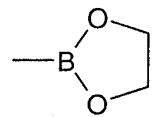
은 상기 정의된 바와 같음)을 갖는다. 하기 화학식 1 내지 5의 기가 매우 바람직하다:

화학식 1



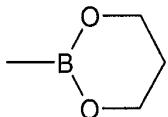
[0023]

화학식 2



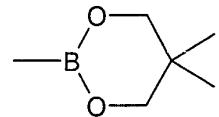
[0024]

화학식 3



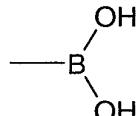
[0025]

화학식 4



[0026]

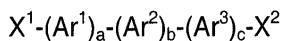
화학식 5



[0027]

[0028] 본 발명에 따른 방법에서 단량체로서 사용되는 티오펜 또는 셀레노펜 화합물은 바람직하게는 하기 화학식 6으로부터 바람직하게 선택된다:

화학식 6



[0029]

[0030] 상기 식에서,

[0031] Ar^1 및 Ar^3 은, 다수개가 존재하는 경우 각각 독립적으로, 하나 이상의 기 R로 임의적으로 치환되고 융합 고리를 임의적으로 포함하며 X^1 및/또는 X^2 에 연결된 티오펜 고리 또는 셀레노펜 고리를 포함하는 동일하거나 상이한 아릴렌 또는 헤테로아릴렌기이고;

[0032] Ar^2 는, 다수개가 존재하는 경우 각각 독립적으로, 하나 이상의 기 R로 임의적으로 치환되고 융합 고리를 임의적으로 포함하는 아릴렌 또는 헤�테로아릴렌기이며;

[0033] a 및 c는 서로 독립적으로 1, 2 또는 3이고, b가 0인 경우 a 및 c중 하나는 또한 0일 수 있고;

[0034] b는 0, 1, 2, 3 또는 4이며;

[0035] X^1 및 X^2 는 서로 독립적으로 작용성 할라이드기 또는 작용성 봉소기이고;

[0036] R은, 다수개가 존재하는 경우 각각 독립적으로, X^1 의 의미중 하나를 갖거나, 또는 하나 이상의 기 L로 임의적으로 치환되는 아릴, 헤테로아릴, 아릴옥시 또는 헤�테로아릴옥시, 또는 F, Cl, Br 또는 I에 의해 임의적으로 일치환 또는 다치환되고 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 기가 각각의 경우 서로 독립적으로 $-0-$, $-S-$, $-\text{NR}^0-$, $-\text{SiRR}'^0-$, $-\text{CY}^1=\text{CY}^2-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 에 의해 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 임의적으로 대체되는 C 원자 1 내지 20개의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬이거나, 또는 F, Cl, CN, NO_2 , $\text{NR}^0\text{R}'^0$, $-\text{SiRR}'^0\text{R}'''^0$, $-\text{C}\equiv\text{C-SiRR}'^0\text{R}'''^0$ 및 설폰일로 이루어진 군으로부터 선택되며;

[0037] L은 F, Cl, Br, I, CN, NO_2 , $\text{NR}^0\text{R}'^0$, $-\text{SiRR}'^0\text{R}'''^0$, $-\text{C}\equiv\text{C-SiRR}'^0\text{R}'''^0$, 설폰일; 또는 치환되지 않거나 F, Cl, Br, I, -CN 또는 -OH에 의해 일치환 또는 다치환되고 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 기가 각각의 경우 서로 독립적으로 $-0-$, $-S-$, $-\text{NH}-$, $-\text{NR}^0-$, $-\text{SiRR}'^0-$, $-\text{CO}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OCO}-$, $-\text{S-CO}-$, $-\text{CO-S}-$, $-\text{CH=CH}-$ 또는 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 에 의해 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 임의적으로 대체되는 C 원자 1 내지 20개의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬이며;

[0038] Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F 또는 Cl이고;

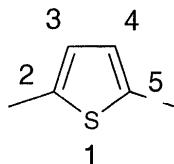
[0039] R^0 , R^{00} 및 R^{000} 은 서로 독립적으로 H, C 원자 1 내지 12개의 알킬 또는 아릴이다.

[0040] 하나의 화합물이 중합되는 방법의 경우, 이 화합물은 X^1 이 할라이드기인 화학식 6(AB-형)으로부터 바람직하게 선택된다.

[0041] 제 1 화합물과 제 2 화합물이 공중합되는 방법의 경우, 제 1 화합물은 X^1 및 X^2 가 할라이드기인 화학식 6(AA-형)으로부터 바람직하게 선택되고, 제 2 화합물은 X^1 및 X^2 가 봉소기인 화학식 6(BB-형)으로부터 바람직하게 선택된다.

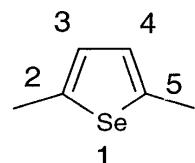
[0042] 화학식 6의 Ar^1 및 Ar^3 은 바람직하게는 (a) 3- 및/또는 4-위치에서 R로 임의적으로 치환되는 하기 화학식 7의 티오펜-2,5-다이일, 하기 화학식 8의 셀레노펜-2,5-다이일 또는 하기 화학식 9의 티에노[2,3-b]티오펜-2,5-다이일, (b) 3- 및/또는 6-위치에서 R로 임의적으로 치환되는 하기 화학식 10의 티에노[3,2-b]티오펜-2,5-다이일 및 (c) 3-, 4-, 7- 또는 8-위치에서 R로 임의적으로 치환되는 하기 화학식 11의 벤조[1,2-b:4,5-b']다이티오펜-2,6-다이일로 이루어진 군으로부터 선택된다:

화학식 7



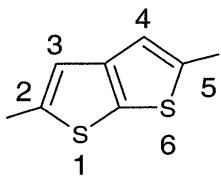
[0043]

화학식 8



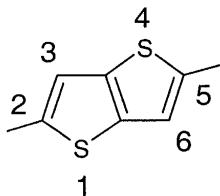
[0044]

화학식 9



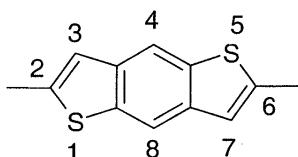
[0045]

화학식 10



[0046]

화학식 11



[0047]

[0048] 화학식 6의 Ar²는 바람직하게는 고리가 융합될 수 있고 혼테로방향족 기가 N, O 및 S로부터 바람직하게 선택되는 하나 이상의 혼테로원자를 함유하는 C 원자 25개 이하의 일환상, 이환상 또는 삼환상 방향족 또는 혼테로방향족 기이다. 이는 하나 이상의 기 L로 임의적으로 치환되며, L은 F, Cl, Br, I, CN, 및 치환되지 않거나 F, Cl, Br, I, -CN 또는 -OH에 의해 일치환 또는 다치환되고 하나 이상의 인접하지 않은 CH₂ 기가 각각의 경우 서로 독립적으로 -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CO-, -COO-, OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, -CH=CH- 또는 -C≡C-에 의해 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 연결되지 않는 방식으로 임의적으로 대체되는 C 원자 1 내지 20개의 직쇄, 분지쇄 및 환상 알킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.

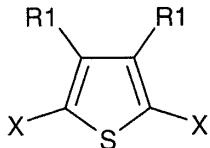
[0049] 바람직한 아릴렌 또는 혼테로아릴렌기 Ar²는 하나 이상의 CH 기가 또한 N에 의해 대체될 수 있는 페닐렌, 또는 나프탈렌, 알킬 플루오렌, 옥사졸, 티오펜, 셀레노펜 및 디아티에노티오펜(이들 기 모두는 상기 정의된 L로 임의적으로 일치환 또는 다치환됨)으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 다른 바람직한 아릴렌 또는 혼테로아릴렌기 Ar²는 1,4-페닐렌-1,4-다이일, 퍼리딘-2,5-다이일, 퍼리미딘-2,5-다이일, 1,1'-바이페닐-4,4'-다이일, 나프탈렌-2,6-다이일, 티오펜-2,5-다이일, 셀레노펜-2,5-다이일, 티오펜-2,5-다이일 또는 셀레노펜-2,5-다이일, 플루오렌-2,7-다이일, 2,2'-다이티오펜-5,5'-다이일, 티에노[2,3-b]티오펜-2,5-다이일, 티에노[3,2-b]티오펜-2,5-다이일, 벤조[1,2-b:4,5-b']다이티오펜-2,6-다이일, 티아졸-2,5-다이일, 티아다이아졸-2,5-다이일, 티에노[2,3-d]티아졸-4,6-다이일, 티에노[2,3-d]티아졸-6,4-다이일, 옥사졸-2,5-다이일 및 옥사다이아졸-2,5-다이일(이들은 모두 치환되지 않거나, 또는 임의적으로 플루오르화, 알킬화되거나, 또는 상기 정의된 L로 일치환 또는 다치환됨)이다.

[0050] 특히 바람직한 것은, b가 0인 화학식 6의 화합물; a+c가 1, 2 또는 3이고, Ar¹ 및 Ar³이 3- 및/또는 4-위치에서 임의적으로 치환되는 티오펜-2,5-다이일로부터 선택되는 화학식 6의 화합물; a+c가 1, 2 또는 3이고, Ar¹ 및 Ar³이 3- 및/또는 4-위치에서 임의적으로 치환되는 셀레노펜-2,5-다이일로부터 선택되는 화학식 6의 화합물; a+c가 1이고, Ar¹ 또는 Ar³이 각각 3- 및/또는 4-위치에서 임의적으로 치환되는 티에노[2,3-b]티오펜-2,5-다이일인 화학식 6의 화합물; a+c가 1이고, Ar¹ 또는 Ar³이 각각 3- 및/또는 6-위치에서 임의적으로 치환되는 티에노[3,2-b]티오펜-2,5-다이일인 화학식 6의 화합물; a+c가 1이고, Ar¹ 또는 Ar³이 각각 3- 및/또는 6-위치에서 임의적으

로 치환되는 벤조[1,2-b:4,5-b']다이티오펜-2,6-다이일인 화학식 6의 화합물; X¹ 및/또는 X²가 할로겐인 경우, 이들이 Br 및 I로 이루어진 군으로부터 선택되는 화학식 6의 화합물; R이 하나 이상의 플루오르 원자로 임의적으로 치환되는 C 원자 1 내지 20개의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬, 알켄일, 알킬일, 알콕시, 옥사알킬, 알킬카본일, 알콕시카본일, 알킬카본일옥시, 티오알킬, 알킬실릴 또는 다이알킬아미노, 또는 아릴 또는 헤테로아릴인 화학식 6의 화합물이다.

