



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2007-0106716
 (43) 공개일자 2007년11월05일

(51) Int. Cl.

C08G 75/06(2006.01) *C08G 75/00*(2006.01)
H01L 51/30(2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-7018332

(22) 출원일자 2007년08월09일

심사청구일자 없음

번역문제출일자 2007년08월09일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2006/000360

국제출원일자 2006년01월17일

(87) 국제공개번호 WO 2006/084545

국제공개일자 2006년08월17일

(30) 우선권주장

05002918.0 2005년02월11일

유럽특허청(EPO)(EP)

(71) 출원인

메르크 파텐트 게엠베하

독일 64293 다름스타트 프랑크푸르터 스트라세 250

(72) 발명자

히니 마틴

영국 에스오14 6티큐 사우스햄프턴 세다르 로드 59

맥클로크 이안

영국 에스오53 4엘취 사우스햄프턴 첼들러스 포드 구대크리드라이브 2

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김창세, 장성구

전체 청구항 수 : 총 36 항

(54) 위치 규칙성 중합체의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 위치 규칙성 중합체, 특히 고도의 위치 규칙성을 갖는 머리-꼬리(HT) 폴리-(3-치환된)티오펜의 제조 방법, 상기 방법에 의해 제조된 신규의 중합체, 및 전계 효과 트랜지스터(FET), 전기발광, 광전지 및 센서 장치를 포함한 광학, 전기광학 또는 전자 장치에서 반도체 또는 전하 운반 물질로서 상기 신규 중합체의 용도, 상기 신규 중합체를 포함하는 FET 및 다른 반도체 성분 또는 물질에 관한 것이다.

(72) 발명자

길즈 마크

영국 에스오18 1유에이치 사우스햄프턴 비턴 파크
리버덴플레이스 86

콜러 군트람

독일 64823 그로스-움스타드 암 마르틴스라인 32

장 웨이민

영국 에스오16 1큐제이 사우스햄프턴 로즈랜드 가
든 50

특허청구의 범위

청구항 1

마그네슘과 반응할 수 있는 2 개 이상의 그룹을 갖는 임의로 치환된 티오펜을 촉매 량의 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드의 존재 하에서 마그네슘과 반응시켜 위치화학적 그리냐드 중간체 또는 위치화학적 그리냐드 중간체들의 혼합물을 제조하고, 상기 그리냐드 중간체(들)를 적합한 촉매의 존재 하에서 중합시킴으로써, 상기 티오펜으로부터 중합체를 제조하는 방법.

청구항 2

2- 및 5-번 위치에 클로로 및/또는 브로모 그룹을 갖는 3-치환된 티오펜을 용매 또는 용매들의 혼합물 중에서 촉매 량의 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드의 존재 하에 마그네슘과 반응시켜 위치화학적 그리냐드 중간체 또는 위치화학적 그리냐드 중간체들의 혼합물을 제조하고, 상기 그리냐드 중간체를 적합한 촉매의 존재 하에서 중합시킴으로써, $\geq 95\%$ 의 머리-꼬리(HT) 커플링의 위치 규칙성을 갖는 위치 규칙성 폴리(3-치환된 티오펜)을 제조하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

- a) 유기 용매 중의 마그네슘의 현탁액을 제공하고,
- b) 용매 또는 용매들의 혼합물 중에 임의로 용해된, 마그네슘과 반응할 수 있는 2 개의 그룹을 갖는 티오펜을 첨가하고,
- c) 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드를 상기 티오펜의 >0 내지 0.5 당량의 양으로 가하여, 상기 티오펜이 마그네슘과 반응하여 위치화학적 그리냐드 중간체 또는 위치화학적 그리냐드 중간체들의 혼합물을 형성시키고, 추가의 상기 티오펜 또는 티오펜 용액을 임의로 가하고,
- d) 촉매를 가하거나, 또는 반응 혼합물을 상기 촉매에 가하고, 생성된 혼합물을 임의로 교반하여 중합체를 형성시키고,
- e) 상기 혼합물로부터 상기 중합체를 회수하고,

임의로, 상기 티오펜과 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드를 함께 상기 마그네슘에 가함으로써 단계 b)와 c)를 병행하고,

임의로, 상기 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드를 상기 티오펜 전에 상기 마그네슘에 가함으로써 단계 c)를 단계 b) 전에 수행하는

방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 3-치환된 티오펜이 3-치환된 2,5-다이브로모-티오펜임을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 폴리(3-치환된 티오펜)이 $\geq 98\%$ 의 위치 규칙성을 가짐을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용매가 THF임을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 마그네슘의 양이 상기 티오펜 유리체의 몰 량의 1.02 내지 1.20 배임을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 반응하지 않은 마그네슘을 촉매의 첨가 전에 반응 혼합물로부터 제거함을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매가 Ni(II) 촉매임을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매가 Ni(dppp)Cl₂(1,3-다이페닐포스피노프로판 니켈(II) 클로라이드) 및 Ni(dppe)Cl₂(1,2-비스(다이페닐포스피노)에탄 니켈(II) 클로라이드) 중에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 위치화학적 그리냐드 중간체의 형성을 +5 내지 -5 °C의 온도에서 수행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합을 실온 내지 환류 온도의 온도에서 수행함을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

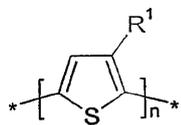
상기 중합체를 반응 혼합물로부터 회수한 후에 정제함을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 하기 화학식 I을 가짐을 특징으로 하는 방법:

화학식 I



상기 식에서,

n은 >1의 정수이고,

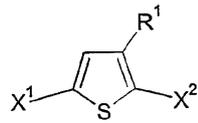
R¹은 상기 및 하기의 청구항 중 어느 한 항에 따른 방법의 조건 하에서 마그네슘과 반응하지 않는 그룹이다.

청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 3-치환된 티오펜이 하기 화학식 II를 가짐을 특징으로 하는 방법:

화학식 II



상기 식에서,

R¹은 제 14 항의 의미를 갖고,

X¹ 및 X²는 서로 독립적으로 Br 또는 Cl이다.

청구항 16

제 14 항 또는 제 15 항에 있어서,

R¹이 하나 이상의 불소 원자에 의해 임의로 치환된 C₁-C₂₀-알킬; C₁-C₂₀-알케닐; C₁-C₂₀-알키닐; C₁-C₂₀-알콕시; C₁-C₂₀-티오알킬; C₁-C₂₀-실릴; C₁-C₂₀-아미노; C₁-C₂₀-플루오로알킬 중에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

R¹이 직쇄 또는 분지된 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실 중에서 선택됨을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제 14 항 내지 제 17 항 중 어느 한 항에 있어서,

X¹ 및 X²가 Br임을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제 14 항 내지 제 18 항 중 어느 한 항에 있어서,

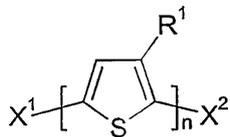
n이 50 내지 1,000의 정수임을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 중합체가 하기 화학식 I1을 가짐을 특징으로 하는 방법:

화학식 I1



상기 식에서,

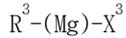
n, R¹, X¹ 및 X²는 제 1 항 내지 제 19 항 중 어느 한 항의 의미를 갖는다.

청구항 21

제 1 항 내지 제 20 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드가 하기 화학식 III을 가짐을 특징으로 하는 방법:

화학식 III



상기 식에서,

R^3 은 하나 이상의 그룹 L에 의해 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 F, Cl, Br 또는 I에 의해 임의로 일- 또는 다중 치환된 탄소수 1 내지 20의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬이고, 이때 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 그룹은 각각의 경우에 서로 독립적으로 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 결합되지 않는 방식으로 -O-, -S-, $-NR^0-$, $-SiR^0R^0-$, $-CY^1=CY^2-$ 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 임의로 대체되며,

L은 F, Cl, Br, I, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알콕시 또는 티오알킬이고, 이때 하나 이상의 H 원자는 F 또는 Cl에 의해 치환될 수 있고,

Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F 또는 Cl이고,

R^0 및 R^{00} 는 서로 독립적으로 H, 탄소수 1 내지 12의 알킬 또는 아릴이고,

X는 Br, Cl 또는 I, 바람직하게는 Br이다.

청구항 22

제 1 항 내지 제 21 항 중 어느 한 항에 있어서,

R^3 이 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지된 알킬 또는 알케닐; 페닐; 또는 벤질이고, X^3 이 Cl 또는 Br임을 특징으로 하는 방법.

청구항 23

제 1 항 내지 제 22 항 중 어느 한 항에 있어서,

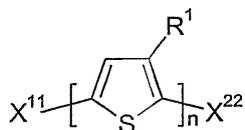
상기 중합체의 말단 그룹들 중 하나 이상을 화학적으로 개질시킴('단부 캡핑시킴')을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항에 있어서,

단부 캡핑 후 상기 중합체가 하기 화학식 I2를 가짐을 특징으로 하는 방법:

화학식 I2



상기 식에서,

n 및 R^1 은 제 1 항 내지 제 23 항 중 어느 한 항의 의미를 가지며,

X^{11} 및 X^{22} 는 서로 독립적으로 H, 할로젠, $Sn(R^0)_3$, 또는 비 치환되거나 F, Cl, Br, I, -CN 및/또는 -OH에 의해 일- 또는 다중 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 20의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬이되, 이때 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 그룹이 각각의 경우에 서로 독립적으로 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 결합되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NH-, $-NR^0-$, $-SiR^0R^0-$, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, $-CY^1=CY^2-$ 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 또한 대체될 수 있으며, 또는 X^{11} 및 X^{22} 는 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 P-Sp이고,

R^0 및 R^{00} 는 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬이고,

Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN이다.

청구항 25

제 1 항 내지 제 24 항 중 어느 한 항에 있어서,

X^{11} 및 X^{22} 가 서로 독립적으로, 직쇄이거나 분지되고 탄소수 1 내지 20을 갖는, 하나 이상의 불소 원자에 의해 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 티오알킬, 실릴, 에스터, 아미노 또는 플루오로알킬, 또는 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 제 19 항에 정의된 바와 같은 P-Sp임을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

X^{11} 및 X^{22} 가 탄소수 1 내지 6의 직쇄 또는 분지된 알킬을 나타냄을 특징으로 하는 방법.

청구항 27

제 25 항에 있어서,

X^{11} 및 X^{22} 중 하나 또는 둘 모두 반응성 그룹 또는 보호된 반응성 그룹을 나타냄을 특징으로 하는 방법.

청구항 28

제 27 항에 있어서,

상기 화학식 I2의 중합체를 동일하거나 상이한 화학식 I2의 중합체, 또는 또 다른 중합체와 단부 그룹 X^{11} 및/또는 X^{22} 를 통해 추가로 반응시켜 블록 공중합체를 형성시킴을 특징으로 하는 방법.

청구항 29

제 1 항 내지 제 28 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득된 중합체 또는 공중합체.

청구항 30

광학, 전기광학 또는 전자 소자 또는 장치, 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 집적 회로(IC), 박막 트랜지스터(TFT), 평면 디스플레이, 무선 주파수 인식(RFID) 태그, 전기발광 또는 광발광 장치 또는 소자, 유기 발광 다이오드(OLED), 디스플레이의 역광, 광전지 또는 센서 장치, 전하 주입 층, 쇼트키 다이오드, 편광 층, 정전기 방지 필름, 전도성 기판 또는 패턴, 배터리에서의 전극 물질, 광전도체, 전기 진단 사진 용도, 전기 진단 사진 기록, 유기 기억 장치, 정렬 층에서, 또는 DNA 서열의 검출 및 식별용의 전하 운반, 반전도, 전기 전도, 광전도 또는 발광 물질로서 제 29 항에 따른 중합체의 용도.

청구항 31

제 29 항에 따른 하나 이상의 중합체를 포함하는 반도체 또는 전하 운반 물질, 소자 또는 장치.

청구항 32

제 29 항 또는 제 31 항에 따른 중합체, 물질, 소자 또는 장치를 포함하는 광학, 전기광학 또는 전자 장치, FET, 집적 회로(IC), TFT, OLED 또는 정렬 층.

