(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 422 559**

(51) Int. CI.:

H01B 1/12 (2006.01)
C08G 61/12 (2006.01)
H01L 51/30 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2007 E 11179589 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2013 EP 2402955**

(54) Título: **Desfuncionalización química de alquilendioxiheterocíclicos poliméricos - los monómeros**

(30) Prioridad:

26.01.2006 US 762398 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.09.2013

(73) Titular/es:

UNIVERSITY OF FLORIDA RESEARCH FOUNDATION, INCORPORATED (100.0%)
223 Grinter Hall
Florida 32611, US

(72) Inventor/es:

REYNOLDS, JOHN ROBERT y
REEVES, BENJAMIN DENNIS

(74) Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Desfuncionalización química de alquilendioxiheterocíclicos poliméricos – los monómeros

Campo de la invención

La invención está dirigida a métodos para formar polialquilendioxiheterocíclicos y composiciones resultantes.

Antecedentes de la invención

Los polímeros conductores han generado gran interés debido a sus movilidades moderadas y su capacidad para cambiar las propiedades ópticas de manera reversible. Los productos comerciales de polímeros conductores son potencialmente rentables, se procesan más fácilmente, son más ligeros de peso y más flexibles, que los productos fabricados a partir de materiales alternativos en las tecnologías existentes. Una clase de polímeros conductores, los poliheterocíclicos, que incluyen politiofenos, polipirroles y polifuranos, son una clase bien conocida de polímeros conductores. Más específicamente, los polímeros conductores, poli(3,4-alquilendioxiheterocíclicos), han sido estudiados extensamente en dispositivos electrocrómicos, dispositivos fotovoltaicos, conductores transparentes, revestimientos antiestáticos, y como capa de transporte de huecos en diodos emisores de luz. El puente de 3,4-alquilendioxi en el heterociclo permite un poliheterociclo modificado donde el puente no causa un cambio conformacional indeseable en la cadena principal del polímero, y el efecto donador de electrones de los sustituyentes oxígeno aumenta el HOMO (orbital molecular ocupado más alto, por sus siglas en inglés) del polímero conjugado, reduciendo su banda prohibida.

Un inconveniente para el procesamiento de poli(3,4-alquilendioxiheterocíclicos) no sustituidos, por ejemplo poli(3,4-etilendioxitiofeno), o poli(3,4-alquilendioxiheterocíclicos) que tienen sustituyentes pequeños o altamente polares, resulta de su escasa solubilidad. Sin embargo, la escasa solubilidad es un rasgo deseable después del procesamiento del polímero conductor en muchas de las aplicaciones de los dispositivos fabricados que contienen estos polímeros conductores. Los métodos de procesamiento que hacen insoluble a una película soluble son útiles en arquitecturas de dispositivos multicapas, tales como diodos emisores de luz orgánicos y células fotovoltaicas. El procesamiento de poli(3,4-alquilendioxitiofenos) se ha basado principalmente en la deposición de una dispersión acuosa de la forma oxidada de alquilendioxitiofenos en presencia de electrolitos poliméricos, tales como poli(3,4-etilendioxitiofeno)-poli(sulfonato de estireno). Sin embargo, la naturaleza ácida del polielectrolito de poli(sulfonato de estireno) tiene efectos adversos sobre la calidad del dispositivo.

La solubilidad de los poli(3,4-alquilendioxitiofenos) puede ser mejorada por la presencia de sustituyentes que interactúan con un disolvente deseado. Por ejemplo, la sustitución de poli(3,4-etilendioxitiofeno) en el puente de etileno con cadenas laterales alquílicas largas solubiliza el polímero sin un aumento significativo de la banda prohibida en relación al polímero no sustituido. Un método reciente para procesar politiofenos es depositar un politiofeno soluble, debido a la presencia de un sustituyente apropiado, sobre un dispositivo sustrato, seguido de llevar al politiofeno a un estado insoluble mediante la retirada del sustituyente. Aunque este método es inherentemente deseable, las maneras en las que ha sido llevado a cabo tienen algunos inconvenientes. Siguen siendo deseables métodos rentables y eficaces para convertir un poli(3,4-alquilendioxiheterociclo) soluble en un poli(3,4- alquilendioxiheterociclo) insoluble para facilitar la fabricación de dispositivos que usan estos polímeros conductores.