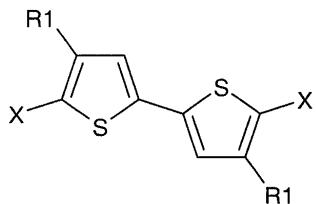
[0051] AA-형 화합물은 하기 화학식 12 내지 23으로부터 바람직하게 선택된다:

화학식 12



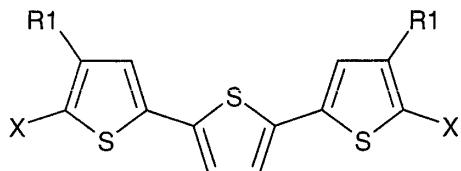
[0052]

화학식 13



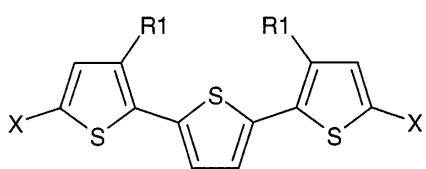
[0053]

화학식 14



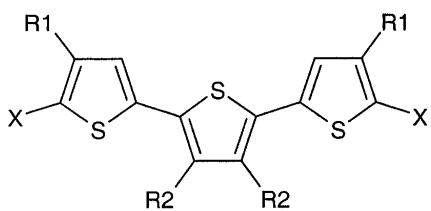
[0054]

화학식 15



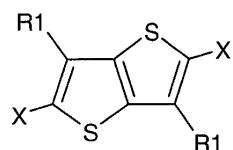
[0055]

화학식 16



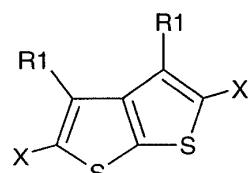
[0056]

화학식 17



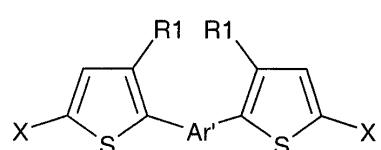
[0057]

화학식 18



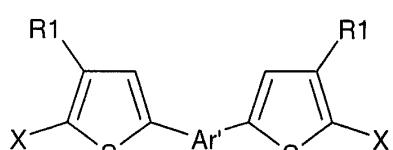
[0058]

화학식 19



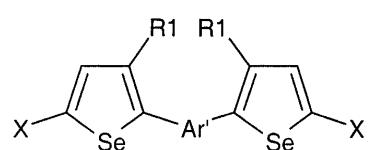
[0059]

화학식 20



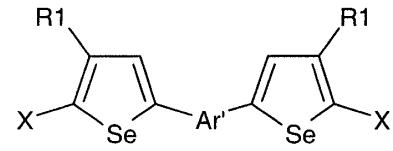
[0060]

화학식 21



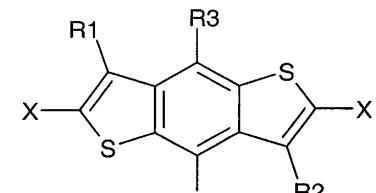
[0061]

화학식 22



[0062]

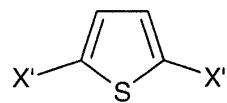
화학식 23



[0063]

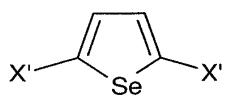
[0064] BB-형 화합물은 하기 화학식 24 내지 32로부터 바람직하게 선택된다:

화학식 24



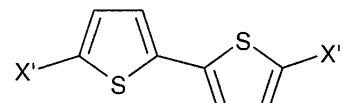
[0065]

화학식 25



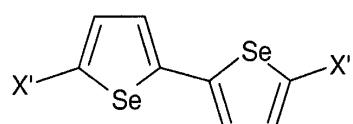
[0066]

화학식 26



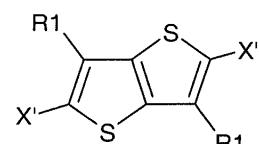
[0067]

화학식 27



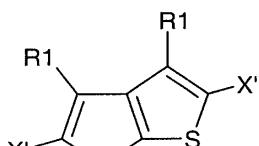
[0068]

화학식 28



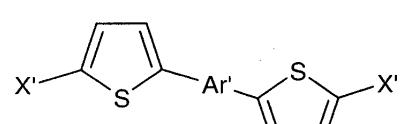
[0069]

화학식 29



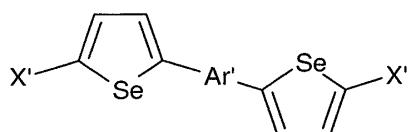
[0070]

화학식 30



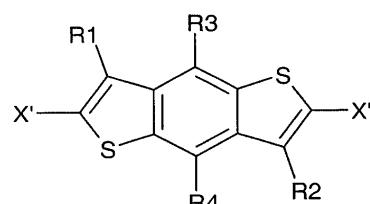
[0071]

화학식 31



[0072]

화학식 32



[0073]

[0074] 상기 식에서,

[0075] Ar¹은 Ar²의 의미중 하나를 갖고;

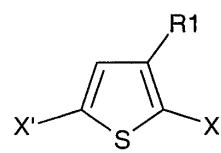
[0076] X는 상기 및 하기 정의되는 할라이드기이며;

[0077] X'은 상기 및 하기 정의되는 붕소기이고;

[0078] R¹⁻⁴는 각각 독립적으로 화학식 6의 R의 의미중 하나를 갖는다.

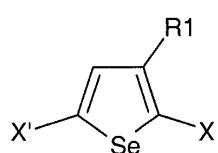
[0079] AB-형 화합물은 하기 화학식 33 내지 36으로부터 바람직하게 선택된다:

화학식 33



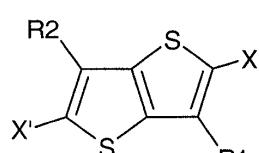
[0080]

화학식 34



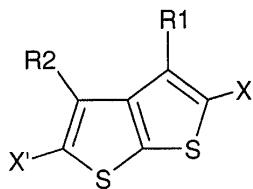
[0081]

화학식 35



[0082]

화학식 36



[0083]

[0084] 상기 식에서,

[0085] X는 상기 및 하기 정의되는 할라이드기이고;

[0086] X'은 상기 및 하기 정의되는 봉소기이며;

[0087] R^1 및 R^2 는 서로 독립적으로 화학식 6의 R의 의미중 하나를 갖는다.

[0088] 화학식 6 및 바람직한 부속 화학식(subformulae)에서, R , R^1 및 R^2 는 바람직하게는 하나 이상의 플루오르 원자로 임의적으로 치환되는 C 원자 1 내지 20개의 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬, 알켄일, 알킨일, 옥사알킬, 알콕시, 알콕시카본일, 알킬카본일옥시, 티오알킬, 알킬실릴 및 다이알킬아미노로 이루어진 군으로부터 선택되는 동일하거나 상이한 기, 또는 아릴 또는 헤테로아릴이다.

[0089] R , R^1 또는 R^2 가 아릴 또는 헤테로아릴인 경우, 이는 바람직하게는 융합된 고리를 임의적으로 포함하고 하나 이상의 L 기(이는 상기 정의된 바와 같음)로 임의적으로 치환되는 C 원자 25개 이하의 일환상, 이환상 또는 삼환상 방향족 또는 헤테로방향족 기이다.

[0090] R , R^1 또는 R^2 가 알킬기인 경우, 이는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이고, 4 내지 16개의 C 원자를 가지며, 따라서 바람직하게는 예컨대 메틸, 에틸, 프로필, 뷰틸, 웬틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 테실, 운데실, 도데실, 트라이데실, 테트라데실, 웬타데실 또는 헥사데실이다.

[0091] R , R^1 또는 R^2 가 하나 이상의 CH_2 기가 $-\text{CH}=\text{CH}-$ 로 대체되는 알킬기인 경우, 이는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이고, 2 내지 10개의 C 원자를 가지며, 따라서 바람직하게는 비닐, 프로프-1- 또는 프로프-2-엔일, 뷰트-1-, 2- 또는 뷰트-3-엔일, 웬트-1-, 2-, 3- 또는 웬트-4-엔일, 헥스-1-, 2-, 3-, 4- 또는 헥스-5-엔일, 헵트-1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 헵트-6-엔일, 옥트-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 옥트-7-엔일, 논-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 논-8-엔일, 테크-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 테크-9-엔일이다.

[0092] R , R^1 또는 R^2 는 또한 예컨대 2-뷰틸(=1-메틸프로필), 2-메틸뷰틸, 2-메틸웬틸, 3-메틸웬틸, 2-에틸헥실, 2-프로필웬틸, 4-메틸헥실, 2-헥실, 2-옥틸, 2-노닐, 2-데실, 2-도데실, 1,1,1-트라이플루오로-2-옥틸, 1,1,1-트라이플루오로-2-헥실 같은 키랄 기, 또는 예를 들어 아이소프로필, 아이소뷰틸(=메틸프로필) 또는 아이소웬틸(=3-메틸뷰틸) 같은 비키랄 분지형 기일 수도 있다.

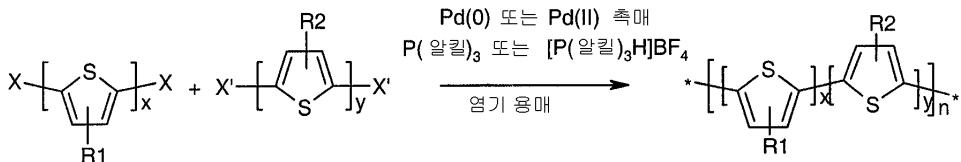
[0093] R , R^1 또는 R^2 가 말단 CH_2 기(즉, 방향족 고리에 연결된 기)가 $-0-$ 로 대체되는 알콕시기인 경우, 이는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이고, 2 내지 16개의 C 원자를 갖고, 따라서 바람직하게는 예를 들어 에톡시, 프로폭시, 뷰톡시, 웬톡시, 헥실옥시, 헵톡시 또는 옥톡시, 또한 노녹시, 테톡시, 운데톡시, 도데톡시, 트라이데톡시, 테트라데톡시, 웬타데톡시 또는 헥사데톡시이다.