청구항 33

제 29 항, 제 31 항 및 제 32 항 중 어느 한 항에 따른 중합체, 물질, 소자 또는 장치, FET, IC, TFT 또는 OLED를 포함하는, 평면 디스플레이, 무선 주파수 인식(RFID) 태그, 전기발광 디스플레이 또는 역광용 TFT 또는 TFT 배열.

청구항 34

제 33 항에 따른 FET 또는 RFID 태그를 포함하는 보안 마킹 또는 장치.

청구항 35

제 29 항에 있어서,

산화 또는 환원에 의해 도핑되어 전도성 이온 종들을 형성시키는 중합체.

청구항 36

제 35 항에 따른 중합체를 포함하는, 전자 용도 또는 평면 디스플레이용의 전하 주입 층, 평탄화 층, 정전기 방지 필름 또는 전도성 기관 또는 패턴.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 위치 규칙성 중합체, 특히 고도의 위치 규칙성을 갖는 머리-꼬리(HT) 폴리-(3-치환된)티오펜의 제조 방법, 및 상기 방법에 의해 제조된 신규의 중합체에 관한 것이다. 본 발명은 또한 전계 효과 트랜지스터(FET), 전기발광, 광전지 및 센서 장치를 포함한 광학, 전기광학 또는 전자 장치에서 반도체 또는 전하 운반 물질로서 상기 신규 중합체의 용도에 관한 것이다. 본 발명은 또한 상기 신규 중합체를 포함하는 FET 및 다른 반전도 성분 또는 물질에 관한 것이다.

배경기술

<2> 유기 물질은 최근에 유기 기재 박막 트랜지스터 및 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET) 중의 활성층으로서 유망한 것으로 나타났다(문헌[H.E. Katz, Z. Bao and S.L. Gilat, Acc. Chem. Res., 2001, 34, 5, 359]). 상기와 같은 장치는 스마트 카드, 보안 태그 및 평면 디스플레이의 스위칭 소자에 잠재적인 용도를 갖는다. 유기 물질은 이들이 용액으로부터 침착될 수 있는 경우, 빠르고 큰 면적의 제작 경로를 가능하게 하므로, 그의 규소 동족체에 비해 상당한 비용 이점을 갖는 것으로 예견된다.

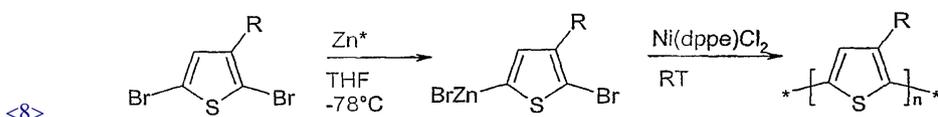
<3> 상기 장치의 성능은 주로 상기 반전도 물질의 전하 캐리어 이동성 및 전류 온/오프 비율에 근거하며, 따라서 이상적인 반도체는 높은 전하 캐리어 이동성(>1 x 10⁻³ cm²V⁻¹s⁻¹)과 함께, 오프 상태에서 낮은 전도성을 가져야 한다. 또한, 상기 반전도 물질은, 산화가 장치 성능을 감소시키므로, 산화에 비교적 안정한 것, 즉 높은 이온화 전위를 갖는 것이 중요하다.

<4> 종래 기술에서 위치 규칙성 머리-꼬리(HT) 폴리(3-알킬티오펜), 특히 폴리-(3-헥실티오펜)은, 1 x 10⁻⁵ 내지 0.1 cm²V⁻¹s⁻¹의 전하 캐리어 이동성을 나타내므로, 반전도 물질로서 사용할 것이 제안되어 왔다. 또한, 폴리-(3-알킬티오펜)은 유기 용매에 대해 양호한 용해도를 나타내며 큰 면적 필름의 제작을 위해 용액 가공가능하다.

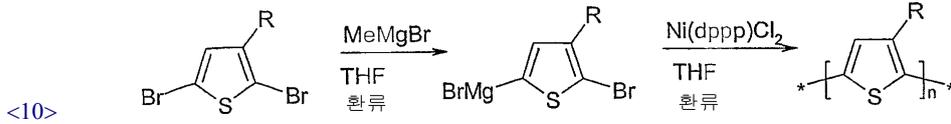
<5> 상기 폴리-(3-알킬티오펜)의 고도의 위치 규칙성은 개선된 패킹 및 최적화된 미세구조를 유도하여 개선된 전하 캐리어 이동성을 야기하므로 그의 전자 및 광자 성질에 중요하다(미국 특허 제 6,166,172 호, H. Sirringhaus et al., Science, 1998, 280, 1741-1744; H. Sirringhaus et al., Nature, 1999, 401, 685-688; 및 H. Sirringhaus et al., Synthetic Metals, 2000, 111-112, 129-132 참조). 위치 규칙성은 중합체의 제조 방법에 의해 크게 영향을 받는다.

<6> 고도의 위치 규칙성 HT-폴리-(3-알킬티오펜)의 여러 가지 제조 방법들이 종래 기술, 예를 들어 문헌[R.D. McCullough, Adv. Mater., 1998, 10(2), 93-116] 및 상기 중에 인용된 참고문헌에 보고되었다.

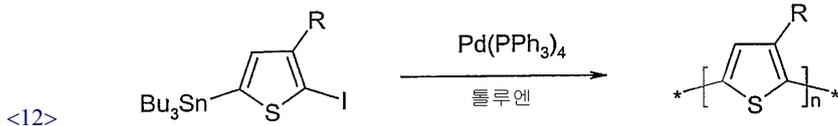
<7> 2,5-다이브로모-3-알킬티오펜으로부터 출발하여 ≥90%의 위치 규칙성을 갖는 HT-폴리(3-알킬티오펜)을 제조하는 공지된 방법은 예를 들어 하기에 예시된 바와 같이 유리체(여기에서 R은 알킬이다)를 THF 중에서 매우 반응성인 아연과 반응시키는 "리케(Rieke) 방법"을 포함한다.



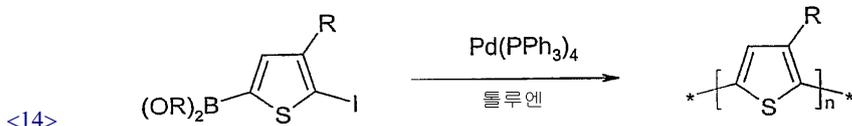
<9> 또한, 문헌[McCullough et al., Adv. Mater., 1999, 11(3), 250-253] 및 EP 1 028 136 및 미국 특허 제 6,166,172 호에 개시된 방법이 공지되어 있으며, 이들 문헌의 전체 내용은 본 발명에 참고로 인용된다. 상기 경로에 따라, 유리체를 하기 나타낸 바와 같이 THF 중에서 메틸마그네슘 브로마이드와 반응시킨다.



<11> 또한 하기 예시한 바와 같이 "스틸(Stille) 방법"(문헌[Stille, Iraqi, Barker et al., J. Mater. Chem., 1998, 8, 25] 참조):



<13> 또는 "스즈키(Suzuki) 방법"(문헌[Suzuki, Guillerez, Bidan et al., Synth. Met., 1998, 93, 123] 참조)에 의해 위치 규칙성 폴리(3-알킬티오펜)을 제조함이 보고되었다:

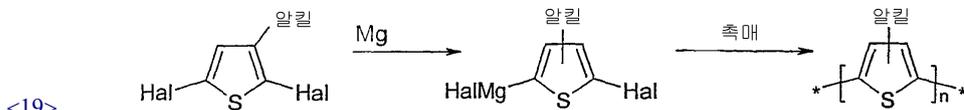


<15> 그러나, 종래 기술에 개시된 방법들은 여러 가지 단점들을 갖는다. 따라서, 예를 들어 상기 리케 방법은 제조가 어렵고 비용이 많이 드는 고도로 활성인 "리케 아연"을 필요로 한다. 상기 스틸 및 스즈키 방법은 별도의 가공 단계를 요하며 이는 공정 효율을 감소시킨다. 상기 맥컬로프(McCullough) 방법은 비용이 많이 드는 그리냐드 시약인 메틸마그네슘 브로마이드를 필요로 한다. 또한, 이는 부산물로서 화학량론적 양의 메틸 브로마이드를 생성시키며, 이는 특히 대규모 생산에서 환경 문제를 야기한다. 메틸 브로마이드는 기체 세척기에 의해 배기 가스로부터 제거될 수 없으므로, 배기 가스 공기 연소에 비용이 많이 드는 기법 및 수단이 필요하다.

<16> 종래 기술은 또한 2,5-다이할로겐화된 티오펜과 마그네슘과의 반응으로부터 형성되는 그리냐드 시약의 니켈-촉매화된 커플링에 의한 치환되지 않은 폴리티오펜의 제조를 보고한다.

<17> 상기 경로는 1984년에 처음 보고되었다(문헌[J.P. Montheard; T. Pascal, Synth. Met, 1984, 9, 389 및 M. Kobayashi; J. Chen; T.-C. Chung; F. Moraes; A.J. Heeger; F. Wudl, Synth. Met, 1984, 9, 77]). 그러나, 상기 방법은 단지 낮은 분자량만을 제공하였다. 또한 상기 중합체는 3-알킬 치환된 폴리티오펜에 비해 용해도가 낮다.

<18> 하기 예시하는 바와 같이 2,5-다이할로겐화된 3-알킬티오펜과 마그네슘으로부터 형성되는 그리냐드 시약의 니켈-촉매화된 커플링을 사용하는 폴리(3-알킬 티오펜)의 제조가 또한 보고되어 있다.



<20> 문헌[T. Yamamoto; K.-I. Sanechika; A. Yamamoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1983, 56, 1497] 및 미국 특허 제 4,521,589 호에는 THF 중의 2,5-다이할로-3-알킬티오펜의 그리냐드 커플링이 개시되어 있으며, 여기에서 상기 알킬 그룹은 메틸과 같은, 탄소수 1 내지 4의 저급 알킬이다. 그러나, 생성되는 중합체는 낮은 분자량(1,370 또는 2,300) 및 낮은 위치 규칙성(1H-NMR 스펙트럼으로부터 알 수 있다)을 갖는 것으로 보고되고 있다. 미국 특허 제 4,521,589 호는 또한 IR 스펙트럼으로부터 추정되는 바와 같이 96의 중합도를 갖는 보다 높은 중량 분획을 언급하지만, 분자량 측정 데이터는 제공하지 않는다. 일련의 문헌[R.L. Elsenbaumer; K.Y. Jen; R. Oboodi, Synth. Met, 1986, 15, 169; 또한 K.Y. Jen; R. Oboodi; R.L. Elsenbaumer, Polym. Mater. Sci. Eng., 1985, 53, 79 및 K.-Y. Jen; G.G. Miller; R.L. Elsenbaumer, J Chem Soc, Chem Commun, 1986, 1346]들에는 또한 그리냐드 커플링에 의한 폴리(3-알킬 티오펜)의 합성이 개시되어 있다. 그러나, 상기 중합체들은 대개, 2,5-다이요오도-3,4-다이메틸티오펜으로부터 수득된 단독중합체 및 2,5-다이요오도-3-메틸- 및 2,5-다이요

오도-3-n-부틸티오펜으로부터 수득된 공중합체(이들은 각각 26,000 및 35,000의 분자량을 갖는 것으로 보고되어 있다)를 제외하고, 3,000 내지 8,000 범위의 분자량(M_n)을 갖는다. 미국 특허 제 4,711,742 호(Elsenbaumer et al.)는 2-메틸-테트라하이드로푸란에서 다이오도 단량체의 그리냐드 커플링에 의한 폴리(3-부틸티오펜)의 합성을 보고하며, 이에 의해 300의 중합도에 상응하는 41,400의 분자량이 제공된다. 그러나, 상기 문헌에 개시된 폴리(3-알킬 티오펜)은 위치 무작위성으로, 목적하는 머리-꼬리 머리-꼬리(HT-HT)의 3 개 한 조(3 개조, triad)를 비교적 소량으로 갖는다(예를 들어 문헌[K.-Y. Jen; G.G. Miller; R.L. Elsenbaumer, J Chem Soc, Chem Commun, 1986, 1346] 참조).