Holdcroft et. al. (*Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 3705) describe la escisión de sustituyentes en copolímeros de dioxitiofenos para cambiar una película copolimérica alternante soluble a una película insoluble. Se usan grupos tetrahidropiranilo para proteger funcionalidades alcohol en una unidad repetitiva de tiofeno sustituido con 11-hidroxiundecilo que alterna con una unidad repetitiva de etilendioxitiofeno. Los grupos tetrahidropiranilo se escinden mediante el uso de un catalizador ácido tras calentamiento a 130 ºC o más. El lavado posterior de la película polimérica con cloroformo retira el polímero no tratado, dejando el polímero sustituido con alcohol desprotegido en su lugar. Una desventaja de este método para muchas aplicaciones es el uso de un copolímero en el que la unidad repetitiva de dioxitiofeno rica en electrones está diluida con una unidad repetitiva de tiofeno, ya que esto reduce la calidad de las propiedades electroópticas respecto a la de un homopolímero de poli(alquilendioxitiofeno). Otra desventaja de este método es el requisito de las altas temperaturas, que pueden conducir a un daño en el copolímero, disminuyendo el tiempo de vida de los dispositivos electrónicos fabricados a partir de este copolímero. Además, la adición de un ácido puede afectar al tiempo de vida y calidad del dispositivo electrónico.

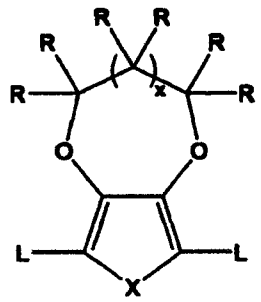
Shashidhar et. al. (*Synthetic Methods* **2004**, *144*, 101) describe la escisión de grupos laterales de un solo poli(3,4-etilendioxitiofeno) sustituido con éster perfluorado para aumentar la conductividad. El polímero se sintetiza preparando una disolución del monómero en un agente oxidante e imidazol y colando por centrifugación la disolución sobre un sustrato, seguido de un calentamiento de la película a 110 ºC. También se describe la polimerización en ausencia de imidazol, donde resulta una película insoluble y aislante tras la polimerización. La inmersión posterior de la película en una disolución de imidazol escinde los grupos laterales éster. Las desventajas de este método incluyen: el uso de un equivalente de ácido perfluorado, lo que eleva considerablemente el coste del polímero y del procesamiento para incluir controles medioambientales; el polímero resultante puede no ser regular o simétrico, lo que puede reducir la durabilidad de un polímero en relación a un polímero regular o simétrico; y la

polimerización se realiza sobre el sustrato dando el polímero oxidado directamente y restringe el uso de este método para muchas aplicaciones en las que se desea el polímero neutro en lugar del polímero conductor.

Por ello, sigue habiendo la necesidad de un método para convertir un poli(3,4-alquilendioxiheterociclo) soluble en un (3,4-alquilendioxiheterociclo) insoluble, donde se necesita un homopolímero regular no oxidado, insoluble, a un coste y temperatura razonables. Un método deseable también retiraría totalmente los dopantes, agentes oxidantes y cadenas oligoméricas cortas que pueden disminuir la calidad y acortar el tiempo de vida de un dispositivo electrónico fabricado con el (3,4-alquilendioxiheterociclo).

Se puede usar un monómero desfuncionalizable para preparar poli(alquilendioxiheterociclos) y copolímeros. Pueden ser polimerizados mediante cualquier técnica de polimerización disponible, que incluye cualquier método catalítico, electrolítico, termolítico, u otro método inducido químicamente.

Según la presente invención, un monómero desfuncionalizable comprende:



donde x es 0 a 3; X es S, O o NR'''; L es H, I, Br, Cl, $OC(O)CF_3$ o $B(OR'''')_2$, donde R'''' es H, metilo, etilo, o los dos grupos R'''' están combinados como extremos terminales de una unidad etileno o propileno; y R es independientemente H, $-(CH_2)_m$-YC(O)R', $-(CH_2)_m$-C(O)YR', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$YC(O)R', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$C(O)YR', $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_w$YC(O)R']$_{3-z}$, o $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_w$C(O)YR']$_{3-z}$, donde al menos dos grupos R son $-(CH_2)_m$-YC(O)R', $-(CH_2)_m$-C(O)YR', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$YC(O)R', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$C(O)YR', $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_w$YC(O)R']$_{3-z}$, o $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_w$C(O)YR']$_{3-z}$; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, S o NR''; R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, R'' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 6 carbonos, y R''' es H, un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo, $CH_2C(O)OR''''$, o $CH_2OC(O)R''''$, donde R'''' es H, un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo o alquilarilo.

Breve descripción de las figuras

En los dibujos se muestran realizaciones que se refieren al uso de los monómeros de la invención.