[0094] R , R^1 또는 R^2 가 하나의 CH_2 기가 $-0-$ 로 대체되는 옥사알킬인 경우, 이는 바람직하게는 예컨대 직쇄 2-옥사프로필(=메톡시메틸), 2-옥사뷰틸(=에톡시메틸) 또는 3-옥사뷰틸(=2-메톡시에틸), 2-, 3- 또는 4-옥사웬틸, 2-, 3-, 4- 또는 5-옥사헥실, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 6-옥사헵틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 7-옥사옥틸, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 8-옥사노닐 또는 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 9-옥사데실이다.

[0095] 다른 바람직한 실시태양에서, R , R^1 또는 R^2 는 둘 이상의 인접하지 않은 CH_2 기가 $-0-$ 로 대체되는 옥사알킬(예: 1,4-다이옥사헥실, 3,6-다이옥사옥틸, 5,8-다이옥사데실 또는 7,10-다이옥사도데실)이다.

- [0096] R, R^1 또는 R^2 가 하나의 CH_2 기가 $-S-$ 로 대체되는 티오알킬인 경우, 이는 바람직하게는 sp^2 하이브리드화된 비닐 C 원자에 인접한 CH_2 기가 대체되는 직쇄 티오메틸($-SCH_3$), 1-티오에틸($-SCH_2CH_3$), 1-티오프로필($=-SCH_2CH_2CH_3$), 1-(티오뷰틸), 1-(티오펜틸), 1-(티오헥실), 1-(티오헵틸), 1-(티오옥틸), 1-(티오노닐), 1-(티오데실), 1-(티오운데실) 또는 1-(티오도데실)이다.
- [0097] R, R^1 또는 R^2 가 플루오로알킬인 경우, 이는 바람직하게는 i가 1 내지 15의 정수인 직쇄 퍼플루오로알킬 C_iF_{2i+1} , 구체적으로는 CF_3 , C_2F_5 , C_3F_7 , C_4F_9 , C_5F_{11} , C_6F_{13} , C_7F_{15} 또는 C_8F_{17} , 매우 바람직하게는 C_6F_{13} 이다.
- [0098] $-CY^1=CY^2-$ 는 바람직하게는 $-CH=CH-$, $-CF=CF-$ 또는 $-CH=C(CN)-$ 이다.
- [0099] 바람직한 아릴 및 헤테로아릴기는 또한 하나 이상의 CH 기가 N으로 임의적으로 대체되는 폐닐, 벤질, 바이페닐, 나프탈렌, 티오펜, 셀레노펜, 티에노티오펜, 다이티에노티오펜, 플루오렌, 벤조[1,2-b:4,5-b']다이티오펜, 티아졸 및 옥사졸이며, 이들 모두는 치환되지 않거나, 상기 정의된 L로 일치환 또는 다치환될 수 있다.
- [0100] 특히 바람직한 아릴 및 헤테로아릴기는 모두 치환되지 않거나 또는 상기 정의된 L로 일치환 또는 다치환되는 폐닐, 퍼리딘, 퍼리미딘, 나프탈렌, 티오펜, 셀레노펜, 티에노티오펜, 플루오렌, 티아졸 및 옥사졸로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0101] L은 바람직하게는 F, Cl, Br, I; 하나 이상의 H 원자가 F 또는 Cl에 의해 임의적으로 치환되는 C 원자 1 내지 20개의 알킬, 알콕시, 알킬카본일, 알콕시카본일, 알킬카본일옥시 및 티오알킬로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0102] 본 발명에 따른 방법은 높은 분자량($M_n > 20,000Da$)을 갖는 공액 중합체 또는 공중합체를 높은 수율로 생성시키는 티오펜 및 셀레노펜의 중합 방법으로서 특히 적합하다. 이는 팔라듐-촉매화되는 스즈키 커플링에 기초하며, 팔라듐(0) 또는 팔라듐(II) 촉매 및 트라이알킬포스핀 또는 트라이알킬포스포늄 염, 또는 알킬 및 아릴기로 치환된 혼합된 삼치환 포스핀 또는 포스포늄 염을 사용하는 매우 활성인 촉매/리간드 시스템을 이용한다. 촉매/리간드 시스템의 높은 활성으로 인해 상당한 탈붕소화가 이루어지기 전에 고분자량의 중합체를 생성시킬 수 있다.
- [0103] 앞서 언급한 바와 같이, 현행 스즈키 방법의 문제점은 탈붕소화 때문에 고분자량의 폴리티오펜이 수득될 수 없다는 것이다. 티오펜 보론에이트 에스터/산은 탈붕소화에 대해 특히 민감하다. 대조적으로, 본 발명에 청구되는 바와 같은 더 높은 활성(즉, 더 높은 커플링 속도)을 갖는 촉매/리간드 시스템을 사용함으로써, 상당한 탈붕소화(부반응)가 이루어지기 전에 다수의 아릴-아릴 커플링이 이루어져, 고분자량의 폴리티오펜을 수득할 수 있다.
- [0104] 트라이알킬포스핀은 전자가 보다 풍부하고 장애성이 높기 때문에 트라이아릴포스핀보다 더욱 반응성인 리간드이다[13]. 그러나, 이들은 공기-안정성이지 않고 용이하게 산화되어 포스핀 옥사이드 생성물을 생성시키는 경향이 있다. 뿐만 아니라, 트라이-3급-뷰틸포스핀 같은 이들중 몇몇은 자연 발화성이다. 그러나, 본 발명은 이들 취급 및 안정성 문제에 대한 해결책, 즉 염기를 첨가함으로써 '동일 반응계 내에서' 활성 포스핀을 생성시키는 [13] 강건한 공기-안정성 트라이알킬포스포늄 염 또는 혼합된 알킬-/아릴-포스포늄 염의 사용을 기재한다.
- [0105] 트라이알킬포스포늄 염의 제조 및 스즈키 커플링에서의 이들의 용도는 이미 후(Fu) 등의 문헌[13]에 기록된 바 있다. 트라이-3급-뷰틸포스포늄 테트라플루오로보레이트 같은 몇몇 트라이알킬포스포늄 또는 알킬-/아릴포스포늄 염은 현재 시판되고 있다.
- [0106] 트라이알킬포스핀 또는 트라이알킬포스포늄 염과 함께, 또는 혼합된 알킬-/아릴 치환된 포스핀 또는 포스포늄 염과 함께 포스핀-비함유 팔라듐(0) 촉매(예: $Pd_2(dba)_3$)를 사용함으로써, 스즈키 방법에 의해 광범위한 폴리티오펜을 수득할 수 있다(반응식 1 참조):

반응식 1



[0107]

[0108] 상기 식에서,

[0109] X는 할라이드이고;

[0110] X'은 봉소기이고;

[0111] R1 및 R2는 알킬 또는 H이며;

[0112] x 및 y는 1, 2, 3, 4 또는 5이다.

[0113] 또한, 삼치환된 포스핀 또는 포스포늄 염과 함께 포스핀-비함유 팔라듐(II) 촉매(예: Pd(OAc)_2)를 사용하거나, 또는 팔라듐(II)-삼치환된 포스핀 착체(예: $\text{PdCl}_2(\text{PCy}_3)_2$)를 사용할 수도 있다. 이어, 팔라듐(II) 부류를 '동일 반응계 내에서' 환원시켜 활성 팔라듐(0) 부류를 생성시킨다.

[0114] 종래 기술[14]에서는 또한 트라이페닐포스핀을 제외한 다양한 리간드와 함께 팔라듐(0) 또는 팔라듐(II) 촉매를 사용하는 스즈키 커플링을 이용함으로써 아릴-아릴 화합물을 제조하는 방법도 개시한다. 그러나, 트라이알킬포스핀 또는 알킬/아릴 치환된 포스핀이 특히 적합하다거나, 또는 상응하는 포스포늄 염을 사용할 수 있다거나, 또는 이 방법이 고분자량의 폴리티오펜 또는 폴리셀레노펜을 제조하는데 적합하다는 것은 개시되기는 커녕 암시되지도 않는다.

[0115] 본 발명에 따른 방법에 의해, 예컨대 동일한 코어를 갖는 AA-형 화합물과 BB-형 화합물을 공중합시키거나 또는 AB-형 화합물을 중합시킬 수 있다. 이에 따라 입체 규칙성 단독중합체를 생성시킬 수 있다.

[0116] 예를 들어 상이한 코어를 갖는 하나의 AA-형 화합물과 하나의 BB-형 화합물을 공중합시키거나, 또는 상이한 코어를 갖는 둘 이상의 AB-형 화합물을 혼합물을 공중합시킬 수 있다. 이에 따라 교대 공중합체를 생성시킬 수 있다.

[0117] 또한, 예컨대 상이한 코어를 갖는 둘 이상의 AA-형 화합물 및/또는 상이한 코어를 갖는 둘 이상의 BB-형 화합물을 공중합시키거나, 또는 상이한 코어를 갖는 둘 이상의 AB-형 화합물의 혼합물을 공중합시킬 수 있다. 이에 따라 통계적인 공중합체 또는 랜덤 공중합체를 생성시킬 수 있다.

[0118] 또한 상이한 단계에서 중합을 수행할 수도 있다. 예를 들어, 제 1 중합 단계에서 소정 코어를 갖는 AA-형 화합물과 BB-형 화합물을 반응시키고, 제 2 중합 단계에서 상이한 코어를 갖는 AA-형 화합물 및/또는 BB-형 화합물을 첨가할 수 있다. 다르게는, 제 1 중합 단계에서 제 1 AB-형 화합물을 반응시키고, 제 2 중합 단계에서 상이한 코어를 갖는 제 2 AB-형 화합물을 첨가할 수 있다. 이에 의해, 블록 공중합체를 생성시킬 수 있다.