- <21> 3 개의 상이한 경로에 의해 제조된 폴리(3-데실 티오펜)의 연구에서(문헌[P.C. Stein; C. Botta; A. Bolognesi; M. Catellani, Synth. Met, 1995, 69, 305]), 상기 다이오도 단량체의 그리냐드 중합을 사용하여 제조한 샘플은 $^1\text{H-NMR}$ 에 의해 70%의 위치 규칙성을 갖는 것으로 밝혀졌다. 에테르 중의 마그네슘과 2,5-다이오도-3-헥실티오펜과의 그리냐드 반응을 사용한 폴리(3-헥실 티오펜)의 합성에 관한 연구(문헌[H. Mao; S. Holdcroft, Macromolecules, 1992, 25, 554] 참조)는 5,200의 분자량(M_n)을 생성시켰다. 직접적인 위치 규칙성 데이터는 제공되지 않지만 $^1\text{H-NMR}$ 은 4 개의 가능한 3 개조 모두로부터의 피크를 보이며, 이는 비교적 낮은 위치 규칙성을 암시한다. 같은 저자의 또 다른 연구(문헌[H. Mao; S. Holdcroft, Macromolecules, 1993, 26, 1163])는 낮은 위치 규칙성(HT-HT 3 개조의 경우 58% 이하 또는 HT 2 개조의 경우 80% 이하)을 갖는 폴리(3-헥실 티오펜)만을 보고하였다.
- <22> 결론적으로, 마그네슘과의 그리냐드 반응에 의한 폴리(3-알킬 티오펜)의 제조가 문헌에 개시되었지만, 합성된 중합체들은 낮은 분자량 및/또는 낮거나 랜덤한 위치 규칙성을 갖는 것으로 보고되어 있다.
- <23> 따라서, 산업상 대규모 생산에 특히 적합한, 경제적이고, 유효하며 환경상 유리한 방식으로 고도의 위치 규칙성, 고 분자량, 고순도 및 고수율을 갖는 중합체, 특히 폴리-(3-치환된)티오펜을 제조하는 개선된 제조 방법이 여전히 필요하다.
- <24> 본 발명의 목적은 이러한 이점들을 갖지만, 상기 언급한 종래 기술 방법의 단점은 갖지 않는 중합체의 개선된 제조 방법을 제공하는 것이었다.
- <25> 본 발명의 다른 목적들은 하기 상세한 설명으로부터 당해 분야의 숙련가들에게 바로 자명하다.
- <26> 본 발명의 발명자들은 하기 개시하는 바와 같이 본 발명에 따른 중합체, 특히 폴리-(3-치환된)티오펜의 제조 방법을 제공함으로써 상기 목적들을 성취할 수 있고 상기 문제들을 해결할 수 있음을 발견하였다. 상기 방법에 따라, 2 개 이상의 그룹(이때 상기 그룹들은 마그네슘과 반응할 수 있는 이탈 그룹이다)을 갖는 3-치환된 티오펜 단량체를 촉매 량의 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드의 존재 하에 적합한 용매 중에서 마그네슘과 반응시켜 중간체를 제조하고, 이어서 이를 적합한 촉매의 존재 하에서 중합시킨다. 놀랍게도, 상기 방법을 사용함으로써, 제거가 필요한 다량의 유해 부산물을 피하면서 고도의 위치 규칙성, 고 분자량 및 고 순도의 중합체, 특히 폴리-(3-치환된)티오펜을 양호한 수율로 수득할 수 있음을 발견하였다.
- <27> 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 중합체는 반도체 또는 발광 물질, 소자 또는 장치에 대한 전하 운반 물질로서 특히 유용하다.
- <28> 발명의 요약
- <29> 본 발명은 마그네슘과 반응할 수 있는 2 개 이상의 그룹을 갖는 임의로 치환된 티오펜을 촉매 량의 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드의 존재 하에서 마그네슘과 반응시켜 위치화학적 그리냐드 중간체 또는 위치 화학적 그리냐드 중간체들의 혼합물을 제조하고, 상기 그리냐드 중간체를 적합한 촉매의 존재 하에서 중합시킴으로써, 상기 티오펜으로부터 중합체를 제조하는 방법에 관한 것이다.
- <30> 상기 및 하기에 사용된 바와 같은 "촉매 량"이란 용어는 티오펜 단량체와 같은 다른 공-시약들의 명백히 1 당량 미만, 바람직하게는 티오펜 단량체의 >0 내지 0.5, 매우 바람직하게는 >0 내지 0.1, 가장 바람직하게는 >0 내지 0.05 당량인 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드의 양을 지칭한다.
- <31> 본 발명은 또한 상기 및 하기에 개시하는 바와 같은 방법에 관한 것이며, 이때 상기 티오펜은 2- 및 5-번 위치에 마그네슘과 반응할 수 있는 그룹들을 갖는 3-치환된 용해성 티오펜이다.
- <32> 본 발명은 또한 상기 및 하기에 개시하는 바와 같은 방법에 관한 것이며, 이때 상기 중합체는 $\geq 90\%$, 바람직하

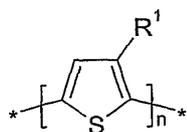
게는 $\geq 95\%$, 매우 바람직하게는 $\geq 98\%$ 의 위치 규칙성을 갖는 위치 규칙성 머리-꼬리(HT) 중합체이다.

- <33> 본 발명은 또한 상기 및 하기에 개시하는 바와 같이
- <34> a) 유기 용매 중의 마그네슘의 현탁액을, 바람직하게는 실온에서 또는 실온 미만의 온도로 냉각시켜 제공하고,
- <35> b) 용매 또는 용매들의 혼합물 중에 임의로 용해된, 마그네슘과 반응할 수 있는 2 개의 그룹을 갖는 티오펜을 첨가하고,
- <36> c) 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드를 상기 티오펜의 >O 내지 0.5 당량의 양으로 가하여, 상기 티오펜이 마그네슘과 반응하여 위치 화학적 그리냐드 중간체 또는 위치화학적 그리냐드 중간체들의 혼합물을 형성시키고, 추가의 상기 티오펜 또는 티오펜 용액을 임의로 가하고,
- <37> d) 촉매를 가하거나, 또는 반응 혼합물을 상기 촉매에 가하고, 생성 혼합물을 임의로 교반하여 중합체를 형성시키고,
- <38> e) 상기 혼합물로부터 상기 중합체를 회수하고, 여기에서
- <39> 임의로 상기 티오펜과 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드를 상기 마그네슘에 함께 가하고, 즉 단계 b) 및 c)를 병행하고,
- <40> 임의로 단계 c)를 단계 b) 전에 수행하고, 즉 상기 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드를 상기 티오펜 전에 상기 마그네슘에 가하고,
- <41> 단계 d)에서 임의로 상기 반응 혼합물을 촉매 첨가 전에 실온으로 또는 보다 높은 온도로 가온하는 방법에 관한 것이다.
- <42> 본 발명은 또한 상기 및 하기에 개시하는 바와 같은 방법에 의해 수득할 수 있거나 수득되는 신규의 중합체, 특히 신규의 폴리-3-치환된 티오펜에 관한 것이다.
- <43> 본 발명은 또한 상기 및 하기에 개시하는 바와 같은 하나 이상의 중합체를 포함하는 반도체 또는 전하 운반 물질, 소자 또는 장치에 관한 것이다.
- <44> 본 발명은 또한 광학, 전기광학 또는 전자 소자 또는 장치, 유기 전계 효과 트랜지스터(OFET), 집적 회로(IC), 박막 트랜지스터(TFT), 평면 디스플레이, 무선 주파수 인식(RFID) 태그, 전기발광 또는 광발광 장치 또는 소자, 유기 발광 다이오드(OLED), 디스플레이의 역광, 광전지 또는 센서 장치, 전하 주입 층, 쇼트키 다이오드, 편광 층, 정전기 방지 필름, 전도성 기관 또는 패턴, 배터리에서의 전극 물질, 광전도체, 전기 진단 사진 용도, 전기 진단 사진 기록, 유기 기억 장치, 정렬 층에서, 또는 DNA 서열의 검출 및 식별용의 전하 운반, 반전도, 전기 전도, 광전도 또는 발광 물질로서의 본 발명에 따른 중합체의 용도에 관한 것이다.
- <45> 본 발명은 또한 본 발명에 따른 반전도 또는 전하 운반 물질, 소자 또는 장치를 포함하는 광학, 전기광학 또는 전자 장치, FET, 집적 회로(IC), TFT, OLED 또는 정렬 층에 관한 것이다.
- <46> 본 발명은 또한 본 발명에 따른 반전도 또는 전하 운반 물질, 소자 또는 장치, 또는 FET, IC, TFT 또는 OLED를 포함하는, 평면 디스플레이, 무선 주파수 인식(RFID) 태그, 전기발광 디스플레이 또는 역광용 TFT 또는 TFT 배열에 관한 것이다.
- <47> 본 발명은 또한 본 발명에 따른 FET 또는 RFID 태그를 포함하는 보안 마킹 또는 장치에 관한 것이다.

발명의 상세한 설명

<48> 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 중합체는 바람직하게는 하기 화학식 I 중에서 선택된다:

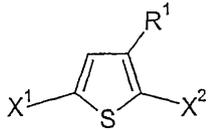
화학식 I



<49> 상기 식에서,

- <51> n은 >1의 정수이고,
- <52> R¹은 상기 및 하기에서 본 발명에 따른 방법에 대해 개시된 바와 같은 조건 하에서 마그네슘과 반응하지 않는 그룹이다.
- <53> 바람직하게는 R¹은 치환되지 않고 변경되지 않은 직쇄 또는 분지된 알킬인 경우 5 이상의 C 원자를 갖는 유기 그룹이다. 매우 바람직하게는 R¹은 5 이상의 C 원자를 갖는 유기 그룹이다.
- <54> 본 발명에 따른 방법에서 유리체로서 사용되는 티오펜은 바람직하게는 하기 화학식 II 중에서 선택된다:

화학식 II



- <55>
- <56> 상기 식에서,
- <57> R¹은 화학식 I에 제공된 의미를 가지며,
- <58> X¹ 및 X²는 서로 독립적으로 마그네슘과 반응할 수 있는 그룹이다.
- <59> 특히 바람직하게는 X¹ 및 X²는 Cl 및/또는 Br이고, 가장 바람직하게는 Br이다.
- <60> 본 발명에 따른 방법에 사용되는 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드는 바람직하게는 하기 화학식 III의 알킬- 또는 아릴할라이드이다:

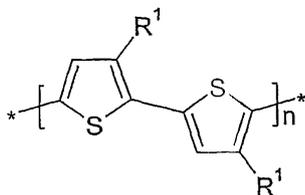
화학식 III

- <61> R³-(Mg)-X³
- <62> 상기 식에서,
- <63> R³은 하나 이상의 그룹 L에 의해 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 F, Cl, Br 또는 I에 의해 임의로 일- 또는 다중 치환된 탄소수 1 내지 20의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬이고, 이때 하나 이상의 인접하지 않은 CH₂ 그룹은 각각의 경우에 서로 독립적으로 0 및/또는 S 원자가 서로 직접 결합되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NR⁰-, -SiR⁰R⁰⁰-, -CY¹=CY²- 또는 -C≡C-에 의해 임의로 치환되며,
- <64> L은 F, Cl, Br, I, 또는 탄소수 1 내지 20의 알킬, 알콕시 또는 티오알킬이고, 이때 하나 이상의 H 원자는 F 또는 Cl에 의해 치환될 수 있고,
- <65> Y¹ 및 Y²는 서로 독립적으로 H, F 또는 Cl이고,
- <66> R⁰ 및 R⁰⁰는 서로 독립적으로 H, 탄소수 1 내지 12의 알킬 또는 아릴이고,
- <67> X³는 Br, Cl 또는 I, 바람직하게는 Br이다.
- <68> R³이 아릴 또는 헤테로아릴인 경우, 이는 바람직하게는 페닐, 벤질, 불소화된 페닐, 피리딘, 피리미딘, 바이페닐, 나프탈렌, 티오펜, 셀레노펜, 불소화된 티오펜, 벤조[1,2-b:4,5-b']다이티오펜, 티아졸 및 옥사졸 중에서 선택되며, 이들은 모두 비 치환되거나 또는 상기 정의된 바와 같은 L에 의해 일- 또는 다중치환된다.
- <69> R³이 알킬 그룹인 경우, 이는 직쇄이거나 또는 분지될 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이고, 탄소수 2, 3, 4, 5, 6, 7 또는 8을 가지며, 따라서 바람직하게는 예를 들어 메틸, 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트라이데실, 테트라데실 또는 펜타데실이다.
- <70> R³이 알킬 그룹이되, 하나 이상의 CH₂ 그룹이 -CH=CH-에 의해 대체된 경우, 이는 직쇄이거나 분지될 수 있다.