La Fig. 1 muestra la síntesis de ProDOTs sustituidos con éster por sustitución de ProDOT$(CH_2Br)_2$ con ácidos carboxílicos y ProDOT$(CH_2OH)_2$ por saponificación de ProDOT$(CH_2OC(O)Et)_2$.

La Fig. 2 muestra la síntesis de ProDOT$(CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11})_2$ por una eterificación de Williamson seguido de acilación.

La Fig. 3 muestra la síntesis de ProDOT$(CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2)_2$ por una eterificación de Williamson seguido de acilación.

La Fig. 4 muestra la síntesis de PProDOTs sustituidos con éster por polimerización oxidativa.

La Fig. 5 es el espectro de ^{1}H NMR de ProDOT$(CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11})_2$ y PProDOT$(CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11})_2$.

La Fig. 6 es el espectro de absorbancia UV-vis y emisión de fluorescencia de PProDOT$(CH_2OC(O)C_6H_{13})_2$.

La Fig. 7 es la espectroscopía UV-vis del paso de ProDOT$(CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2)_2$ a PProDOT$(CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2)_2$ y su caracterización por espectroscopía UV-vis.

La Fig. 8 es el espectro IR de (ésteres de ProDOT y PProDOT) y (alcoholes de ProDOT y PProDOT).

La Fig. 9 muestra la caracterización por voltametría cíclica y luminancia por colorimetría de una película de PProDOT$(CH_2OH)_2$ en $TBAPF_6$/PC 0,1 M.

La Fig. 10 muestra la caracterización de PProDOT$(CH_2OC(O)C_6H_{13})_2$ y PProDOT$(CH_2OH)_2$ espectroelectroquímicamente a diversos potenciales frente a FC/Fc^+.

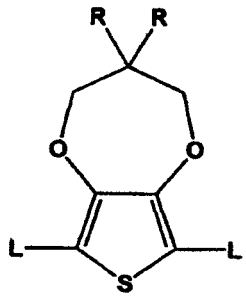
La Fig. 11 muestra la caracterización de un dispositivo de ITO/PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2)_2$/MEH-PPV/Ca/Al por luminancia, densidad de corriente y tanto por ciento de eficiencia cuántica frente al voltaje.

La Fig. 12 muestra la síntesis de ProDOT($CH_2CO_2C_{12}H_{25})_2$.

La Fig. 13 muestra la caracterización de PProDOT($CH_2CO_2C_{12}H_{25})_2$ (arriba) y PProDOT($CH_2CO_2H)_2$ (abajo) espectroelectroquímicamente a diversos potenciales frente a FC/Fc^+.

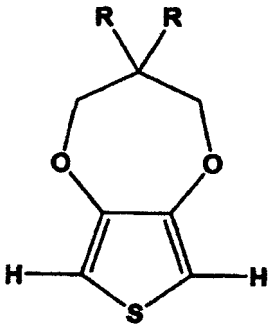
Descripción detallada de la invención

En una realización preferida, un monómero desfuncionalizable comprende:



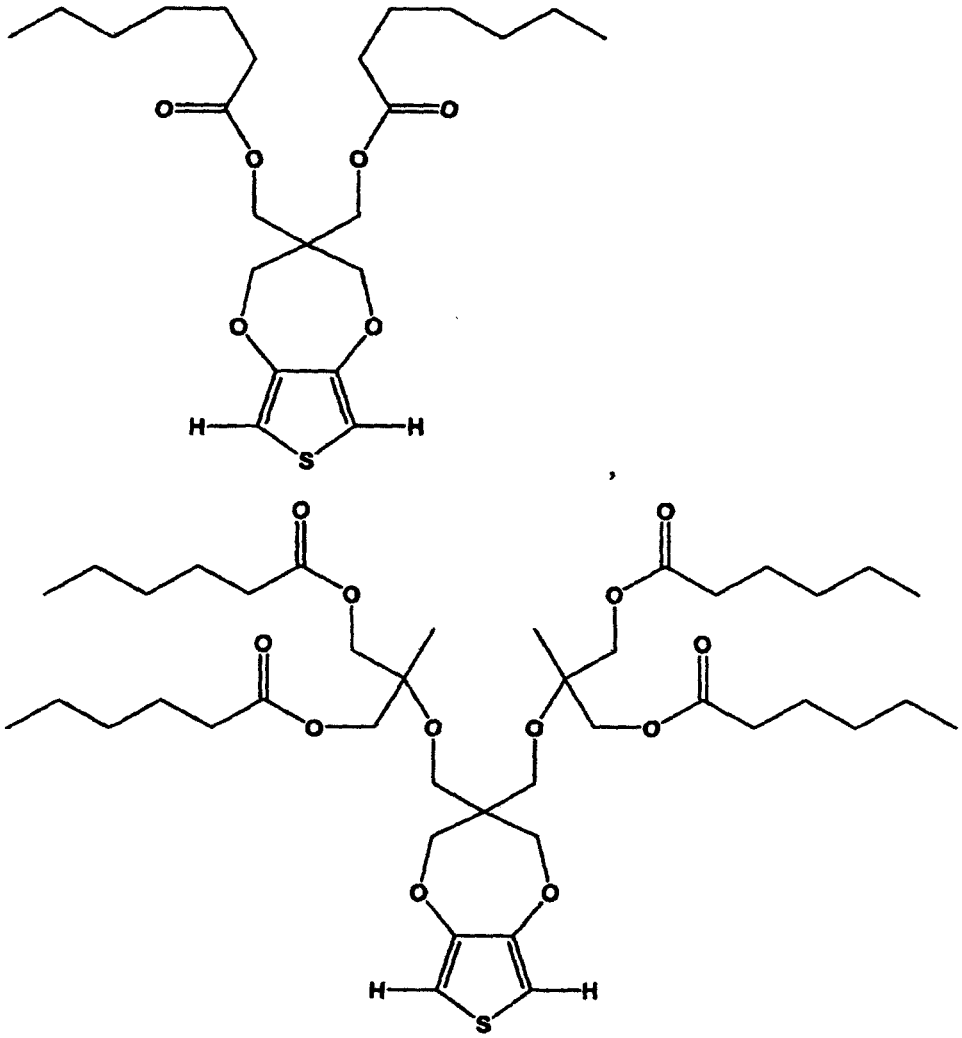
en donde L es H, I, Br, Cl, $OC(O)CF_3$ o $B(OR'''')_2$, donde R'''' es H, metilo, etilo, o los dos grupos R'''' están combinados como extremos terminales de una unidad etileno o propileno; R es $-(CH_2)_m$-YC(O)R', $-(CH_2)_m$-C(O)YR', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$YC(O)R', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$C(O)YR', $-(CH_2)_m-OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$, o $-(CH_2)_m-OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, S o NR''; R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, y R'' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 6 carbonos.

En una realización preferida, un monómero desfuncionalizable comprende:



en donde R es $-(CH_2)_m$-YC(O)R', $-(CH_2)_m$-C(O)YR', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$YC(O)R', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$C(O)YR', $-(CH_2)_m-OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$, o $-(CH_2)_m-OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, S o NR''; R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, y R'' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 6 carbonos.

En una realización preferida, un monómero desfuncionalizable comprende:

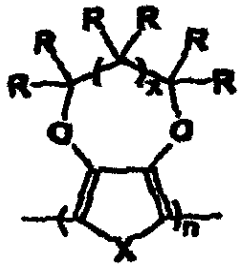


Los monómeros de la invención se pueden usar en un método para formar películas de poli(alquilendioxiheterociclo) insolubles como se describe en la patente europea EP 1979916. Los métodos implican la preparación de un polímero que contiene unidades repetitivas de alquilendioxiheterociclo funcionalizadas con derivados de ácidos policarboxílicos de solubilidad suficiente en disolventes orgánicos comunes de tal modo que la disolución del polímero puede ser colada por pulverización, centrifugación o caída desde la disolución para formar una película fina de 25 a 5.000 nm de grosor. La película polimérica de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivados de ácidos policarboxílicos se hace insoluble por inmersión en una disolución de un reaccionante complementario en un segundo disolvente que no es un disolvente para la película polimérica, y, opcionalmente, calentando a temperaturas por debajo del punto de ebullición del disolvente hasta que resulta una película que es insoluble en el primer disolvente y en virtualmente todos los disolventes tras la reacción del derivado de ácido carboxílico para dar unidades repetitivas de (alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con polihidroxi, politiol, poliamino o poliácido carboxílico en el polímero. El segundo disolvente puede ser el reaccionante complementario. La película de (alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con polihidroxi, politiol, poliamino o poliácido carboxílico final es después, opcionalmente, enfriada, lavada con el disolvente de la disolución del reaccionante complementario u otro disolvente, y secada a vacío a temperaturas por debajo de 100 ºC. En general, se prefiere llevar a cabo este método a temperaturas de 100 ºC o inferiores y presiones de 98,07 kPa (1 atmósfera) o inferiores, no obstante, un experto habitual en la técnica puede identificar condiciones de proceso que puedan ser de mayores temperaturas y presiones donde las unidades repetitivas, disolventes, sustratos y otros componentes puedan tolerar temperaturas y presiones más altas y otras condiciones de formación de las películas que animaran al uso de estas condiciones. Este método permite el aislamiento de una película en la forma neutra del polímero de (alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con polihidroxi, politiol, poliamino o poliácido carboxílico.