[0119] 예를 들어, 둘 이상의 작용기를 갖는 다작용성 화합물을 중합시킬 수도 있다. 이에 의해, 가교결합된 중합체를 생성시킬 수 있다. 적합한 다작용성 화합물은 예를 들어 Ar^1X^1 의 의미를 갖는 하나 이상의 기 R로 치환된 화학식 6의 화합물이다.

[0120] 중합도 및 중합체의 분자량을 조절 또는 제한하기 위하여 반응 혼합물에 "말단 캡핑제"로도 공지된 일작용성 화합물(A-형 또는 B-형)을 첨가하고, 중합체의 임의의 나머지 작용성 말단기(예: 할라이드 또는 보론에이트)와 반응시킬 수도 있다.

[0121] 촉매/리간드 시스템(성분 a)은 팔라듐 촉매 및 유기 삼치환된 포스핀 또는 포스포늄 염을 포함한다.

[0122] 팔라듐 촉매는 바람직하게는 $\text{Pd}(0)$ 또는 $\text{Pd}(II)$ 화합물 또는 금속 Pd 이다. 적합하고 바람직한 Pd 화합물은 예컨대 $\text{Pd}(II)$ 염 또는 유기 $\text{Pd}(0)$ 화합물 또는 착체이다. 매우 바람직한 것은 $\text{Pd}(II)$ 할라이드, $\text{Pd}(II)$ 카복실레이트 및 $\text{Pd}(II)\beta$ -다이케톤에이트이다. 바람직한 촉매의 예는 하기 화합물을 포함한다:

[0123] $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ [트리스(다이벤질리덴아세톤) 다이팔라듐(0)]; $\text{Pd}(\text{dba})_2$ [비스(다이벤질리덴아세톤) 팔라듐(0)];

$\text{Pd}(\text{PR}')_2$ [R' 이 직쇄, 분지쇄 또는 환상이고 바람직하게는 C 원자 1 내지 12개의 알킬, 또는 임의적으로 치환되는 C 원자 4 내지 20개의 아릴, 바람직하게는 알킬인 비스(트라이알킬포스핀) 팔라듐(0), 예컨대 비스(트라이-3-급-뷰틸포스핀)팔라듐(0)]; $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ [팔라듐(II) 아세테이트]; $\text{PdCl}_2(\text{PR}')_2$ [R' 이 상기 정의된 알킬 또는 아릴, 바람직하게는 알킬인 다이클로로비스(트라이알킬포스핀) 팔라듐(II), 예를 들어 다이클로로비스(트ライ아사이클로헥실포스핀) 팔라듐(II)]; $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$ [다이클로로비스(벤조나이트릴) 팔라듐(II)]; $\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})$ [다이클로로비스(아세토나이트릴) 팔라듐(II)]; 또는 $\text{PdCl}_2(\text{cod})$ [다이클로로(1,5-사이클로옥타다이엔) 팔라듐(II)].

[0124] 가장 바람직한 것은 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, $\text{Pd}(\text{dba})_2$, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 또는 $\text{Pd}(\text{PR}')_2$ 이다.

[0125] 포스핀 화합물은 Pd 원자에 배위될 수 있는 유기 삼치환된 포스핀 리간드이다. 염기를 첨가함으로써 공정 동안 상응하는 포스포늄 염으로부터 동일 반응계 내에서 포스핀 화합물을 생성시킨다. 다르게는, 포스핀 리간드를 공정에 직접 사용한다.

[0126] 바람직한 포스핀 리간드는 화학식 $\text{R}_x^{\text{a}}\text{R}_y^{\text{b}}\text{R}_z^{\text{c}}\text{P}$ (여기에서, P는 인을 나타내고, R^{a} , R^{b} 및 R^{c} 는 임의적으로 플루오르화되는 C 원자 1 내지 12개의 동일하거나 상이한 직쇄, 분지쇄 또는 환상 알킬기, 또는 임의적으로 치환되는 C 원자 4 내지 20개의 아릴기이고, x, y 및 z는 0, 1, 2 또는 3이며, $x+y+z$ 는 3임)로부터 선택된다.

[0127] 바람직하게는, 유기 포스핀 또는 포스포늄 염은 상기 정의된 알킬기인 하나 이상의 치환기 R^{a} , R^{b} , R^{c} 를 포함한다.

[0128] 특히 바람직한 것은 기 R^{a} 가 모두 동일한 화학식 $\text{R}_3^{\text{a}}\text{P}$ 의 리간드이다. R^{a} 및 R^{b} 가 상이한 화학식 $\text{R}_2^{\text{a}}\text{R}^{\text{b}}\text{P}$ 또는 $\text{R}^{\text{a}}\text{R}_2^{\text{b}}\text{P}$ 의 리간드도 또한 바람직하다. R^{a} 및 R^{b} 가 상기 정의된 알킬인 리간드, 및 R^{a} 가 알킬기이고 R^{b} 가 상기 정의된 아릴기인 리간드가 추가로 바람직하다. 바람직한 알킬 및 아릴기는 R에 대해 상기 정의된 것이다.

[0129] 바람직한 리간드의 예는 트라이에틸포스핀, 트라이-아이소-프로필포스핀, 트라이-사이클로헥실포스핀, 트라이-3-급-뷰틸포스핀(t-Bu), 비스(다이-3-급-뷰틸포스피노)메테인 및 2-다이사이클로헥실포스피노-2',6'-다이메톡시바이페닐이다.

[0130] 바람직한 포스포늄 염은, $\text{R}^{\text{a}-\text{c}}$ 및 x, y 및 z가 상기 정의된 바와 같고, Z^- 가 적합한 음이온, 예컨대 BF_4^- , PF_6^- 또는 SbF_6^- 인 화학식 $[\text{R}_x^{\text{a}}\text{R}_y^{\text{b}}\text{R}_z^{\text{c}}\text{PH}]^+$ 로부터 선택된다. 특히 바람직한 것은 상기 언급된 바람직한 포스핀 리간드의 상응하는 포스포늄 염, 예컨대 포스포늄 테트라플루오로보레이트이다.

[0131] 가장 바람직한 것은 t-Bu₃P 및 [t-Bu₃PH]BF₄이다.

[0132] 팔라듐 촉매는 촉매량으로 반응 혼합물에 존재한다. 상기 및 하기 사용되는 용어 "촉매량"은 혜테로방향족 화합물의 1당량 미만, 바람직하게는 사용되는 혜테로방향족 화합물의 당량에 기초하여 0.01 내지 5몰%, 가장 바람직하게는 0.01 내지 1몰%인 양이다.

[0133] 반응 혼합물 중 포스핀 또는 포스포늄 염의 양은 바람직하게는 사용되는 혜테로방향족 화합물의 당량에 기초하여 0.02 내지 10몰%, 가장 바람직하게는 0.02 내지 2몰%이다. Pd:포스핀의 바람직한 비는 1:2이다.

[0134] 염기(성분 b)는 모든 수성 및 비-수성 염기로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 작용성 봉소기당 1.5당량 이상의 상기 염기가 반응 혼합물에 존재하는 것이 바람직하다. 적합하고 바람직한 염기는 예를 들어 알칼리금속 및 알칼리토금속 하이드록사이드, 카복실레이트, 카본에이트, 플루오라이드 및 포스페이트(예: 수산화, 아세트산, 탄산, 플루오르화 및 인산나트륨 및 칼륨) 또는 금속 알콜레이트, 바람직하게는 상응하는 포스페이트 또는 카본에이트이다. 염기의 혼합물을 사용할 수도 있다. 가장 바람직한 것은 수성 K_2CO_3 또는 수성 Na_2CO_3 이다.

[0135] 용매(성분 c)는 예를 들어 톨루엔, 자일렌, 아니솔, THF, 2-메틸테트라하이드로퓨란, 다이옥시인, 클로로벤젠, 플루오로벤젠 및 하나 이상의 용매를 포함하는 용매 혼합물(예: THF/톨루엔)로 이루어진 군으로부터 선택된다. 가장 바람직한 것은 THF 또는 THF/톨루엔이다.

[0136] 단일 용매 또는 용매 혼합물 중에서 수행되는 중합의 경우에는, 중합이 개시되고 소정 시간이 지난 후 제 2 또

는 제 3 보조용매를 첨가할 수 있다. 이 보조 용매 첨가의 목적은 중합 공정 동안 용액 중에서 중합체 쇄가 성장하도록 유지시키는 것이다. 이는 또한 반응이 끝난 후 반응 혼합물로부터 중합체를 회수하는데 도움을 주며, 따라서 중합체의 단리 수율을 개선시킨다.

[0137] 본 발명에 따른 방법에 의해 수득되는 중합체는 바람직하게는 20 이상, 더욱 바람직하게는 50 이상, 가장 바람직하게는 100 이상의 중합도를 갖는다. 바람직한 분자량은 $10,000\text{g몰}^{-1}$ 이상, 더욱 바람직하게는 $25,000\text{g몰}^{-1}$ 이상, 가장 바람직하게는 $50,000\text{g몰}^{-1}$ 이상이다.

[0138] 중합 후에는 중합체를 예컨대 통상적인 후처리에 의해 반응 혼합물로부터 바람직하게 회수한 다음 정제시킨다. 당업자에게 공지되어 있고 문헌에 기재되어 있는 표준 방법에 따라 이를 달성할 수 있다.

[0139] 임의적으로는, 중합 동안 또는 중합 후에 중합체의 말단기를 화학적으로 개질('말단 캡핑')시킨다.

[0140] 예를 들어 화학식 6의 일작용성 화합물 또는 시판되고 있는 일작용성 화합물, 예를 들어 브로모벤젠, 페닐보론산/보론에이트, 2-브로모티오펜 및 티오펜 2-보론산/보론에이트를 첨가함으로써 말단 캡핑을 수행할 수 있다. 간단한 시판중인 일작용성 화합물을 전형적으로 사용하지만, 화학식 6의 일작용성 유도체도 사용할 수 있다.