이는 바람직하게는 직쇄이고, 탄소수 2 내지 10을 가지며, 따라서 바람직하게는 비닐, 프로프-1- 또는 프로프-2-에닐, 부트-1-, 2- 또는 부트-3-에닐, 펜트-1-, 2-, 3- 또는 펜트-4-에닐, 헥스-1-, 2-, 3-, 4- 또는 헥스-5-에닐, 헵트-1-, 2-, 3-, 4-, 5- 또는 헵트-6-에닐, 옥트-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- 또는 옥트-7-에닐, 논-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- 또는 논-8-에닐, 데크-1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- 또는 데크-9-에닐이다.

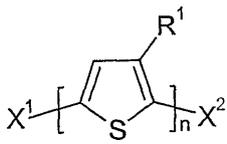
- <71> R³은 또한 키랄 그룹, 예를 들어 2-부틸(=1-메틸프로필), 2-메틸부틸, 2-메틸펜틸, 3-메틸펜틸, 2-에틸헥실, 2-프로필펜틸, 4-메틸헥실, 2-헥실, 2-옥틸, 2-노닐, 2-데실, 2-도데실, 1,1,1-트라이플루오로-2-옥틸, 1,1,1-트라이플루오로-2-헥실 또는 비키랄 분지된 그룹, 예를 들어 아이소프로필, 아이소부틸(=메틸프로필) 또는 아이소펜틸(=3-메틸부틸)일 수 있다.
- <72> 매우 바람직하게는 R³은 탄소수 1 내지 12의 직쇄 또는 분지된 알킬 또는 알케닐, 페닐 또는 벤질이다.
- <73> 특히 적합하고 바람직한 유기할라이드는 예를 들어 메틸 브로마이드, 에틸 브로마이드, 아이소프로필 브로마이드, 비닐 브로마이드 및 벤질 브로마이드이다.
- <74> 상기 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드를 바람직하게는 티오펜 단량체의 0.001 내지 0.1, 매우 바람직하게는 0.01 내지 0.05 당량의 양으로 첨가한다.
- <75> 본 발명에 따른 방법은 폴리티오펜을 필적할만하거나 심지어 보다 양호한 수율 및 품질로 제공하면서, 특히 경제적 및 생태적 태양에 관하여 종래 기술에 개시된 방법들보다 현저한 이점을 제공한다.
- <76> 본 발명에 따른 방법에 의해, 폴리티오펜, 특히 HT-폴리-(3-치환된)티오펜을 90% 이상의 위치 규칙성 및 50% 이상의 수율(티오펜 유리체에 비해)로 제조할 수 있다. 상기 언급한 바와 같이, 이러한 고도로 위치 규칙적인 HT-폴리-(3-치환된) 티오펜은 전자 또는 광학 장치에 전하 운반 또는 반도체 물질로서 사용하기에 특히 적합하다.
- <77> 따라서 본 발명의 위치 규칙성 중합체는 다수의 하기 화학식 Ia로 나타낸 바와 같은 HT-결합된 반복 단위들을 가지며, 바람직하게는 이들로만 이루어진다:

화학식 Ia



- <78>
- <79> 더욱 또한, 본 발명에 따른 방법은 비용 효과적이고 안전하며, 특히 하기의 이점들을 갖는다:
- <80> -단지 소량의 알킬 할라이드 부산물이 발생한다. 이는 상기 알킬 할라이드 부산물이 중합을 방해하여 바람직하지 못한 단부캡핑과 보다 낮은 분자량을 야기할 수 있으므로 유리하다. 또한, 메틸 브로마이드와 같은 유해 부산물의 다량 방출을 피할 수 있다.
- <81> -마그네슘 금속을, 예비형성된 알킬 그리냐드의 공기 민감성 용액보다는 오히려 직접 사용할 수 있다. 더욱이, 상기 반응을 또한 다이에틸 에테르 대신에 THF와 같은 환상 에테르 중에서 실시할 수 있다.
- <82> -그리냐드 반응을 저온에서 실시할 수 있다. 이는 티오펜 단량체 상으로의 민감한 작용기들의 포함을 허용한다.
- <83> 중합 후에 상기 중합체를 바람직하게는 예를 들어 통상적인 후처리에 의해 반응 혼합물로부터 회수하고 정제한다. 이는 숙련자에게 공지되고 문헌에 개시된 표준 방법에 따라 성취될 수 있다.
- <84> 본 발명에 따른 방법의 결과로서, 상기 수득된 폴리티오펜은 대개는 상기 티오펜 단량체 또는 그의 유도체의 2 및 5- 번 위치에서 마그네슘과 반응할 수 있는 이탈 그룹에 의해 종결된다. 화학식 II의 티오펜 유리체를 사용하는 경우에, 상기 수득되는 중합체는 하기 화학식 II에 상응한다.

화학식 II



<85>

<86>

상기 식에서,

<87>

n , R^1 , X^1 및 X^2 는 화학식 I 및 II에 제공된 의미를 갖는다.

<88>

본 발명의 또 다른 바람직한 실시태양에서, 상기 중합체의 말단 그룹을 중합 도중 또는 중합 후에 화학적으로 개질시킨다('단부캡핑시킨다').

<89>

단부캡핑은 상기 중합체를, 관련되는 물질 비용, 시간 및 반응 조건에 관하여 보다 적합하고 보다 유효한 것에 따라 중합 반응 생성물로부터 회수하기 전 또는 후, 상기 중합체의 후처리 전 또는 후, 또는 그의 정제 전 또는 후에 수행될 수 있다. 예를 들어, 값비싼 공 반응물들을 단부캡핑에 사용하는 경우 중합체의 정제 후에 단부캡핑을 수행하는 것이 보다 경제적일 수 있다. 상기 정제 수고가 상기 공 반응물보다 경제적으로 더 중요한 경우 상기 단부캡핑을 정제 전 또는 심지어 중합 반응 혼합물로부터 중합체를 회수하기 전에 수행하는 것이 바람직할 수 있다.

<90>

본 발명에 따른 방법의 결과로서, 상기 중합 단계의 끝에서 단부 그룹 X^1 및 X^2 는 할로젠 또는 그리냐드 그룹이다. 또한, 소량의 단부 그룹 R^3 이 상기 티오펜 중간체의 제조로부터 부산물 R^3X^3 과의 반응의 결과로서 존재할 수 있다. 단부캡핑을 위해서, 전형적으로는 지방족 그리냐드 시약 $RMgX$ 또는 다이알킬 그리냐드 시약 MgR_2 (여기서 X 는 할로젠이고 R 는 지방족 그룹이다) 또는 활성 마그네슘을 가하여 나머지 할로젠 단부 그룹을 그리냐드 그룹으로 전환시킨다. 후속적으로, 예를 들어 알킬 단부 그룹을 제공하기 위해서 과잉의 ω -할로알칸을 가하며, 이는 상기 그리냐드에 커플링할 것이다. 한편으로, 양성자 단부 그룹을 제공하기 위해서, 중합을 알콜과 같은 비-용매로 급냉시킨다.

<91>

반응성 작용성 단부 그룹, 예를 들어 하이드록실 또는 아민 그룹 또는 그의 보호된 형태를 제공하기 위해서, 할로젠 단부 그룹을 예를 들어 그리냐드 시약 $R'MgX$ 와 반응시키며, 이때 R' 는 상기와 같은 반응성 작용기 또는 보호된 반응성 작용기이다.

<92>

그리냐드 시약 대신에, 유기 리튬 시약을 사용한 다음 ω -할로알칸을 첨가하여 단부캡핑을 또한 수행할 수 있다.

<93>

H 단부 그룹을 또한 예를 들어 미국 특허 제 6,602,974 호에 개시된 방법, 예를 들어 알데하이드 그룹을 도입시킨 다음 금속 하이드라이드로 환원시켜 하이드록실 그룹을 형성시키는 빌스마이어(Vilsmeier) 반응을 사용함으로써 반응성 작용기로 대체시킬 수 있다.

<94>

상기 중합체를 단부캡핑 전에 충분히 후 처리한 경우, 상기 중합체를 그리냐드 커플링을 위해 양호한 용매, 예를 들어 디에틸 에테르 또는 THF에 용해시키는 것이 바람직하다. 이어서 상기 용액을 예를 들어 상기 언급한 유기 그리냐드 시약 $RMgX$ 또는 MgR_2 또는 $R'MgX$ 또는 아연 시약, $RZnX$, $R'ZnX$ 또는 ZnR_2 로 처리하며, 이때 R 및 R' 는 상기 정의한 바와 같다. 이어서 적합한 니켈 또는 팔라듐 촉매를 할로알칸과 함께 가한다.

<95>

말단 그룹을 중합 도중 또는 중합 후에 H 또는 알킬 그룹으로 치환시킨 단부 캡핑된 중합체(이후부터 또한 'H 또는 알킬 그룹에 의해 단부 캡핑된 중합체'라 칭한다)가 매우 바람직하다.

<96>

바람직하게는 단부 캡핑을 상기 중합체의 정제 전에 수행한다. 더욱 바람직하게는 단부 캡핑을 상기 및 하기에 개시한 바와 같은 방법의 단계 d) 후에 수행한다. 본 발명의 또 다른 바람직한 실시태양에서, 단부 캡핑제를 중합 도중에 가하여 상기 단부 그룹을 제거하고 가능하게는 상기 중합체의 분자량을 조절한다.

<97>

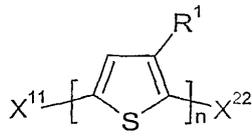
바람직하게는, 중합체 샘플 중의 실질적으로 모든 분자들이 본 발명에 따라 단부 캡핑되거나, 80% 이상, 바람직하게는 90% 이상, 가장 바람직하게는 98% 이상이 단부 캡핑된다.

<98>

본 발명에 따른 중합체의 말단 그룹의 화학적 개질(단부 캡핑)에 의해, 상이한 말단 그룹을 갖는 신규의 중합체

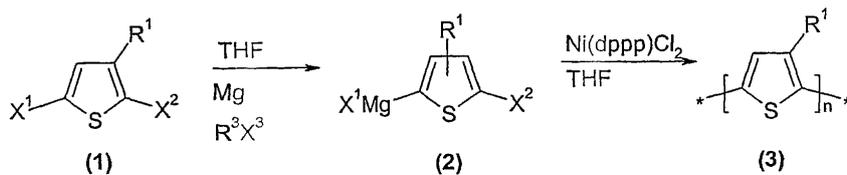
를 제조할 수 있다. 상기 중합체는 바람직하게는 하기 화학식 I2 중에서 선택된다.