Un polímero que contiene unidades repetitivas de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico se puede formar a partir de un copolímero de dos o más monómeros de alquilendioxiheterociclo funcionalizado con ácido policarboxílico según la invención y copolímeros con otros monómeros heterocíclicos copolimerizables. Entre los monómeros heterocíclicos que se pueden usar para preparar estos copolímeros están el

tiofeno, bitiofeno, tertiofeno, 3-metiltiofeno, 3-alquiltiofeno (alquilo = C2 a C20), 3-metoxitiofeno, 3-alcoxitiofeno (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxitiofeno, 3,4-propilendioxitiofeno, 3,4-butilendioxitiofeno, pirrol, bipirrol, 3-metilpirrol, 3-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), 3-metoxipirrol, 3-alcoxipirrol (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxipirrol, 3,4-propilendioxipirrol, 3,4-butilendioxipirrol, N-metilpirrol, N-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-etilendioxipirrol, N-alquil-3,4-etilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-propilendioxipirrol, N-alquil-3,4-propilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), carbazol, N-metilcarbazol, y N-alquilcarbazol (alquilo = C2 a C20). Un experto habitual puede reconocer cuál de los monómeros de este grupo puede ser polimerizado con cualquier individuo o combinación de los monómeros de alquilendioxiheterociclo funcionalizados con derivados de ácidos policarboxílicos de la invención. Un experto habitual puede identificar otros monómeros heterocíclicos conocidos que pueden ser copolimerizados con los monómeros de alquilendioxiheterociclo funcionalizados con derivados de ácidos policarboxílicos inventivos.

Los monómeros de la invención se pueden usar para formar homopolímeros de poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizados con derivados de ácidos policarboxílicos de la estructura general:

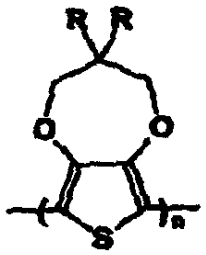


(I)

en donde n es 10 a 1.000; x es 0 a 3; X es S, O o NR'''; y R es independientemente H, $-(CH_2)_m$-YC(O)R', $-(CH_2)_m$-C(O)YR', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$YC(O)R', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$C(O)YR', $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$, o $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$, donde al menos dos grupos R son $-(CH_2)_m$-YC(O)R', $-(CH_2)_m$-C(O)YR', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$YC(O)R', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$C(O)YR', $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$, o $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, S o NR'', R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, R'' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 6 carbonos, y R''' es H, un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo, $CH_2C(O)OR''''$, o $CH_2O(C)R''''$, donde R'''' es H, un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo o alquilarilo. La solubilidad en disolventes orgánicos deseada se consigue cuando al menos dos sustituyentes, R, no son hidrógenos pero los sustituyentes contienen un derivado de ácido carboxílico. Estos nuevos polímeros se preparan a partir de los correspondientes nuevos monómeros, donde los enlaces entre unidades repetitivas de los polímeros son reemplazados por enlaces a átomos de hidrógeno en los monómeros. Los ejemplos específicos más adelante dan rutas de síntesis para estos monómeros y polímeros.

Después de formar una película del poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico, el polímero puede ser convertido en un poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con polihidroxi, poliamino o ácido policarboxílico de la estructura complementaria dada por la fórmula (I) anteriormente, en donde n es 10 a 1.000; x es 0 a 3; X es S, O o NR'''; y R es independientemente H, $-(CH_2)_m$-Z, $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$Z, o $-(CH_2)_m$-$OCH_z[(CH_2)_wZ]_{3-z}$, donde al menos dos grupos R son $-(CH_2)_m$-Z, $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$Z, o $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_wZ]_{3-y-z}$; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8, y Z es OH, NHR', SH o C(O)OH; y R''' es H, un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo, $CH_2C(O)OH$ R'''' o CH_2OH. La conversión se puede llevar a cabo con un ácido o base, dependiendo de la funcionalidad a ser escindida. El disolvente para el ácido o base puede ser agua, metanol, etanol, otros disolventes orgánicos o mezclas de los mismos, de tal modo que la película de poli(alquilendioxitiofeno) funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico de partida y la película de poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con polihidroxi, politiol, poliamino o ácido policarboxílico final es insoluble. Cuando el poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico es sustituido con un grupo R de $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$C(O)YR', $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_wYC(O)R']_{3-z}$ o $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_wC(O)YR']_{3-z}$, Y es O, y R' tiene la estructura de alquilo ramificado $C(CH_3)_2R''''$, donde R'''' es una cadena de alquilo lineal con 1 a 9 carbonos, el éster es susceptible de escisión tras termólisis con la formación del ácido carboxílico y un alqueno.