[0141] '말단 캡핑제'(즉, 화학식 6의 일작용성 화합물 또는 시판되는 일작용성 화합물)를 첨가함으로써 반응 후에 말단 캡핑을 수행할 수 있다. 다르게는, 반응 개시시에 반응 혼합물에 소량의 '말단 캡핑제'를 첨가함으로써 '동일 반응계 내에서' 말단 캡핑을 수행할 수 있다. '동일 반응계 내에' 말단 캡핑제를 혼입시키면, 수득되는 분자량이 사용되는 말단 캡핑제의 물량에 의존하는 경우, 수득되는 중합체의 분자량도 조절하게 된다.

[0142] 중합 반응 혼합물로부터 중합체를 회수하기 전에, 임의의 침전된 중합체를 가용화시키기 위하여 반응 혼합물에 보조 용매, 예컨대 톨루엔 또는 클로로벤젠을 첨가하는 것이 바람직할 수 있다. 이의 목적은 반응 혼합물로부터의 중합체의 회수를 도와서 중합체의 단리 수율을 개선시키는 것이다.

[0143] 본 발명에 따른 방법에 의해 제조되는 화합물 및 중합체는 높은 전하 이동성, 우수한 가공성 및 산화 안정성을 갖는 반도체로서 사용될 수 있다.

[0144] 본 발명의 화합물 및 중합체는 광학, 전자 및 반도체 물질로서, 구체적으로는 전기장 효과 트랜지스터(FET)의 전하 수송 물질, 예를 들어 집적 회로, ID 택 또는 TFT 용도의 구성요소로서 유용하다. 다르게는, 이들은 전기 발광 디스플레이 용도에서 유기 발광 다이오드(OLED)에, 또는 예컨대 액정 디스플레이의 백라이트로서, 광기전 또는 센서 물질로서, 전자 사진 기록 및 다른 반도체 용도를 위해 사용될 수 있다.

[0145] 본 발명에 따른 중합체는 이들 화합물의 용액을 사용하는 제조 공정을 가능케 하는 특히 유리한 용해도 특성을 나타낸다. 따라서, 저렴한 비용의 제조 기법, 예컨대 회전 코팅에 의해 층 및 코팅을 비롯한 필름을 생성시킬 수 있다. 적합한 용매 또는 용매 혼합물은 알케인 및/또는 방향족 화합물, 특히 이들의 플루오르화 또는 염소화 유도체를 포함한다.

[0146] 본 발명의 중합체는 FET의 전하 수송 물질로서 특히 유용하다. 유기 반도체 물질이 게이트-유전체와 드레인(drain) 및 쏘스(source) 전극 사이에 필름으로서 정렬되는 이러한 FET는 예를 들어 US 5,892,244 호, WO 00/79617 호, US 5,998,804 호, 및 발명의 배경 및 종래 기술 부분에 인용되고 아래 나열된 참조문헌으로부터 통상적으로 공지되어 있다. 본 발명에 따른 화합물의 용해도 특성을 이용한 저렴한 비용의 제조 및 따라서 큰 표면의 가공성 같은 이점 때문에, 이들 FET의 바람직한 용도는 집적 회로, TFT-디스플레이 및 보안 용도이다.

[0147] 보안 용도에서는, 전기장 효과 트랜지스터 및 트랜지스터 또는 다이오드 같은 반도체 물질을 갖는 다른 장치를 ID 택 또는 보안 마킹에 사용하여, 은행권, 신용 카드 또는 ID 카드, 국가 ID 서류, 면허증 또는 화폐 가치를 갖는 임의의 제품(예: 우표, 표, 증권, 수표 등) 같은 문서의 진위를 확인하고 위조를 방지할 수 있다.

[0148] 다르게는, 유기 발광 장치 또는 다이오드(OLED), 예컨대 디스플레이 용도에, 또는 예컨대 액정 디스플레이의 백라이트로서 본 발명에 따른 중합체를 사용할 수 있다. 다층 구조를 이용하여 통상적인 OLED를 달성한다. 발광 층은 하나 이상의 전자-수송 층 및/또는 구멍-수송 층 사이에 통상적으로 끼워진다. 전압이 인가되면, 전하 담체로서의 전자 및 구멍이, 이들의 재조합에 의해 여기되고 따라서 발광 층에 함유된 발광(lumophor) 단위가 발광되는 발광 층을 향해 이동한다.

[0149] 본 발명의 화합물, 물질 및 필름은 이들의 전기적 및/또는 광학 특성에 따라 하나 이상의 전하 수송 층 및/또는 발광 층에 사용될 수 있다. 또한, 본 발명에 따른 중합체가 그 자체로 전기 발광 특성을 나타내거나 전기 발광기 또는 화합물을 포함하는 경우에는 발광 층 내에 이들을 사용하는 것이 특히 유리하다. OLED에 사용하기 위

한 적합한 단량체, 올리고머 및 중합체 화합물 또는 물질의 선택, 특성 결정 및 가공은 당업자에게 통상적으로 공지되어 있다(예를 들어, 미어홀즈(Meerholz)의 문헌[*Synthetic Materials*, 111-112, 2000, 31-34], 알칼라(Alcala)의 문헌[J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128] 및 이들에 인용된 문헌 참조).

[0150] 다른 용도에 따라, 본 발명에 따른 중합체, 특히 광 발광 특성을 나타내는 중합체는 예를 들어 EP 0 889 350 A1 호 또는 웨더(C. Weder) 등의 문헌[*Science*, 279, 1998, 835-837]에 기재되어 있는 것과 같은 디스플레이 장치의 광원 물질로서 사용될 수 있다.

[0151] 본 발명의 다른 요지는 본 발명에 따른 중합체의 산화된 형태 및 환원된 형태 둘 다에 관한 것이다. 전자의 상실 또는 획득에 의해 고도로 비편재화된 이온 형태(이는 고도로 전도성임)를 생성시키게 된다. 이는 통상적인 도판트에 노출될 때 이루어질 수 있다. 적합한 도판트 및 도핑 방법은 예를 들어 EP 0 528 662 호, US 5,198,153 호 또는 WO 96/21659 호로부터 당업자에게 공지되어 있다.

[0152] 도핑 과정은 전형적으로 산화환원 반응에서 반도체 물질을 산화제 또는 환원제로 처리하여 물질에 비편재화된 이온 중심을 형성시킴과 동시에 가해진 도판트로부터 상응하는 대이온을 유도함을 암시한다. 적합한 도핑 방법은 예를 들어 대기압 또는 감압에서 도핑 증기에 노출시키는 방법, 도판트를 함유하는 용액 중에서 전기 화학적으로 도핑시키는 방법, 도판트를 반도체 물질과 접촉시켜 열적으로 확산시키는 방법, 도판트의 이온을 반도체 물질에 주입시키는 방법을 포함한다.

[0153] 전자가 담체로서 사용되는 경우, 적합한 도판트는 예를 들어 할로젠(예: I₂, Cl₂, Br₂, IC₁, IC₁₃, IBr 및 IF), 루이스산(예: PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BC₁₃, SbCl₅, BBr₃ 및 SO₃), 양성자성 산, 유기 산 또는 아미노산(예: HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HCIO₄, FSO₃H 및 ClSO₃H), 전이금속 화합물(예: FeCl₃, FeOCl, Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₅, WC₁₆, UF₆ 및 LnCl₃(여기에서, Ln은 란탄족임)), 음이온(예: Cl⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻, 및 아릴-SO₃⁻ 같은 다양한 설폰산의 음이온)이다. 구멍이 담체로서 사용되는 경우, 도판트의 예는 양이온(예: H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ 및 Cs⁺), 알칼리금속(예: Li, Na, K, Rb 및 Cs), 알칼리토금속(예: Ca, Sr 및 Ba), O₂, XeOF₄, (NO₂⁺)(SbF₆⁻), (NO₂⁺)(SbCl₆⁻), (NO₂⁺)(BF₄⁻), AgClO₄, H₂IrCl₆, La(NO₃)₃ · 6H₂O, FSO₂OOSO₂F, Eu, 아세틸콜린, R₄N⁺(R은 알킬기임), R₄P⁺(R은 알킬기임), R₆As⁺(R은 알킬기임) 및 R₃S⁺(R은 알킬기임)이다.

[0154] 본 발명의 중합체의 전도성 형태를 다양한 용도에 유기 '금속'으로서, 예컨대(이들로 한정되지는 않음) 유기 발광 다이오드 용도의 전하 주입 층 및 ITO 평탄화 층, 평면 패널 디스플레이 및 터치 스크린용 필름, 대전 방지 필름, 인쇄된 전도성 기판, 전자 용도(예: 인쇄 회로판 및 콘덴서)의 패턴 또는 트랙으로서 사용될 수 있다.

[0155] 본 발명에 따른 중합체의 다른 용도에 따라, 특히 이들의 수용성 유도체(예컨대 극성 또는 이온성 측기를 가짐) 또는 이온 도핑 형태를, DNA 서열을 검출 및 식별하기 위한 화학적 센서 또는 물질로서 사용할 수 있다. 이러한 용도는 예를 들어 첸(L. Chen), 맥브랜치(D. W. McBranch), 왕(H. Wang), 헬게슨(R. Helgeson), 우들(F. Wudl) 및 휘튼(D. G. Whitten)의 문헌[*Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 1999, 96, 12287]; 왕, 공(X. Gong), 히거(P. S. Heeger), 리닌슬랜드(F. Rininsland), 바잔(G. C. Bazan) 및 히거(A. J. Heeger)의 문헌[*Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2002, 99, 49]; 디세어(N. DiCesare), 피노트(M. R. Pinot), 산즈(K. S. Schanze) 및 라코위츠(J. R. Lakowicz)의 문헌[*Langmuir* 2002, 18, 7785]; 맥퀘이드(D. T. McQuade), 폴렌(A. E. Pullen), 스웨이거(T. M. Swager)의 문헌[*Chem. Rev.* 2000, 100, 2537]에 기재되어 있다.

[0156] 본 발명에 따른 화합물 및 물질은 또한 화장품 또는 약학 조성물, 예를 들어 EP 1 498 112 A2 호에 기재되어 있는 헤어 트리트먼트용 화장품 조성물에도 사용될 수 있다.