화학식 I2



- <99>
- <100> 상기 식에서,
- <101> n 및 R¹은 화학식 I 및 II에 제공된 의미를 가지며,
- <102> X¹¹ 및 X²²는 서로 독립적으로 H, 할로젠, 스타네이트, 보로네이트, 또는 하나 이상의 헤테로 원자를 또한 포함할 수 있는 지방족, 지환족 또는 방향족 그룹이다.
- <103> 특히 바람직하게는 X¹¹ 및 X²²는 H 및 탄소수 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12, 매우 바람직하게는 1 내지 6의 직쇄 또는 분지된 알킬, 가장 바람직하게는 아이소프로필 또는 3급 부틸과 같은 직쇄 알킬 및 분지된 알킬 중에서 선택된다. 방향족 그룹 X¹¹ 및 X²²는 벌키한 경향이 있으며 덜 바람직하다.
- <104> 상술한 바와 같이, 단부 그룹 X¹¹ 및 X²²를 바람직하게는 화학식 I1의 중합체와 상술한 바와 같은 그리냐드 시약 MgRX, MgR₂ 또는 MgR'X를 반응시켜 도입시키며, 이때 R 및 R'는 화학식 I2에서 정의한 바와 같은 X¹¹ 또는 X²²이다.
- <105> 적합한 작용성 단부 그룹 X¹¹ 및/또는 X²²를 도입시킴으로써, 본 발명에 따른 중합체로부터 블록 공중합체를 제조할 수 있다. 예를 들어, 화학식 I2의 중합체에서 단부 그룹 X¹¹ 및 X²² 중 하나 또는 둘 다가 반응성 그룹 또는 보호된 반응성 그룹, 예를 들어 임의로 보호된 하이드록시 또는 아민 그룹인 경우, 이를 화학식 I2의 또 다른 중합체의 단부 그룹(예를 들어 상이한 그룹 R¹ 및/또는 X¹¹ 및/또는 X²²), 또는 상이한 화학식의 중합체와 반응시킬 수 있다(보호 그룹의 제거 후에). X¹¹ 및 X²² 중 하나가 반응성 그룹인 경우, 다이블록 공중합체를 형성시킬 수 있다. X¹¹ 및 X²²가 모두 반응성 그룹인 경우, 트라이블록 공중합체를 형성시킬 수 있다.
- <106> 한편으로 블록 공중합체를, 반응성 또는 보호된 반응성 그룹 X¹¹ 및/또는 X²²를 도입시키고, 촉매 및 하나 또는 단량체를 가하고, 그룹 X¹¹ 및/또는 X²²의 부위로부터 출발하는 새로운 중합 반응을 개시시킴으로써 형성시킬 수 있다.
- <107> 적합한 작용성 단부 그룹 및 그의 도입 방법을 상기 내용 및 종래 기술로부터 취할 수 있다. 블록 공중합체의 상세한 제조 방법을 또한 예를 들어 미국 특허 제 6,602,974 호로부터 취할 수 있다.
- <108> 본 발명에 따른 방법을 예시적으로 하기 반응식 1에 예시하며, 여기에서 n, R¹, R³, X¹, X² 및 X³은 화학식 I, II 및 III의 의미를 갖는다.

반응식 1



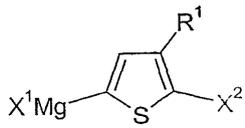
- <109>
- <110> R³X³은 바람직하게는 촉매 량, 바람직하게는 (1)의 0.01 내지 0.05 당량으로 첨가되는 유기할라이드, 예를 들어 MeBr, i-PropBr, EtBr이다. R¹이 상기 및 하기에 개시하는 바와 같은 공정 조건 하에서 마그네슘과 반응성인 그룹인 경우, 이를 바람직하게는 (2) 및 (3)의 형성 반응에 관여시키지 않기 위해서 보호 그룹으로 전환시키거

나 보호 그룹과 커플링시킨다. 적합한 보호 그룹들은 숙련가에게 공지되어 있으며 문헌, 예를 들어 문헌 [Greene and Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley and Sons, New York(1981)]에 개시되어 있다.

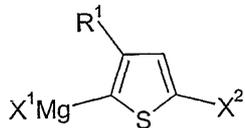
- <111> 본 발명에 따른 방법에 사용되는 출발 물질 및 시약들은 상업적으로 입수할 수 있거나(예를 들어 알드리치(Aldrich)로부터) 또는 당해 분야의 숙련가들에게 널리 공지되어 있는 방법에 의해 용이하게 합성될 수 있다.
- <112> 일부의 경우 상기 티오펜 단량체 및 다른 시약을 본 발명의 방법에 사용하기 전에 추가로 정제하는 것이 적합할 수 있다. 정제를 숙련가에게 공지되고 문헌에 개시된 표준 방법에 의해 수행할 수 있다.
- <113> 반응식 1에 예시적으로 도시된 본 발명에 따른 방법을 바람직하게는 하기와 같이 수행한다:
- <114> 첫 번째 단계 (a)에서, 예를 들어 THF와 같은 용매 또는 용매 혼합물 중의 마그네슘의 현탁액을 예를 들어 실온(RT)에서 또는 약간 위에서 제공하며, 바람직하게는 RT 미만의 온도, 매우 바람직하게는 +5 °C 미만, 가장 바람직하게는 0 °C 미만, 특히 0 내지 -5 °C로 냉각시킨다. 마그네슘을 티오펜 유리체 (1)의 몰 량 이상, 바람직하게는 티오펜 유리체 (1)의 몰 량의 1 내지 3 초과, 바람직하게는 1.01 내지 2.00, 매우 바람직하게는 1.02 내지 1.50, 가장 바람직하게는 1.02 내지 1.20 배 과잉 량으로 제공한다.
- <115> 두 번째 단계 (b)에서, 바람직하게는 THF와 같은 용매 또는 용매 혼합물 중에 용해된 3-치환된 티오펜 (1), 바람직하게는 3-치환된 2,5-다이할로티오펜, 가장 바람직하게는 3-치환된 2,5-다이브로모티오펜, 예를 들어 2,5-다이브로모-3-알킬티오펜을, 온도를 RT 이하, 바람직하게는 +5 °C 미만에서 유지시키면서 마그네슘 현탁액에 가한다.
- <116> 상기 용매 또는 용매 혼합물은 바람직하게는 하나 이상의 극성 비양성자성 용매로 이루어지며, 이는 상기 유형의 임의의 용매, 예를 들어 다이알킬에테르, 예를 들어 다이에틸 에테르, 다이-n-부틸 에테르, 다이-n-프로필 에테르, 다이-아이소프로필 에테르, 글리콜 에테르, 예를 들어 1,2-다이메톡시에탄, 2 개의 상이한 알킬 그룹을 갖는 에테르, 예를 들어 3급-부틸메틸 에테르, 환상 에테르, 예를 들어 테트라하이드로퓨란(THF), 2-메틸 테트라하이드로퓨란, 테트라하이드로피란 또는 1,4-다이옥산, 또는 이들 용매의 혼합물, 또는 방향족 또는 지방족 용매의 혼합물, 예를 들어 톨루엔과 상기 에테르와의 혼합물일 수 있다.
- <117> 바람직하게는 상기 용매를 환상 에테르, 특히 바람직하게는 THF 및 2-메틸테트라하이드로퓨란 중에서 선택한다.
- <118> 상기 용매 중의 티오펜 유리체 (1)의 농도는 바람직하게는 40 내지 200 g/l, 매우 바람직하게는 80 내지 130 g/l 이다.
- <119> 다음 단계(단계 c)에서, 임의로 THF와 같은 유기 용매에 용해된, 촉매 량의 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드, 바람직하게는 화학식 III의 화합물을 상기 반응 혼합물에, 바람직하게는 티오펜의 0.01 내지 0.05 당량의 양으로 가한다. 상기기는 그리냐드 반응을 개시시킨다. 상기 반응 혼합물을 모든 마그네슘이 소모될 때까지 바람직하게는 -5 내지 +5 °C의 온도에서 임의로 교반하거나 달리 교반하여 중간체 (2)를 제공한다.
- <120> 티오펜 및 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드를 모두 함유하는 용액을 마그네슘 현탁액에, 바람직하게는 시약들의 총량에 따라 보다 긴 시간 간격(예를 들어 수 시간)에 걸쳐 가함으로써 단계 b) 및 c)를 병행하는 것도 또한 가능하다.
- <121> 단계 b) 전에 단계 c)를 수행하는 것도 또한 가능하다, 즉 먼저 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드를 가하고, 이어서 티오펜 또는 티오펜 용액을 가할 수 있다.
- <122> 티오펜의 총량은 대략 마그네슘의 1 당량 이하이다. 티오펜 전량을 반응 혼합물에 단계 b)에서 1 회 분취량으로 가할 수 있다. 그러나, 바람직한 실시태양에서, 티오펜 또는 티오펜 용액의 전체 량 중 단지 소량만, 바람직하게는 마그네슘의 >0 내지 50 몰%, 매우 바람직하게는 1 내지 50 몰%, 가장 바람직하게는 5 내지 20%의 양으로 단계 b)에서 반응 혼합물에 가한다. 이어서 상기 유기할라이드 또는 유기마그네슘 할라이드를 단계 c)에 개시된 바와 같이 가하여 그리냐드 반응을 개시시킨다. 상기 반응 혼합물을, 상기 티오펜 또는 티오펜 용액의 나머지를 가하면서 바람직하게는 -5 내지 +5 °C의 온도에서 임의로 교반하거나 달리 교반한다. 교반을, 상기 마그네슘이 모두 소모될 때까지, 바람직하게는 -5 내지 +5 °C의 온도에서 계속하여 중간체(2)를 제공한다.
- <123> 임의의 다음 단계에서 상기 반응하지 않은 마그네슘을 예를 들어 여과에 의해 반응 혼합물로부터 제거한다. 바람직하게는 마그네슘을 제거한다. 상기 용액을 마그네슘의 제거 전에 RT 또는 실온보다 높은 온도로 가온할 수 있다.