Un monómero preferido de la invención se puede usar para formar un poli(propilendioxitiofeno) funcionalizado con multiéster de la estructura:



en donde n es 10 a 1.000; R es independientemente $-(CH_2)_m-OC(O)R'$, $-(CH_2)_m-C(O)OR'$, $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vOC(O)R'$ o $-(CH_2)_m-OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_wOC(O)R']_{3-z}$; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; y R' es un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada de 1 a 12 carbonos. La saponificación de estos poli(propilendioxitiofenos) funcionalizados con multiéster da poli(propilendioxitiofenos) funcionalizado con polihidroxi o poli(propilendioxitiofenos) funcionalizados con ácidos policarboxílicos de la estructura complementaria dada por la fórmula anterior en donde n es 10 a 100; R es independientemente $-(CH_2)_m-OH$, $-(CH_2)_m-C(O)OH$, $-(CH_2)_m-O-(CH_2)_vOH$ o $-(CH_2)_m-OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_wOH]_{3-z}$; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8. Las variaciones de los valores de m, v y w, cambiar el tamaño de la porción alquílica del grupo éster, R', y variar el número de grupos éster, 3-y-z por sustituyente, permite la variación en solubilidad y otras propiedades de los polímeros. Se cree que la simetría del poli(propilendioxitiofeno) funcionalizado con polihidroxi o poli(propilendioxitiofeno) funcionalizado con ácido policarboxílico regiorregulares contribuye a las propiedades deseadas de la película insoluble.

Un poli(alquilendioxiheterociclo) funcionalizado con derivado de ácido policarboxílico puede ser un copolímero de dos o más monómeros que dan las unidades repetitivas de (alquilendioxiheterociclo) funcionalizado descritas anteriormente. También puede ser un copolímero de uno o más monómeros de la invención que dan las unidades repetitivas de (alquilendioxiheterociclo) funcionalizado descritas anteriormente y uno o más monómeros heterocíclicos. Entre los monómeros que se pueden usar para preparar estos copolímeros están el tiofeno, bitiofeno, tertiofeno, 3-metiltiofeno, 3-alquiltiofeno (alquilo = C2 a C20), 3-metoxitiofeno, 3-alcoxitiofeno (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxitiofeno, 3,4-propilendioxitiofeno, 3,4-butilendioxitiofeno, pirrol, bipirrol, 3-metilpirrol, 3-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), 3-metoxipirrol, 3-alcoxipirrol (alcoxi = C2 a C20), 3,4-etilendioxipirrol, 3,4-propilendioxipirrol, 3,4-butilendioxipirrol, N-metilpirrol, N-alquilpirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-etilendioxipirrol, N-alquil-3,4-etilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), N-metil-3,4-propilendioxipirrol, N-alquil-3,4-propilendioxipirrol (alquilo = C2 a C20), carbazol, N-metilcarbazol, y N-alquilcarbazol (alquilo = C2 a C20). Un experto habitual en la técnica puede identificar fácilmente otros monómeros que se pueden copolimerizar en la práctica de esta invención con al menos uno de los (alquilendioxiheterociclos) funcionalizados con derivados de ácidos policarboxílicos descritos anteriormente. La proporción de los monómeros de (alquilendioxiheterociclos) funcionalizados con derivados de ácidos policarboxílicos en estos copolímeros puede variar de más que 99 por ciento a aproximadamente 20 o incluso 10 por ciento, dependiendo de la longitud y la polaridad, ramificación, y otros rasgos de la cadena lateral del derivado de ácido policarboxílico solubilizante.

Se espera que la invención tenga aplicación para usos como: capas de transporte de huecos en diodos emisores de luz orgánicos; electrocromo activo en ventanas, espejos y pantallas electrocrómicas; transistores de efecto campo, supercondensadores, pilas, células fotovoltaicas y otros componentes electrónicos; papel electrónico; conductores antiestáticos; y conductores transparentes.