참조문헌:

- [0158] 1. 로위(R. S. Loewe), 유뱅크(P. C. Ewbank), 리우(J. Liu), 자이(L. Zhai), 맥콜로우(R. D. McCullough), *Macromolecules*, 2001, 34, 4324.
- [0159] 2. 첸, 리크, *J. Am. Chem. Soc.*, 1992, 114, 10087.
- [0160] 3. 이라퀴(A. Iraqi), 바커(G. W. Barker), *J. Mater. Chem.*, 1998, 8, 25.

- [0161] 4. 궐러레즈(S. Guillerez), 비단(G. Bidan), *Synth. Met.*, 1998, 93, 123.
- [0162] 5. 야마모토(T. Yamamoto), 모리타(A. Morita), 미야자키(Y. Miyazaki), 마루야마(T. Maruyama), 와카야마(H. Wakayama), 조우(Z. Zhou), 나카무라(Y. Nakamura), 칸바라(T. Kanbara), 사사키(S. Sasaki), 쿠보타(K. Kubota), *Macromolecules*, 1992, 25, 1214.
- [0163] 6. 갈라지(M. C. Gallazzi), 베타렐리(C. Bertarelli), 몬토네리(E. Montoneri), *Synth. Met.*, 2002, 128, 91.
- [0164] 7. 자야카난(M. Jayakannan), 반동겐(J. L. J. van Dongen), 얀센(R. A. J. Janssen), *Macromolecules*, 2001, 34, 5386.
- [0165] 8. 클라인(J. R. Kline), 맥기히(M. D. McGehee), 카드니코바(E. N. Kadnikova), 리우, 프레쳇트(J. M. J. Frechet), 토니(M. F. Toney), *Macromolecules*, 2005, 38, 3312.
- [0166] 9. 쉴린스키(P. Schillinsky), 아사와피롬(U. Asawapirom), 셔프(U. Scherf), 빌레(M. Biele), 브라벡(C. J. Brabec), *Chem. Mater.*, 2005, 17, 2175.
- [0167] 10. WO 99/20675 A1.
- [0168] 11. WO 00/53656 A1.
- [0169] 12. WO 03/035713 A1.
- [0170] 13. 네더톤(M. R. Netherton), 후(G. C. Fu), *Org. Lett.*, 2001, 3, 4295.
- [0171] 14. WO 03/048225 A2.

[0172] 하기 실시예는 본 발명을 한정하지 않으면서 본 발명을 예시하기 위해 제공된다. 상기 및 하기 내용에서, 달리 언급되지 않는 한, 온도는 모두 섭씨로 주어지며, 백분율은 모두 중량 기준이다.

작용성 화합물의 제조

2,5-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)티에노[2,3-b]티오펜의 제조:

[0175] 질소하에 3-구 RBF에 티에노[2,3-b]티오펜(2.20g, 15.69밀리몰)을 넣는다. 무수 THF(20mL)를 첨가한다. 교반된 용액을 -78°C로 냉각시킨다. 헥세인(14mL, 35.00밀리몰)중 2.5M n-BuLi 용액을 첨가한다. 반응 혼합물을 18시간동안 교반하면서 실온으로 가온시킨다. 반응 혼합물을 -78°C로 냉각시키고, 2-아이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤레인(6.42g, 34.52밀리몰)을 첨가한다. 반응 혼합물을 8시간동안 교반하면서 실온으로 가온시킨다. 반응 혼합물을 포화 NH₄Cl 수용액(100mL)에 부어넣고 EtOAc(2×100mL) 내로 추출한다. 모아진 추출물을 물(100mL) 및 염수(100mL)로 세척하고 황산나트륨 상에서 건조시킨 다음 진공에서 농축시킨다. 조질 생성물을 DCM에 용해시키고 실리카 플러그를 통해 여과한 다음 여액을 진공에서 농축시킨다. 아세토나이트릴로부터 재결정화시켜 생성물을 백색 평판상 결정(2.80g, 45%)으로서 수득하였다. ¹H NMR(300MHz, CDCl₃) δ 7.73(s, 2H), 1.36(s, 24H). ¹³C NMR(75MHz, CDCl₃) 150.5, 150.3, 129.6, 84.2, 24.7.

2,5-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)티에노[3,2-b]티오펜의 제조:

[0177] 질소하에 3-구 RBF에 티에노[3,2-b]티오펜(2.20g, 15.69밀리몰)을 넣는다. 무수 THF(20mL)를 첨가한다. 교반된 용액을 -50°C로 냉각시킨다. 헥세인(14mL, 35.00밀리몰)중 2.5M n-BuLi 용액을 첨가한다. 반응 혼합물을 -50°C에서 1시간동안 교반한다. 반응 혼합물을 1시간동안 교반시키면서 실온으로 가온시킨다. 반응 혼합물을 -50°C로 냉각시키고 2-아이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤레인(6.42g, 34.52밀리몰)을 첨가한다. 반응 혼합물을 18시간동안 교반하면서 실온까지 가온시킨다. 반응 혼합물을 포화 NH₄Cl 수용액(100mL)에 부어넣고 DCM(2×100mL) 중으로 추출한다. 모아진 추출물을 물(100mL)로 세척하고 황산나트륨 상에서 건조시킨 다음 진공에서 농축시킨다. 조질 생성물을 DCM에 용해시킨 다음 실리카 플러그를 통해 여과하고 여액을 진공에서 농축시킨다. 아세톤으로부터 재결정화시켜 생성물을 백색 침상 결정(1.55g, 25%)으로서 수득하였다. ¹H NMR(300MHz, CDCl₃) δ 7.76(s, 2H), 1.36(s, 24H). ¹³C NMR(75MHz, CDCl₃) δ 146.6, 128.9, 84.4, 24.8.

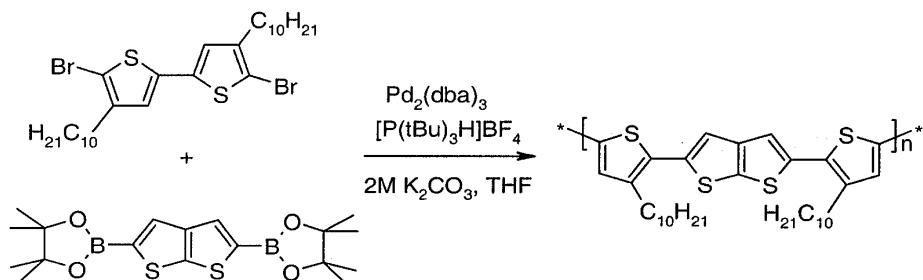
2-브로모-5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)-3-헥실티오펜의 제조:

[0179] 질소하에 3-구 RBF에 2,5-다이브로모-3-헥실티오펜(2.00g, 6.13밀리몰)을 넣는다. 무수 THF(50mL)를 첨가한다.

교반된 용액을 -78°C 로 냉각시킨다. 헥세인(2.5mL, 6.25밀리몰)중 2.5M n-BuLi 용액을 첨가한다. 반응 혼합물을 -78°C 에서 0.5시간동안 교반한다. 2-아이소프로포시-4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤레인(1.20g, 6.45밀리몰)을 첨가한다. 반응 혼합물을 18시간동안 교반하면서 실온으로 가온시킨다. 반응 혼합물을 포화 NH_4Cl 수용액(100mL)에 부어넣고 EtOAc (3×50mL) 중으로 추출한다. 모아진 추출물을 물(100mL) 및 염수(100mL)로 세척하고 황산나트륨 상에서 건조시킨 다음 진공에서 놓축시킨다. 칼럼 크로마토그래피(용리제: 석유 에터 40-60: EtOAc , 10:1 내지 4:1)에 의해 생성물을 담황색 오일(1.22g, 53%)로서 수득하였다. $^1\text{H NMR}$ (300MHz, CDCl_3) δ 7.30(s, 1H), 2.55(t, 2H, $^3J=8\text{Hz}$), 1.59(m, 2H), 1.31(m, 18H), 0.88(t, 3H, $^3J=7\text{Hz}$). $^{13}\text{C NMR}$ (75MHz, CDCl_3) δ 143.4, 138.0, 116.4, 84.1, 31.6, 29.6, 29.3, 28.9, 24.7, 22.5, 13.9.

[0180] 중합체의 제조[0181] 실시예 1

[0182] 하기 중합체, 즉 폴리(2,5-비스(3-데실티오펜-2-일)티에노[2,3-b]티오펜)을 제조한다:

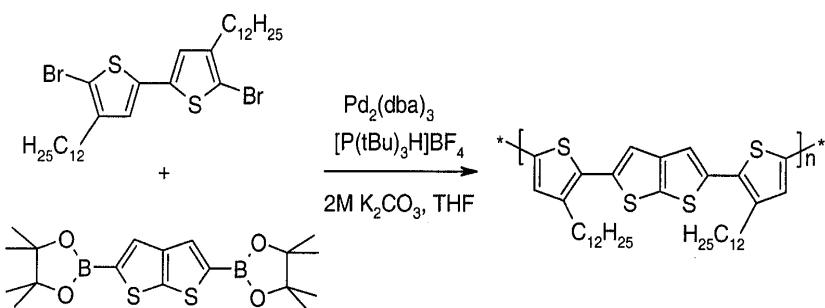


[0183]

[0184] 질소 대기하에서 3-구 RBF에 5,5'-다이브로모-4,4'-다이데실티오펜(1.200g, 1.985밀리몰), 2,5-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)티에노[2,3-b]티오펜(0.778g, 1.985밀리몰), 트리스(다이벤질리덴)다이팔라듐(0)(36mg, 0.040밀리몰, 2몰%), 트라이-3급-뷰틸포스포늄 테트라플루오로보레이트(46mg, 0.160밀리몰, 8몰%) 및 THF(30mL)를 넣는다. 2M K_2CO_3 용액(3mL, 6.0밀리몰)을 반응 혼합물에 첨가한다. 반응 혼합물을 환류할 때까지 가열하고 48시간동안 교반한다. 클로로벤젠을 첨가하고 반응 혼합물을 메탄올로부터 침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 아세톤, 페트롤 40-60 및 메탄올을 사용하는 속슬레(Soehxlet) 추출을 통해 중합체를 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 중합체를 뜨거운 클로로벤젠에 용해시키고 메탄올로부터 재침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 후 진공하에 건조시켜, 생성물을 오렌지색 고체(0.61g, 53%)로서 수득한다: $M_n=41,400\text{g mol}^{-1}$; $M_w=216,000\text{g mol}^{-1}$ (60°C 의 PhCl).