- <124> 다음 단계 (d)에서, 상기 반응 혼합물을 RT 또는 RT보다 높은 온도로 가열하고, 적합한 촉매를 상기 반응 혼합물에 그리냐드 복합체 반응을 통해 중합을 개시시키기에 유효한 양으로 가한다. 대개 상기 촉매는 다른 수단 없이 상기 중합을 개시시키기에 충분히 반응성이나, 실제로 상기 혼합물을 전형적으로는 촉매를 가하면서 교반한다. 이어서 상기 중합 교차 커플링 반응을, 중합체(3)를 제공하기에 충분한 기간 동안 임의로 반응 혼합물의 교반 및/또는 가열, 예를 들어 가열 환류 하에 진행한다.
- <125> 한편으로, 상기 반응 혼합물을 촉매에 가하는 것도 또한 가능하다.
- <126> 단계 d)에서 촉매는 유기금속 시약, 예를 들어 Ni, Pd 또는 다른 전이 금속 촉매를 수반하는 반응에 적합한 임의의 촉매일 수 있다. 바람직하게는 이를 니켈 촉매, 특히 Ni(II) 촉매, 예를 들어 Ni(dppp)Cl₂(1,3-다이페닐포스피노프로판 니켈(II) 클로라이드) 또는 Ni(dppe)Cl₂(1,2-비스(다이페닐포스피노)에탄 니켈(II) 클로라이드), 더욱 또한 예를 들어 구리 촉매, 예를 들어 CuI, CuBr 또는 Li₂CuCl₄ 또는 Pd 촉매, 예를 들어 Pd(PPh₃), PdCl₂(dppe), PdCl₂(dppf) 또는 철 촉매, 예를 들어 Fe(acac)₃ 중에서 선택한다.
- <127> 상기 촉매를 바람직하게는 티오펜 유리체의 0.1 내지 5%, 바람직하게는 0.5 내지 2 몰%의 양으로 첨가한다.
- <128> 본 발명에 따른 방법을 충분한 전환 속도를 제공하는 임의의 온도에서 실시할 수 있다. 상기 반응을 -5 °C 내지 용매의 환류 온도의 온도, 특히 상기 및 하기에 지정된 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. "환류 온도"란 용어는 용매의 비점 또는 이보다 약간 낮은 온도를 포함한다.
- <129> 적합한 반응 시간의 선택은 개별적인 반응의 실제 속도에 따라 변한다. 바람직하게는 상기 반응 시간은 상기 및 하기에 제공된 바와 같다.
- <130> 티오펜 유리체와 마그네슘과의 반응의 경우(단계 c), 반응 온도는 바람직하게는 +5 내지 -5 °C, 가장 바람직하게는 0 내지 -5 °C의 범위이다. 상기 반응 시간은 15 분 내지 24 시간, 바람직하게는 30 분 내지 6 시간이다.
- <131> 중합 반응(단계 d)의 경우 상기 온도는 바람직하게는 -5 °C 내지 환류 온도, 가장 바람직하게는 실온 내지 환류 온도의 범위이다. 반응 시간은 15 분 내지 48 시간, 바람직하게는 45 분 내지 4 시간이다.
- <132> 단계 b), c) 및 d)를 임의로 반응 혼합물의 교반 하에서 수행하며, 이는 공지된 방법에 의해 성취될 수 있다.
- <133> 단계 a) 내지 d), 특히 단계 c) 및 d)를 바람직하게는 무수의 불활성 분위기, 예를 들어 질소 하에서 수행한다.
- <134> 본 발명에 따른 방법에 의해 제조된 반응 생성물(2) 및 (3)을 당해 분야의 숙련자들에게 널리 공지된 표준 과정을 사용하여 통상적인 후처리 및 정제에 의해 분리할 수 있다.
- <135> 단계 b)에서 수득한 중간체(2)를 단계 d)에 직접 사용한다. 그러나, 예를 들어 상기 반응 과정의 진행을 조사하거나 생성된 위치 화학적 중간체의 비를 분석하기 위해서, 반응 혼합물을 급냉시키는 것이 적합할 수 있다.
- <136> 다음 단계 (e)에서 중합체(3)를 반응 혼합물로부터 회수한다. 바람직하게는 상기 중합체를, 상기 반응 혼합물을 알콜 또는 수성 용액으로 급냉시키고/시키거나 중합체를 침전시킴으로써 상기 혼합물로부터 회수한다.
- <137> 이어서 상기 중합체를 공지된 방법에 의해 정제하여 무기 불순물뿐만 아니라 단량체 및 단쇄 올리고머를 제거하거나, 또는 추가의 정제 없이 사용할 수 있다. 바람직하게는 상기 중합체를 정제시킨다. 적합하고 바람직한 정제 방법은 고상 추출, 액체-액체 추출, 침전, 흡착 및 여과를 포함한다. 바람직하게는 정제 방법들의 조합을 선택하여 용도에 가장 적합한 고 순도 생성물을 수득한다.
- <138> 예를 들어 바람직한 정제 방법은 예를 들어 클로로폼/물의 혼합물을 사용한 수성 급냉, 임의의 액체/액체 추출 또는 원 용매의 증류, 예를 들어 메탄올과 같은 극성 용매 내로의 침전, 및 예를 들어 헵탄과 같은 비 극성 용매에 의한 세척을 포함한다.
- <139> 중간체(2)의 중합체(3)에 대한 반응을 포함한 단계 d) 및 e)에 적합한 시약 및 공정 조건들을 또한 문헌으로부터 취할 수 있다.
- <140> 중간체(2)를 대개는 위치 화학적 이성체(2a) 및 (2b)의 혼합물로서 수득하며, 이는 또한 전형적으로는 소량의 하기 나타낸 바와 같은 이중 그리냐드 생성물(2c)을 포함할 수 있고, 여기에서 X¹, X² 및 R¹은 화학식 I 및 I1의 의미를 갖는다.

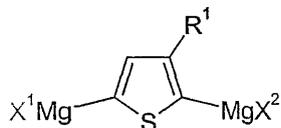
화학식 2a



화학식 2b



화학식 2c



<144> 이들 중간체의 비는 예를 들어 마그네슘의 몰 과잉, 용매, 온도 및 반응 시간에 따라 변한다.

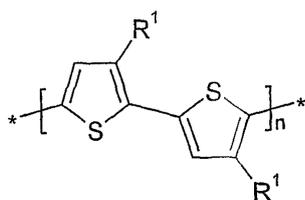
<145> 예를 들어, 상기 반응을 상술한 특히 바람직한 실시태양에 따라 수행하는 경우, 중간체 2a, 2b 및 2c를 85/5/10의 비로 수득할 수 있다.

<146> 가공 조건, 예를 들어 용매 및 마그네슘의 양에 따라, 이성체 중간체들 2a/2b/2c의 비가 변할 수 있다. 바람직한 방법은 80-90/2-20/0-20의 2a/2b/2c 이성체 중간체 비를 포함한다.

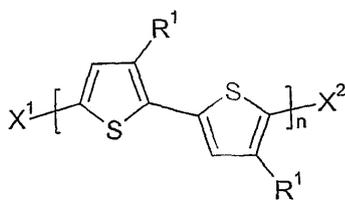
<147> 본 발명에 따른 중합체는 위치 규칙성 HT-폴리-(3-치환된)티오펜이 특히 바람직하다. 이들 중합체에서 위치 규칙성(전체 커플링으로 나눈 머리-꼬리 커플링, 퍼센트로서 나타냄)은 바람직하게는 85% 이상, 특히 90% 이상, 매우 바람직하게는 95% 이상, 가장 바람직하게는 98 내지 100%이다.

<148> 따라서 높은 퍼센트의 HT-커플링을 갖는 화학식 I, I1 및 I2의 중합체는 상응하는 높은 수의, 하기 나타낸 HT 2 개조 또는 HT-HT 3 개조 화학식 Ia/b, I1a/b 및 I2a/b를 갖는다.

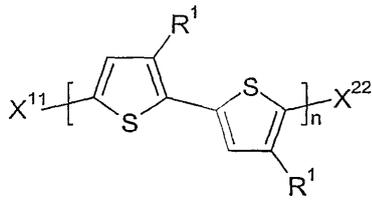
<149> 화학식 Ia



화학식 I1a

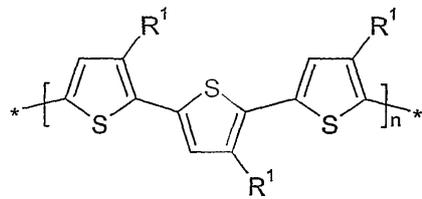


화학식 I2a



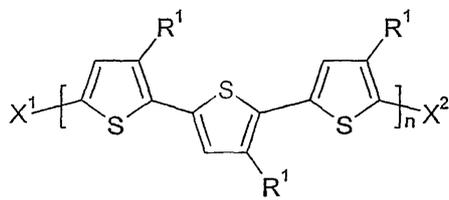
<152>

화학식 Ib



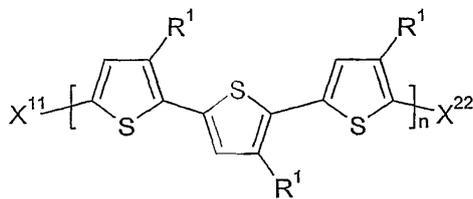
<153>

화학식 I1b



<154>

화학식 I2b



<155>

<156> 상기 식들에서,

<157> R¹, X¹, X², X¹¹, X²²는 상기 제공된 의미들을 갖는다.

<158> 위치 규칙성 폴리-(3-치환된)티오펜은 이들이 강한 쉐간 파이-파이-적층(stackings) 상호작용 및 고도의 결정성을 나타내어, 고도의 캐리어 이동성을 갖는 유효한 전하 운반 물질로 만들므로 유리하다.

<159> 본 발명에 따른 중합체는 바람직하게는 2 내지 5,000, 특히 10 내지 5,000 또는 110 내지 5,000, 매우 바람직하게는 50 내지 1,000, 가장 바람직하게는 100 초과 내지 1,000의 중합도(또는 순환 단위의 수 n)를 갖는다.

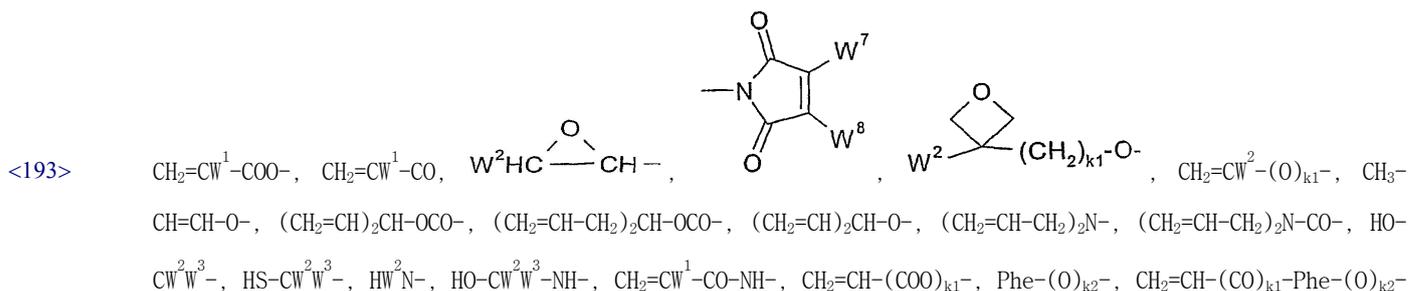
<160> 5,000 내지 300,000, 특히 10,000 내지 100,000, 바람직하게는 15,000 내지 100,000, 매우 바람직하게는 20,000 내지 100,000의 분자량을 갖는 중합체가 더욱 바람직하다.

<161> 화학식 I, II 및 III에서 R¹은 바람직하게는 탄소수 5 이상의 유기 그룹, 바람직하게는 비 반응성 또는 보호된 반응성 유기 그룹이다.

<162> 특히 바람직하게는 R¹은 비 치환되거나, F, Cl, Br 또는 I에 의해 일- 또는 다중 치환될 수 있는, 탄소수 1 이상, 바람직하게는 5 이상, 매우 바람직하게는 1 내지 20의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬(이때 하나 이상의 인접하지 않은 CH₂ 그룹은 각각의 경우에 서로 독립적으로, O 및/또는 S 원자가 서로 직접 결합되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NR⁰-, -SiRR⁰⁰-, -CY¹=CY²- 또는 -C≡C-에 의해 임의로 치환된다), 바람직하게는 탄소수 1 내지 30의 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 P-Sp이고, 이때