Los siguientes ejemplos ilustran los monómeros de la invención y su uso para formar los polímeros descritos anteriormente.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se sintetizaron 3,4-propilendioxitiofenos (ProDOTs) derivatizados con éster por sustitución de 3,3-Bis(bromometil)-3,4-dihidro-2*H*-tieno[3,4-*b*][1,4]dioxepina ($ProDOT(CH_2Br)_2$) con ácidos carboxílicos usando K_2CO_3 como se muestra en la Fig. 1. Esta reacción produce ésteres que pueden ser hidrolizados para dar 3,3-Bis(hidroximetil-3,4-dihidro-2*H*-tieno[3,4-*b*][1,4]dioxepina ($ProDOT(CH_2OH)_2$) en buen rendimiento. El ($ProDOT(CH_2OH)_2$) puede ser un bloque de construcción versátil hacia nuevas estructuras de ProDOTs, y puede mejorar los rendimientos globales de compuestos sintetizados por la eterificación de Williamson de $ProDOT(CH_2Br)_2$.

Ejemplo 2

Un segundo método usado para sintetizar ProDOTs sustituidos con éster empieza con la síntesis de alcoholes a partir de $ProDOT(CH_2Br)_2$, seguido de acilación. Se sintetizó $ProDOT(CH_2OC_3H_6OH)$, 3,3-Bis(3-hidroxipropoximetil)-3,4-dihidro-2*H*-tieno[3,4-*b*][1,4]dioxepina, preparando primero una disolución alcoxídica de 1,3-propanodiol de 10 equivalentes añadiendo 0,25 equivalentes de sodio al diol. Después, se añadió una disolución de $ProDOT(CH_2Br)_2$

1,5 M en DMF (dimetilformamida), como se ilustra en la Fig. 2. Esta mínima cantidad de DMF se requiere para que funcione la reacción, ya que los intentos previos sin ella fallaron. El exceso de 10 equivalentes de alcóxido de 1,3-propanodiol aseguró la formación del diol sobre la formación del anillo de ocho miembros. La adición de 0,25 equivalentes de sodio con respecto al diol conduce probablemente a una alta concentración de monoalcóxido y poca formación del dialcóxido. La reacción estuvo completa en 48 horas, como determina la TLC (cromatografía en capa fina, por sus siglas en inglés), y el diol se purificó por cromatografía en columna. Se añadió cloruro de acilo de ácido hexanoico (4 equivalentes) a una disolución de ProDOT($CH_2OC_3H_6OH$) en cloruro de metileno y trietilamina. Después de 1 hora, la reacción estuvo completa, y después de un tratamiento de aislamiento final, el aceite amarillo se purificó por cromatografía en columna para dar ProDOT($CH_2OC_3H_6OC(O)C_6H_{13})_2$, 3,3-Bis(3-heptanoiloxipropoximetil)-3,4-dihidro-2*H*-tieno[3,4-*b*][1,4]dioxepina, como un aceite transparente.

Ejemplo 3

Se sintetizó ProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2$) usando una metodología similar a la mostrada en la Fig. 3. El alcohol, 2-hidroximetil-2-metilpropano-1,3-diol, se disolvió en una cantidad mínima de DMF. Después se añadió sodio (0,25 eq.) y se calentó a 100 ºC durante 1 hora para disolver. Después se añadió una disolución 1,5 M de ProDOT($CH_2Br)_2$ en DMF y se calentó durante una noche. Después de 24 horas, el material de partida fue completamente convertido, lo que se vio por TLC. Se añadió agua al matraz de reacción y el producto se extrajo cinco veces, haciendo un seguimiento de la existencia del producto observando la absorbancia ultravioleta del extracto en placas de TLC. Después de cinco extracciones, la absorbancia UV del cloruro de metileno fue mínima. El ProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2$) se purificó para dar un aceite transparente y se sometió a 6 equivalentes de cloruro de acilo de ácido hexanoico, y después de 1 hora, la reacción estuvo completa.

Ejemplo 4

Se sintetizaron PProDOTs sustituidos con éster por polimerización oxidativa usando $FeCl_3$ como se muestra en la Fig. 4. La reacción se realizó añadiendo una disolución de $FeCl_3/NO_2Me$ a una disolución de monómero/$CHCl_3$, cambiando el color de transparente a verde y a negro durante la adición. La reacción se ejecutó a temperatura ambiente y durante sólo 1 hora para minimizar la hidrólisis de los ésteres en el entorno ácido. Se redujo el polímero con hidrazina, cambiando inmediatamente el color de negro a rojo fluorescente brillante. Las eficiencias cuánticas de fotoluminiscencia de tolueno del oligoéter y los polímeros de éster se enumeran en la Tabla 1. Después se añadió cloroformo, y la disolución roja se lavó con HCl 1 M para retirar el agente oxidante. Se retiró el disolvente y el sólido púrpura resultante se redisolvió en cloroformo y se precipitó en metanol. La filtración dio el polímero puro, que era soluble en disolventes comunes tales como tolueno y THF, así como acetato de etilo.