[0185] 실시예 2

[0186] 하기 중합체, 즉 폴리(2,5-비스(3-도데실티오펜-2-일)티에노[2,3-b]티오펜)을 제조한다:



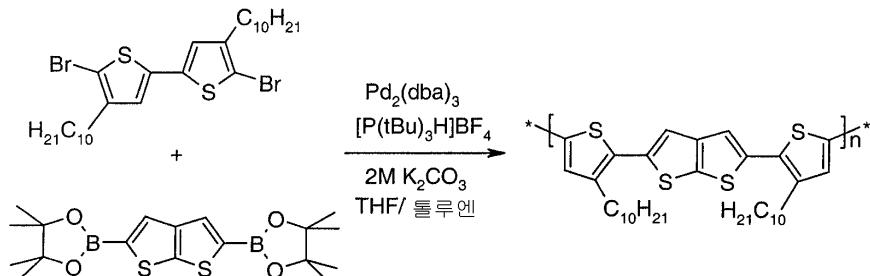
[0187]

[0188] 질소 대기하에서 3-구 RBF에 5,5'-다이브로모-4,4'-다이도데실티오펜(0.661g, 1.000밀리몰), 2,5-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)티에노[2,3-b]티오펜(0.392g, 1.000밀리몰), 트리스(다이벤질리덴)다이팔라듐(0)(18mg, 0.020밀리몰, 2몰%), 트라이-3급-뷰틸포스포늄 테트라플루오로보레이트(23mg, 0.080밀리몰, 8몰%) 및 THF(25mL)를 넣는다. 2M K_2CO_3 용액(1.5mL, 3.0밀리몰)을 반응 혼합물에 첨가한다. 반응 혼합물을 환류할 때까지 가열하고 24시간동안 교반한다. 클로로벤젠을 첨가하고 반응 혼합물을 메탄올로부터 침

전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 아세톤, 페트롤 40-60 및 메탄올을 사용하는 속슬레 추출을 통해 중합체를 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 중합체를 뜨거운 클로로벤젠에 용해시키고 메탄올로부터 재침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 후 진공하에 건조시켜, 생성물을 오렌지색 고체(0.49g, 76%)로서 수득한다: $M_n=28,400\text{g 몰}^{-1}$; $M_w=120,900\text{g 몰}^{-1}$ (60°C의 PhCl).

[0189] 실시예 3

[0190] 하기 중합체, 즉 폴리(2,5-비스(3-데실티오펜-2-일)티에노[2,3-b]티오펜)을 제조한다:

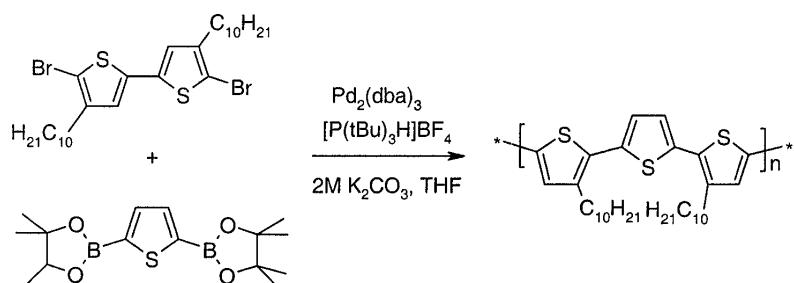


[0191]

[0192] 질소 대기하에서 3-구 RBF에 5,5'-다이브로모-4,4'-다이데실티오펜(0.605g, 1.000밀리몰), 2,5-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보를란-2-일)티에노[2,3-b]티오펜(0.391g, 1.000밀리몰), 트리스(다이벤질리덴)다이팔라듐(0)(18mg, 0.020밀리몰, 2몰%), 트라이-3급-뷰틸포스포늄 테트라플루오로보레이트(23mg, 0.080밀리몰, 8몰%) 및 THF(15mL)를 넣는다. 2M K_2CO_3 용액(1.5mL, 3.0밀리몰)을 반응 혼합물을 첨가한다. 반응 혼합물을 환류할 때까지 가열한다. 30분 후, 툴루엔(15mL)을 첨가하고 반응 혼합물을 추가로 24시간동안 교반한다. 반응 혼합물을 메탄올로부터 침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 아세톤을 사용하는 속슬레 추출을 통해 중합체를 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 중합체를 뜨거운 클로로벤젠에 용해시키고 메탄올로부터 재침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 후 진공하에 건조시켜, 생성물을 오렌지색 고체(0.54g, 93%)로서 수득한다: $M_n=30,200\text{g 몰}^{-1}$; $M_w=63,000\text{g 몰}^{-1}$ (60°C의 PhCl).

[0193] 실시예 4

[0194] 하기 중합체, 즉 폴리(2,5-비스(3-데실티오펜-2-일)티오펜)을 제조한다:

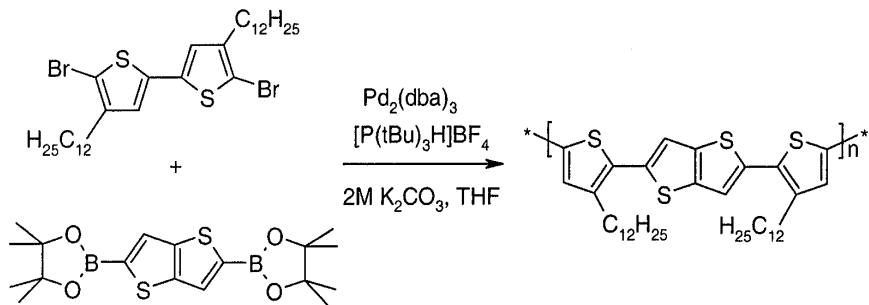


[0195]

[0196] 질소 대기하에서 3-구 RBF에 5,5'-다이브로모-4,4'-다이데실티오펜(0.273g, 0.452밀리몰), 2,5-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보를란-2-일)티오펜(0.152g, 0.452밀리몰), 트리스(다이벤질리덴)다이팔라듐(0)(8mg, 0.009밀리몰, 2몰%), 트라이-3급-뷰틸포스포늄 테트라플루오로보레이트(10mg, 0.036밀리몰, 8몰%) 및 THF(15mL)를 넣는다. 2M K_2CO_3 용액(0.7mL, 1.4밀리몰)을 반응 혼합물을 첨가한다. 반응 혼합물을 환류할 때까지 가열하고 24시간동안 교반한다. 클로로벤젠을 첨가하고 반응 혼합물을 메탄올로부터 침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 아세톤, 페트롤 40-60 및 메탄올을 사용하는 속슬레 추출을 통해 중합체를 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 중합체를 뜨거운 클로로벤젠에 용해시키고 메탄올로부터 재침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 후 진공하에 건조시켜, 생성물을 보라색 고체(0.12g, 52%)로서 수득한다: $M_n=36,500\text{g 몰}^{-1}$; $M_w=271,000\text{g 몰}^{-1}$ (60°C의 PhCl).

[0197] 실시예 5

[0198] 하기 중합체, 즉 폴리(2,5-비스(3-도데실티오펜-2-일)티에노[3,2-b]티오펜)을 제조한다:

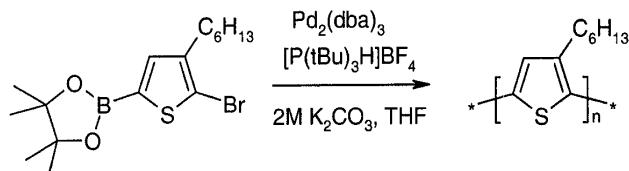


[0199]

[0200] 질소 대기하에서 3-구 RBF에 5,5'-다이브로모-4,4'-다이도데실티오펜(0.661g, 1.000밀리몰), 2,5-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)티에노[3,2-b]티오펜(0.392g, 1.000밀리몰), 트리스(다이벤질리덴)다이팔라듐(0)(18mg, 0.020밀리몰, 2몰%), 트라이-3급-뷰틸포스포늄 테트라플루오로보레이트(23mg, 0.080밀리몰, 8몰%) 및 THF(15mL)를 넣는다. 2M K₂CO₃ 용액(1.5mL, 3.0밀리몰)을 반응 혼합물을 첨가한다. 반응 혼합물을 환류할 때까지 가열하고 24시간동안 교반한다. 클로로벤젠을 첨가하고 반응 혼합물을 메탄올로부터 침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 아세톤을 사용하는 속슬레 추출을 통해 중합체를 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 중합체를 뜨거운 클로로벤젠에 용해시키고 메탄올로부터 재침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 후 진공하에 건조시켜, 생성물을 보라색 고체(0.52g, 81%)로서 수득한다: M_n=29,400g몰⁻¹; M_w=48,100g몰⁻¹(60°C의 PhCl).