- <163> R^0 및 R^{00} 는 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬이고,
- <164> Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F 또는 Cl이고,
- <165> P는 임의로 보호된 중합성 또는 반응성 그룹이고,
- <166> Sp는 이격자 그룹 또는 단일 결합이다.
- <167> 화학식 I1 및 II에서 X^1 및 X^2 는 바람직하게는 서로 독립적으로 할로겐 중에서 선택되고, 매우 바람직하게는 Cl 또는 Br, 가장 바람직하게는 Br이다.
- <168> 화학식 I2에서 X^{11} 및 X^{22} 는 바람직하게는 서로 독립적으로 H, 할로겐, B(OR')(OR'') 및 $SnR^{000}R^{000}$, 및 비 치환되거나, F, Cl, Br, I, -CN 및/또는 -OH에 의해 일- 또는 다중 치환될 수 있는 탄소수 1 내지 20의 직쇄, 분지 또는 환상 알킬(이때 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 그룹은 각각의 경우에 서로 독립적으로 O 및/또는 S 원자가 서로 직접 결합되지 않는 방식으로 -O-, -S-, -NH-, -NR⁰-, -SiR⁰⁰⁰-, -CO-, -COO-, -OCO-, -OCO-O-, -S-CO-, -CO-S-, $-CY^1=CY^2$ 또는 $-C\equiv C-$ 에 의해 또한 치환될 수 있다), 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 및 P-Sp 중에서 선택되고, 이때 R^0 , R^{00} , Y^1 , Y^2 , P 및 Sp는 상기 제공된 의미를 가지며,
- <169> R^{000} 는 H 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬이고,
- <170> R' 및 R''는 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬이거나, 또는 OR' 및 OR''는 붕소 원자와 함께 탄소수 2 내지 10을 갖는 환상 그룹을 또한 형성할 수 있다.
- <171> $-R^1$ 이 탄소수 5 이상의 유기 그룹, 바람직하게는 알킬 그룹이고,
- <172> $-R^1$ 이 탄소수 1 내지 12, 바람직하게는 5 내지 12의 직쇄 알킬 그룹이고,
- <173> $-R^1$ 이 n-헥실이고,
- <174> $-R^1$ 이 하나 이상의 불소 원자에 의해 임의로 치환된 C_1-C_{20} -알킬, C_1-C_{20} -알케닐, C_1-C_{20} -알키닐, C_1-C_{20} -알콕시, C_1-C_{20} -티오알킬, C_1-C_{20} -실릴, C_1-C_{20} -아미노, C_1-C_{20} -플루오로알킬, 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 또는 P-Sp-, 특히 C_1-C_{20} -알킬 또는 C_1-C_{20} -플루오로알킬, 바람직하게는 직쇄 그룹 중에서 선택되고,
- <175> $-R^1$ 이 하나 이상의 불소 원자에 의해 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 티오알킬 및 플루오로알킬 중에서 선택되고, 이들이 모두 직쇄이고 1 내지 12, 바람직하게는 5 내지 12 개의 C 원자를 가지며,
- <176> $-R^1$ 이 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 노닐, 데실, 운데실 및 도데실 중에서 선택되고,
- <177> $-X^1$ 및 X^2 가 동일한 의미를 갖고,
- <178> $-X^1$ 및 X^2 가 Br을 나타내고,
- <179> $-X^{11}$ 및 X^{22} 가 동일한 의미를 갖고,
- <180> $-X^{11}$ 및 X^{22} 가 H를 나타내고,
- <181> $-X^{11}$ 및 X^{22} 가 하나 이상의 불소 원자에 의해 임의로 치환된 알킬, 알케닐, 알키닐, 알콕시, 티오알킬, 실릴, 에스터, 아미노 및 플루오로알킬(이들 그룹은 모두 직쇄이거나 분지되고 1 내지 20, 바람직하게는 1 내지 12, 가장 바람직하게는 1 내지 6 개의 C 원자를 갖는다), 및 임의로 치환된 아릴 또는 헤테로아릴, 및 상기 정의한 바와 같은 P-Sp, 특히 직쇄 또는 분지된 C_1-C_6 -알킬, 가장 바람직하게는 아이소프로필, 3급 부틸 및 2-메틸부틸 중에서 선택되고,
- <182> -n이 2 내지 5000, 특히 50 내지 1000의 정수인

- <183> 화학식 I, II, I1 및 I2의 화합물 및 중합체가 특히 바람직하다.
- <184> 화학식 I, II, I1 및 I2에서 R¹이 알킬 또는 알콕시 라디칼인 경우, 즉 말단 CH₂ 그룹이 -O-에 의해 대체된 경우, 이는 직쇄이거나 분지될 수 있다. 이는 바람직하게는 직쇄이며, 탄소수 2 내지 8을 갖고, 따라서 바람직하게는 예를 들어 에틸, 프로필, 부틸, 펜틸, 헥실, 헵틸, 옥틸, 에톡시, 프로폭시, 부톡시, 펜톡시, 헥실옥시, 헵톡시, 또는 옥톡시, 더욱 또한 메틸, 노닐, 데실, 운데실, 도데실, 트라이데실, 테트라데실, 펜타데실, 노녹시, 테록시, 운데록시, 도데록시, 트라이데록시 또는 테트라데록시이다. 특히 바람직한 것은 n-헥실 및 n-도데실이다.
- <185> 화학식 I, II, I1 및 I2에서 R¹이 옥사알킬인 경우, 즉 하나의 CH₂ 그룹이 -O-에 의해 대체된 경우, 이는 바람직하게는 예를 들어 직쇄 2-옥사프로필(=메톡시메틸), 2-(=에톡시메틸) 또는 3-옥사부틸(=2-메톡시에틸), 2-, 3- 또는 4-옥사펜틸, 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.
- <186> 화학식 I, II 및 I1에서 R¹이 티오알킬인 경우, 즉 하나의 CH₂ 그룹이 -S-에 의해 대체된 경우, 이는 바람직하게는 직쇄 티오메틸(-SCH₃), 1-티오에틸(-SCH₂CH₃), 1-티오프로필(=SCH₂CH₂CH₃), 1-(티오부틸), 1-(티오펜틸), 1-(티오헥실), 1-(티오헵틸), 1-(티오옥틸), 1-(티오노닐), 1-(티오데실), 1-(티오운데실) 또는 1-(티오도데실)이고, 이때 바람직하게는 sp² 하이브리드화된 비닐 탄소 원자에 인접한 CH₂ 그룹이 대체된다.
- <187> 화학식 I, II, I1 및 I2에서 R¹이 플루오로알킬인 경우, 이는 바람직하게는 직쇄 퍼플루오로알킬 C_iF_{2i+1}(여기에서 i는 1 내지 15의 정수이다), 특히 CF₃, C₂F₅, C₃F₇, C₄F₉, C₅F₁₁, C₆F₁₃, C₇F₁₅ 또는 C₈F₁₇, 매우 바람직하게는 C₆F₁₃이다.
- <188> -CY¹=CY²-는 바람직하게는 -CH=CH-, -CF=CF- 또는 -CH=C(CN)-이다.
- <189> 아릴 및 헤테로아릴은 바람직하게는 축합된 고리를 또한 포함할 수 있고 하나 이상의 그룹 L(이때 L은 할로젠 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬, 알콕시, 알킬카보닐 또는 알콕시카보닐 그룹이고 하나 이상의 H 원자는 F 또는 Cl에 의해 대체될 수 있다)에 의해 임의로 치환된 탄소수 25 이하의 일-, 이- 또는 삼환상 방향족 또는 헤테로 방향족 그룹을 나타낸다.
- <190> 특히 바람직한 아릴 및 헤테로아릴 그룹은 또한 페닐(이때, 하나 이상의 CH 그룹은 N에 의해 대체된다), 나프탈렌, 티오펜, 티에노티오펜, 다이티에노티오펜, 알킬 플루오렌 및 옥사졸이고, 이들은 모두 비 치환되거나, 상기 정의한 바와 같은 L에 의해 일- 또는 다중치환된다.
- <191> 본 발명의 또 다른 바람직한 실시태양은 3 번 위치가 중합성 또는 반응성 그룹에 의해 치환된 폴리티오펜에 관한 것이며, 상기 그룹은 상기 폴리티오펜의 형성 과정 중에 임의로 보호된다. 상기 유형의 특히 바람직한 중합체는 R¹이 P-Sp를 나타내는 화학식 I, I1 또는 I2의 중합체이다. 이들 중합체는 이들이 반도체 소자용 박막으로 가공되는 동안 또는 가공된 후에 예를 들어 동일 반응계 중합에 의해 그룹 P를 통해 가교결합되어, 고도의 전하 캐리어 이동성 및 높은 열, 기계적 및 화학적 안정성을 갖는 가교결합된 중합체 필름을 제공하므로, 반도체 또는 전하 운반 물질로서 특히 유용하다.
- <192> 바람직하게는 상기 중합성 또는 반응성 그룹 P는 하기 중에서 선택된다:

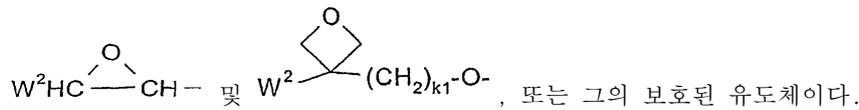


, Phe-CH=CH-, HOOC-, OCN- 및 $W^4W^5W^6Si$ [여기에서 W^1 은 H, Cl, CN, CF_3 , 페닐 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬, 특히 H, Cl 또는 CH_3 이고, W^2 및 W^3 은 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬, 특히 H, 메틸, 에틸 또는 n-프로필이고, W^4 , W^5 및 W^6 은 서로 독립적으로 Cl, 탄소수 1 내지 5의 옥사알킬 또는 옥사카보닐알킬이고, W^7 및 W^8 은 서로 독립적으로 H, Cl 또는 탄소수 1 내지 5의 알킬이고, Phe는 상기 정의한 바와 같은 하나 이상의 그룹 L에 의해 임의로 치환된 1,4-페닐렌이고, k_1 및 k_2 는 서로 독립적으로 0 또는 1이다], 또는

<194> 본 발명에 따른 방법에 대해 개시된 조건 하에서 마그네슘과 비 반응성인 상기 그룹들의 보호된 유도체. 적합한 보호 그룹들은 숙련가에게 공지되어 있고 문헌, 예를 들어 문헌[Greene and Greene, "Protective Groups in Organic Synthesis", John Wiley and Sons, New York(1981)]에 개시되어 있으며, 예를 들어 아세탈 또는 케탈이다.

<195> 그러나, 바람직하게는 상기 중합성 그룹을 중합 후에, 최종 단계로서 본 발명의 중합체에 가한다.

<196> 특히 바람직한 그룹 P는 $CH_2=CH-COO-$, $CH_2=C(CH_3)-COO-$, $CH_2=CH-$, $CH_2=CH-O-$, $(CH_2=CH)_2CH-OCO-$, $(CH_2=CH)_2CH-O-$,



<197> 그룹 P의 중합을 숙련가에게 공지되고 문헌, 예를 들어 문헌[D.J. Broer; G. Challa; G.N. Mol, Macromol. Chem. 1991, 192, 59]에 개시된 방법에 따라 수행할 수 있다.

<198> 이격자 그룹 Sp로서 당해 분야의 숙련가에게 이러한 목적으로 공지된 모든 그룹들을 사용할 수 있다. 상기 이격자 그룹 Sp는 바람직하게는 화학식 Sp'-X'를 가지며, 따라서 P-Sp-는 P-Sp'-X'-이고, 여기에서

<199> Sp'는 비 치환되거나, F, Cl, Br, I 또는 CN에 의해 일- 또는 다중 치환되는 탄소수 30 이하의 알킬렌이고, 이때 하나 이상의 인접하지 않은 CH_2 그룹은 각각의 경우에 서로 독립적으로 0 및/또는 S 원자가 서로 직접 결합되지 않는 방식으로 -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 또한 대체될 수 있고,

<200> X'는 -O-, -S-, -CO-, -COO-, -OCO-, -O-COO-, $-CO-NR^0-$, $-NR^0-CO-$, $-NR^0-CO-NR^{00}-$, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, $-CH=CR^0-$, $-CY^1=CY^2-$, $-C\equiv C-$, -CH=CH-COO-, -OCO-CH=CH- 또는 단일 결합이고,

<201> R^0 및 R^{00} 는 서로 독립적으로 H 또는 탄소수 1 내지 12의 알킬이고,

<202> Y^1 및 Y^2 는 서로 독립적으로 H, F, Cl 또는 CN이다.

<203> X'는 바람직하게는 -O-, -S-, -OCH₂-, -CH₂O-, -SCH₂-, -CH₂S-, -CF₂O-, -OCF₂-, -CF₂S-, -SCF₂-, -CH₂CH₂-, -CF₂CH₂-, -CH₂CF₂-, -CF₂CF₂-, -CH=N-, -N=CH-, -N=N-, $-CH=CR^0-$, $-CY^1=CY^2-$, $-C\equiv C-$ 또는 단일 결합, 특히 -O-, -S-, $-C\equiv C-$, $-CY^1=CY^2-$ 또는 단일 결합이다. 또 다른 바람직한 실시태양에서, X'는 공액 시스템을 형성할 수 있는 그룹, 예를 들어 $-C\equiv C-$ 또는 $-CY^1=CY^2-$, 또는 단일 결합이다.

<204> 전형적인 그룹 Sp'는 예를 들어 $-(CH_2)_p-$, $-(CH_2CH_2O)_q-CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2-S-CH_2CH_2-$ 또는 $-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-$ 또는 $-(SiR^0R^{00}-O)_p-$ 이고, 이때 p는 2 내지 12의 정수이고, q는 1 내지 3의 정수이고, R^0 및 R^{00} 는 상기 주어진 의미를 갖는다.

<205> 바람직한 그룹 Sp'는 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 펜틸렌, 헥실렌, 헵틸렌, 옥틸렌, 노닐렌, 데실렌, 운데실렌, 도데실렌, 옥타데실렌, 에틸렌옥시에틸렌, 메틸렌옥시부틸렌, 에틸렌-티오에틸렌, 에틸렌-N-메틸-이미노에틸렌, 1-메틸알킬렌, 에테닐렌, 프로페닐렌 및 부테닐렌이다.

- <206> 본 발명의 중합체는 광학, 전자 및 반도체 물질로서, 특히 전계 효과 트랜지스터(FET)에서 전하 운반 물질로서, 예를 들어 집적 회로, ID 태그 또는 TFT 용도의 소자로서 유용하다. 한편으로, 이를 전기발광 디스플레이 용도에서 유기 발광 다이오드(OLED)에 또는 예를 들어 액정 디스플레이의 역광으로서, 광전지 또는 센서 물질로서, 전기 진단 사진 기록 및 다른 반도체 용도에 사용할 수 있다.
- <207> 본 발명에 따른 중합체는 상기 화합물의 용액을 사용하는 제조 공정들을 허용하는 특히 유리한 용해도 성질을 나타낸다. 따라서, 층 및 코팅층을 포함한 필름을 저렴한 제조 기법, 예를 들어 회전 코팅에 의해 생성시킬 수 있다. 적합한 용매 또는 용매 혼합물은 알칸 및/또는 방향족 화합물, 특히 그의 불소화 또는 염소화된 유도체를 포함한다.
- <208> 본 발명의 중합체는 FET에서 전하 운반 물질로서 특히 유용하다. 상기와 같은 FET(이 경우 유기 반도체성 물질이 게이트 유전체와 드레인 및 소스 전극 사이에 필름으로서 배열된다)는 예를 들어 미국 특허 제 5,892,244 호, WO 00/79617, 미국 특허 제 5,998,804 호, 및 발명의 배경 및 종래 기술 장에 인용되고 하기에 나열된 참고 문헌에 일반적으로 공지되어 있다. 본 발명에 따른 화합물의 용해도 성질 및 따라서 큰 표면의 가공성을 사용하는 저렴한 제조 비용과 같은 이점으로 인해, 상기 FET의 바람직한 용도는 예를 들어 집적 회로, TFT-디스플레이 및 보안 용도이다.
- <209> 보안 용도에서, 전계 효과 트랜지스터 및 반도체성 물질을 사용하는 다른 장치, 예를 들어 트랜지스터 또는 다이오드를 은행권, 신용 카드 또는 ID 카드, 국가 ID 문헌, 면허증 또는 돈 가치가 있는 임의의 제품, 예를 들어 우표, 티켓, 증권, 수표 등과 같이 가치가 있는 문헌의 위조를 방지하고 보증하기 위한 ID 태그 또는 보안 마킹에 사용할 수 있다.
- <210> 한편으로, 본 발명에 따른 중합체를 유기 발광 장치 또는 다이오드(OLED), 예를 들어 디스플레이 용도에, 또는 예를 들어 액정 디스플레이의 역광으로서 사용할 수 있다. 통상적인 OLED를 다층 구조를 사용하여 실현시킨다. 방출 층을 일반적으로는 하나 이상의 전자 운반 및/또는 정공 운반 층 사이에 샌드위치시킨다. 전압을 가함으로써 전자와 정공이 전하 캐리어로서 상기 방출 층을 향해 이동하고 여기에서 이들의 재조합은 여기(excitation) 및 따라서 상기 방출 층 중에 함유된 루도포어(lumophor) 유닛들의 발광을 유도한다. 본 발명의 화합물, 물질 및 필름을 그들의 전기 및/또는 광학 성질에 상응하게 전하 운반 층 및/또는 방출 층 중 하나 이상에 사용할 수 있다. 더욱 또한, 상기 방출 층 내에서의 상기의 사용은 본 발명에 따른 중합체가 전기발광 성질 자체를 나타내거나 전기발광 그룹 또는 화합물을 포함하는 경우 특히 유리하다. OLED에 사용하기에 적합한 단량체, 올리고머 및 중합체성 화합물 또는 물질의 선택, 특성화뿐만 아니라 가공은 당해 분야의 숙련자에게 일반적으로 공지되어 있다, 예를 들어 문헌[Meerholz, Synthetic Materials, 111-112, 2000, 31-34, Alcalá, J. Appl. Phys., 88, 2000, 7124-7128] 및 상기 중에 인용된 문헌을 참조하시오.
- <211> 또 다른 용도에 따라, 본 발명에 따른 중합체, 특히 광발광 성질을 나타내는 중합체를 광원의 물질로서, 예를 들어 EP 0 889 350 A1 또는 문헌[C. Weder et al., Science, 279, 1998, 835-837]에 개시된 바와 같은 디스플레이 장치의 물질로서 사용할 수 있다.
- <212> 본 발명의 추가의 태양은 본 발명에 따른 중합체의 산화 및 환원된 형태 모두에 관한 것이다. 전자의 손실 또는 획득은 고도로 비편재화된 이온 형태를 형성시키며, 이는 높은 전도성을 갖는다. 이는 통상적인 도판트에 노출 시 일어날 수 있다. 적합한 도판트 및 도핑 방법은 당해 분야의 숙련자에게 공지되어 있으며, 예를 들어 EP 0 528 662, 미국 특허 제 5,198,153 호 또는 WO 96/21659로부터 공지되어 있다.
- <213> 상기 도핑 방법은 전형적으로는 적용된 도판트로부터 유도된 상응하는 상대이온과 함께, 반도체 물질을 산화환원 반응으로 산화 또는 환원제로 처리하여 상기 물질 중에 비편재화된 이온 중심을 형성시킴을 포함한다. 적합한 도핑 방법은 예를 들어 대기압 또는 감압 하에서의 도핑 증기에의 노출, 도판트를 함유하는 용액 중에서의 전기화학적 도핑, 도판트를 반도체 물질과 접촉시켜 열적으로 확산시킴, 및 도판트의 반도체 물질 내로의 이온 주입을 포함한다.
- <214> 전자가 캐리어로서 사용되는 경우, 적합한 도판트는 예를 들어 할로젠(예를 들어 I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr 및 IF), 루이스 산(예를 들어 PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BCl₃, SbCl₅, BBr₃ 및 SO₃), 양성자 산, 유기산, 또는 아미노산(예를 들어 HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, FSO₃H 및 ClSO₃H), 전이 금속 화합물(예를 들어 FeCl₃, FeOCl, Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₅, WCl₆, UF₆ 및 LnCl₃ (여기에서 Ln은 란타노이드이다), 음이온(예를 들어 Cl⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, HSO₄⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻,

AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻, 및 다양한 설펡산의 음이온, 예를 들어 아릴-SO₃⁻이다. 정공을 캐리어로서 사용하는 경우, 도판트의 예는 양이온(예를 들어 H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ 및 Cs⁺), 알칼리 금속(예를 들어 Li, Na, K, Rb 및 Cs), 알칼리 토 금속(예를 들어 Ca, Sr 및 Ba), O₂, XeOF₄, (NO₂⁺)(SbF₆⁻), (NO₂⁺)(SbCl₆⁻), (NO₂⁺)(BF₄⁻), AgClO₄, H₂IrCl₆, La(NO₃)₃·6H₂O, FSO₂OOSO₂F, Eu, 아세틸콜린, R₄N⁺, (R은 알킬 그룹이다), R₄P⁺(R은 알킬 그룹이다), R₆As⁺(R은 알킬 그룹이다), 및 R₆S⁺(R은 알킬 그룹이다)이다.

<215> 본 발명의 중합체의 전도성 형태를 여러 용도, 예를 들어 비 제한적으로 유기 발광 다이오드 용도에서 전하 주입 층 및 ITO 평탄화 층, 평면 디스플레이 및 터치 스크린용 필름, 정전기 방지 필름, 인쇄된 전도성 기관, 인쇄 회로 기관 및 콘덴서와 같은 전자 용도의 패턴 또는 트랙에서 유기"금속"으로서 사용할 수 있다.

<216> 또 다른 용도에 따라 본 발명에 따른 중합체, 특히 그의 수용성 유도체(예를 들어 극성 또는 이온성 측 그룹을 가짐) 또는 이온 도핑된 형태를 DNA 서열의 검출 및 식별용 화학 센서 또는 물질로서 사용할 수 있다. 상기와 같은 용도는 예를 들어 문헌[L. Chen, D.W. McBranch, H. Wang, R. Helgeson, F. Wudl and D.G. Whitten, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 1999, 96, 12287; D. Wang, X. Gong, P. S. Heeger, F. Rininsland, G.C. Bazan and A.J. Heeger, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2002, 99, 49; N. DiCesare, M.R. Pinot, K.S. Schanze and J.R. Lakowicz, Langmuir 2002, 18, 7785; D.T. McQuade, A.E. Pullen, T.M. Swager, Chem. Rev. 2000, 100, 2537]에 개시되어 있다.

<217> 상기 및 하기에서, 모든 온도는 섭씨로 나타내며, 모든 퍼센트는 달리 나타내지 않는 한 중량 기준이다. "실온"은 18 내지 20 °C를 의미한다.

실시예

<218> 하기의 실시예들은 본 발명을 제한 없이 예시하기 위한 것이다. ¹H- 및 ¹³C-NMR 스펙트럼을 내부 표준으로서 CDCl₃의 잔류 용매 공명을 사용하여 브루커(Bruker) AV-300(300 MHz) 상에 기록하며 ppm으로 제공한다. 질량 스펙트럼을 5973 MSD(EI)를 갖는 6890 시리즈 GC를 사용하여 에이질런트(Agilent) GCMS로부터 획득한다. 분자량 측정을 일련의 2 개의 폴리머 레보라토리즈 믹스드(Polymer Laboratories mixed) B 컬럼을 사용하여 에이질런트 1100 시리즈 HPLC 상에서 클로로벤젠 용액 중에서 수행하며, 상기 시스템은 좁은 중량 PL 폴리스타이렌 눈금 표준에 대해 측정된다.

<219> 실시예 1

<220> 무수 3-목 플라스크에 질소 하에서 마그네슘 충전제(354 mg, 14.6 밀리몰)를 가한다. 무수 THF(45 ml) 중의 2,5-다이브로모-3-헥실티오펜(4.41 g, 13.5 밀리몰) 용액을 제조하고 상기 용액 5 ml을 5 °C에서 상기 마그네슘에 가한다. 상기 반응을 2-브로모프로판(80 mg, 0.65 밀리몰)을 가하여 개시시킨다. 5 분 후에, 온도를 10 °C 미만에서 유지시키면서 2,5-다이브로모티오펜의 나머지 용액을 적가한다. 생성된 황색 용액을 실온으로 가온하고 상기 온도에서 4 시간 동안 교반한다. 분액을 취하고, 묽은 염산으로 가수분해시키고, GCMS에 의해 분석하여 모노그리나드 시약 98% 및 다이그리나드 시약 2%의 형성을 밝혀내었다. 출발 물질은 남아있지 않았다. 상기 용액을 캐놀라를 통해 새로운 반응 용기로 옮기고 가열 환류시킨다. 1,2-비스{다이페닐-포스피노프로판}다이클로로니켈(II)(72 mg, 1 몰%)을 고체로서 가하고 반응물을 4 시간 동안 환류시킨다. 상기 반응물을 실온으로 냉각시키고 메탄올에 침전시킨다. 생성 중합체를 여과하고, 추가의 메탄올(속슬렛) 및 헵탄(속슬렛)으로 세척한다. 생성 중합체를 클로로폼에 용해시키고 메탄올에 침전시켜 중합체 0.6 g을 제공한다.

<221> GPC(클로로벤젠): Mn = 10,000; Mw = 15,000.

<222> ¹H-NMR은 96%의 위치 규칙성을 제공한다.

<223> 실시예 2

<224> 반응을 0.5%의 비스{다이페닐포스피노프로판}다이클로로니켈(II)을 사용하여 상기와 같이 반복하여 중합체 0.86 g을 제공한다.

<225> GPC(클로로벤젠): Mn = 12,000; Mw = 22,000.

<226> $^1\text{H-NMR}$ 은 95%의 위치 규칙성을 제공한다.