[0201] 실시예 6

[0202] 하기 중합체, 즉 폴리(3-헥실티오펜)을 제조한다:

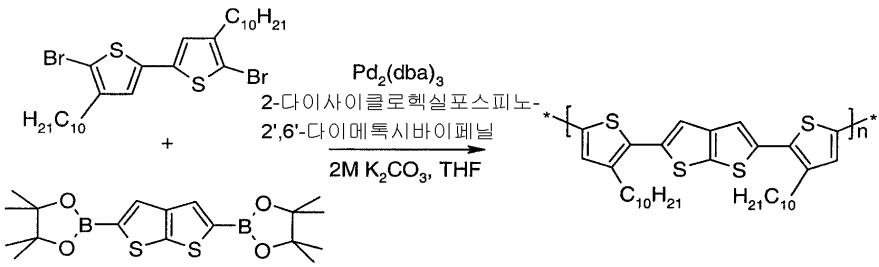


[0203]

[0204] 질소 대기하에서 3-구 RBF에 2-브로모-5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보롤란-2-일)-3-헥실티오펜(1.040g, 2.731밀리몰), 트리스(다이벤질리덴)다이팔라듐(0)(26mg, 0.028밀리몰, 1몰%), 트라이-3급-뷰틸포스포늄 테트라플루오로보레이트(32mg, 0.110밀리몰, 4몰%) 및 THF(20mL)를 넣는다. 2M K₂CO₃ 용액(5.6mL, 11.2밀리몰)을 반응 혼합물에 첨가한다. 반응 혼합물을 환류할 때까지 가열하고 18시간동안 교반한다. 반응 혼합물을 메탄올로부터 침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 아이소-헥세인을 사용하는 속슬레 추출을 통해 중합체를 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 중합체를 뜨거운 클로로폼에 용해시키고 메탄올로부터 재침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 후 진공하에 건조시켜, ¹H-NMR에 따라 94%의 해드-투-테일(HT) 입체 규칙성을 갖는 보라색 고체(0.30g, 64%)로서 생성물을 수득한다. 약 2.8ppm의 메틸렌 양성자의 통합에 의해 입체 규칙성을 결정한다(챈, 우, 리크의 문헌[J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, p233] 참조): ¹H-NMR(300MHz, CDCl₃), δ 6.98(s, 1H), 2.80(t, 2H, ³J=7.5Hz), 1.71(m, 2H), 1.36(m, 6H), 0.91(t, 3H, ³J=7Hz); M_n=25,000g몰⁻¹; M_w=56,000g몰⁻¹(60°C의 PhCl).

[0205] 실시예 7

[0206] 하기 중합체, 즉 폴리(2,5-비스(3-데실티오펜-2-일)티에노[2,3-b]티오펜)을 제조한다:

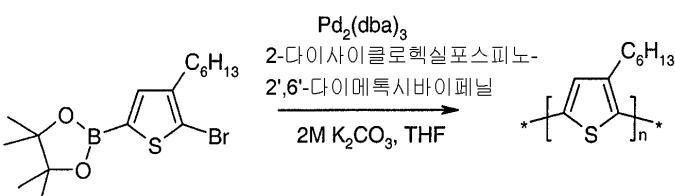


[0207]

[0208] 질소 대기하에서 3-구 RBF에 5,5'-다이브로모-4,4'-다이데실티오펜(0.605g, 1.000밀리몰), 2,5-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보를란-2-일)티에노[2,3-b]티오펜(0.392g, 1.000밀리몰), 트리스(다이벤질리덴)다이팔라듐(0)(18mg, 0.020밀리몰, 2몰%), 2-다이사이클로헥실포스피노-2',6'-다이메톡시바이페닐(33mg, 0.080밀리몰, 8몰%) 및 THF(15mL)를 넣는다. 2M K₂CO₃ 용액(1.5mL, 3.0밀리몰)을 반응 혼합물에 첨가한다. 반응 혼합물을 환류할 때까지 가열하고 24시간동안 교반한다. 반응 혼합물을 메탄올로부터 침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올, 물, 이어 메탄올로 다시 세척한 다음 진공하에 건조시켜, 생성물을 오렌지색 고체(0.55g, 94%)로서 수득한다: M_n=11,100g몰⁻¹; M_w=30,300g몰⁻¹(60°C의 PhCl).

[0209] 실시예 8

[0210] 하기 중합체, 즉 폴리(3-헥실티오펜)을 제조한다:

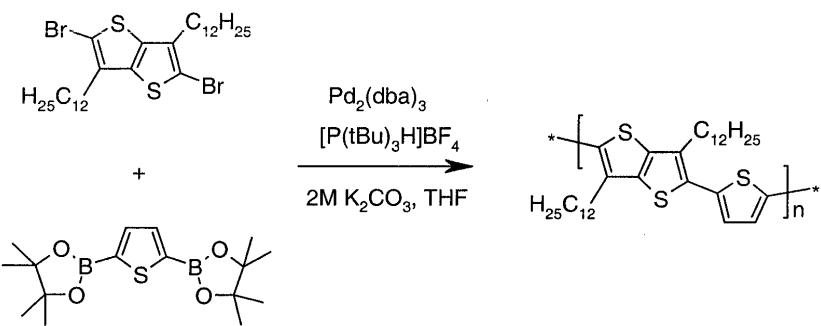


[0211]

[0212] Ar 하에서 화염-건조된 슬렌크(Schlenk) 플라스크에 무수 K₃PO₄(3.4g, 16.1밀리몰), Pd(OAc)₂(0.024g, 0.107밀리몰), 2-브로모-5-(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보를란-2-일)-3-헥실티오펜(2.00g, 5.36밀리몰) 및 2-다이사이클로헥실포스피노-2',6'-다이메톡시바이페닐(0.044g, 0.107밀리몰)을 넣는다. 무수 THF(50mL)를 첨가하고, 반응물을 실온에서 16시간동안 교반한다. 이어, 이를 추가로 3시간동안 환류시킨 다음, 실온으로 냉각시키고 MeOH(200mL)에 부어넣는다. 생성된 침전물을 속슬레 고리(thimble)를 통해 여과하고 상기 기재된 바와 같이 후처리한다. 침전물을 MeOH, 아세톤, 헥세인, CH₂Cl₂ 및 THF로 연속적으로 속슬레-추출한다. 헥세인, CH₂Cl₂ 및 THF 분획을 별도로 증발시켜 작은 부피로 만들고, MeOH 중으로 침전시키고 여과한 다음 진공에서 건조시킨다. 수율: CH₂Cl₂: 0.174g(19.5%); THF: 0.173g(19.4%). CH₂Cl₂ 분획: 93.6% HT 입체 규칙성, GPC(40°C의 THF중) M_w=11400, M_n=10000, PD=1.14. THF 분획: 97% HT 입체 규칙성, GPC(40°C의 THF중) M_w=16900, M_n=15200, PD=1.105.

[0213] 실시예 9

[0214] 하기 중합체, 즉 폴리(3,6-다이도데실티에노[3,2-b]티오펜-알트-2,5-티오펜)을 제조한다:

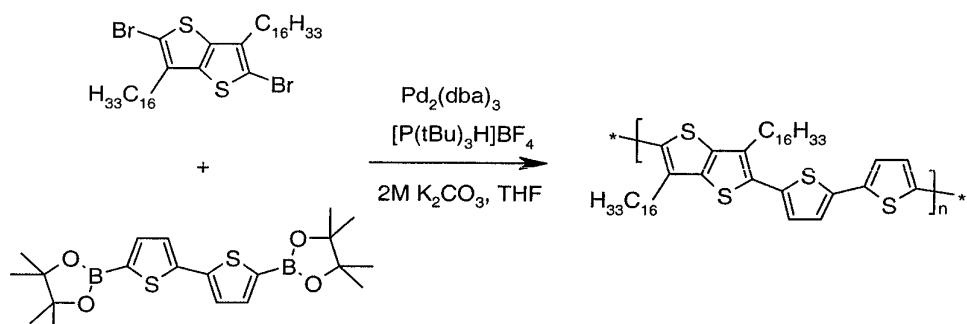


[0215]

[0216] 질소 대기하에서 3-구 RBF에 2,5-다이브로모-3,6-다이도데실티에노[3,2-b]티오펜(0.166g, 0.261밀리몰), 2,5-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보를란-2-일)비티오펜(0.088g, 0.261밀리몰), 트리스(다이벤질리덴)다이팔라듐(0)(5mg, 0.005밀리몰, 2몰%), 트라이-3급-뷰틸포스포늄 테트라플루오로보레이트(6mg, 0.021밀리몰, 8몰%) 및 THF(10mL)를 넣는다. 2M K₂CO₃ 용액(0.8mL, 1.6밀리몰)을 반응 혼합물에 첨가한다. 반응 혼합물을 환류할 때까지 가열하고 24시간동안 교반한다. 클로로벤젠을 첨가하고 반응 혼합물을 메탄올로부터 침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 아세톤을 사용하는 속슬레 추출을 통해 중합체를 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 중합체를 뜨거운 클로로벤젠에 용해시키고 메탄올로부터 재침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 후 진공하에 건조시켜, 생성물을 암적색 고체(0.10g, 68%)로서 수득한다: M_n=6,800g몰⁻¹; M_w=15,600g몰⁻¹(60°C의 PhCl).

[0217] 실시예 10

[0218] 하기 중합체, 즉 폴리(3,6-다이헥사데실티에노[3,2-b]티오펜-알트-5,5'-바이티오펜)을 제조한다:



[0219]

[0220] 질소 대기하에서 3-구 RBF에 2,5-다이브로모-3,6-다이헥사데실티에노[3,2-b]티오펜(0.373g, 0.500밀리몰), 5,5'-비스(4,4,5,5-테트라메틸-1,3,2-다이옥사보를란-2-일)바이티오펜(0.209g, 0.500밀리몰), 트리스(다이벤질리덴)다이팔라듐(0)(9mg, 0.010밀리몰, 2몰%), 트라이-3급-뷰틸포스포늄 테트라플루오로보레이트(12mg, 0.040밀리몰, 8몰%) 및 THF(20mL)를 넣는다. 2M K₂CO₃ 용액(0.75mL, 1.5밀리몰)을 반응 혼합물에 첨가한다. 반응 혼합물을 환류할 때까지 가열하고 24시간동안 교반한다. 클로로벤zen을 첨가하고 반응 혼합물을 메탄올로부터 침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 아세톤을 사용하는 속슬레 추출을 통해 중합체를 세척한 다음 진공하에 건조시킨다. 중합체를 뜨거운 클로로벤zen에 용해시키고 메탄올로부터 재침전시킨다. 중합체를 여과해내고 메탄올로 세척한 후 진공하에 건조시켜, 생성물을 암적색 고체(0.275g, 73%)로서 수득한다: M_n=8,000g몰⁻¹; M_w=17,500g몰⁻¹(60°C의 PhCl).

발명의 효과

[0221] 본 발명의 방법에 따라, 높은 입체 규칙성, 고분자량, 높은 순도 및 높은 수율을 갖는 티오펜 중합체를 경제적이고 효과적이며 환경 친화적인 방식으로 제조할 수 있다.