Tabla 1 Picos tomados de los espectros de absorbancia y fotoluminiscencia y eficiencias cuánticas de disoluciones de polímero en tolueno.

	$\lambda_{(absorbancia)}$	$\lambda_{(fl)}$	Φ_{fl}
PProDOT($CH_2OC(O)C_6H_{13})_2$	535	604.656	0,24
PProDOT($CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11})_2$	538	602.652	0,30
ProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2)_2$	531	595.645	0,32

Ejemplo 6

Los espectros de NMR de protones de ProDOT($CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11})_2$ y PProDOT($CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11})_2$ se muestran en la Fig. 5. De nuevo, la mayor diferencia entre el monómero y el polímero es la ausencia de la señal del protón del tienilo (a) y el ensanchamiento de los picos en el espectro del polímero. Los protones en el puente de ProDOT (b) están desprotegidos en el polímero en comparación con el monómero en 0,15 ppm, y la señal se solapa con los protones del metileno unido al oxígeno del éster (f). Los protones de los metilenos del alcoxi (c y d) a 3,50 ppm se solapan unos con otros tanto en el polímero como en el monómero, y existe un hombro en el espectro del polímero a 3,6 ppm, indicativo de un desplazamiento campo abajo de los protones del metileno que está junto al anillo de propileno (c). Los protones de metileno a 2,3, 1,9, 1,6, 1,3 y 0,9 ppm (g, e, h, i, j, respectivamente) dan patrones de desdoblamiento como los esperados en el espectro del monómero, que caen en la misma frecuencia para el polímero, pero no se resuelven. El desplazamiento campo arriba es más evidente para los protones más cercanos a la cadena principal del polímero. Un pico correspondiente al agua de cloroformo deuterado cae en 1,5 ppm, cercano al multiplete de los protones del metileno (e).

Ejemplo 7

Se estimaron los pesos moleculares de todos los polímeros sintetizados por GPC frente a patrones de poliestireno, y se enumeran en la Tabla 2. Los valores del grado medio numérico de polimerización (X_n) caen entre 13 y 30 anillos. Todas las polidispersidades fueron más bajas que 2 después de la purificación por precipitación, teniendo todos

valores de PDI similares.

Tabla 2 Estimación del peso molecular (g/mol) por GPC de PProDOTs sustituidos con oligoésteres.

	M_n	M_w	X_n	PDI
PProDOT($CH_2OC(O)C_5H_{11})_2$	9.000	13.300	20	1,5
PProDOT($CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11})_2$	12.300	19.300	24	1,6
ProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2)_2$	10.900	16.500	13	1,5

Ejemplo 8

Se realizó un análisis termogravimétrico de todos los polímeros haciendo un barrido desde 50 ºC hasta 800 ºC a 20 ºC/minuto. No se observó evidencia de degradación por debajo de 150 ºC en ninguno de los casos. Existe un comienzo de pérdida de peso entre 290 ºC y 320 ºC. Los sustituyentes éster no se escindieron térmicamente, sin que por el contrario el polímero se degradó continuamente. Los barridos DSC de 150 a 100 ºC a 10 ºC/min estuvieron exentos de transiciones para los PProDOTs sustituidos con oligoéter.

Ejemplo 9

Se realizó espectroscopía de absorbancia y de fluorescencia en disolución sobre polímeros en tolueno. Los PProDOTs sustituidos con éster muestran sólo un pico no resuelto en el espectro de absorbancia, y dos picos en el espectro de fotoluminiscencia, como se ve para el PProDOT($CH_2OC(O)C_6H_{13})_2$ en la Fig. 6. Los picos, así como las eficiencias cuánticas, se enumeran en la Tabla 3. La estructura fina en el espectro de fotoluminiscencia es debida a acoplamiento vibrónico, mientras que los picos de absorbancia son menos comprendidos. Las eficiencias cuánticas fueron más bajas (25-30%), en general, en comparación con los polímeros sintetizados por metátesis de Grignard (30-50%), debido posiblemente a diferentes solubilidades en tolueno o atenuación de la fluorescencia por impurezas de hierro. El PProDOT($CH_2OC(O)C_5H_{11})_2$ exhibió eficiencias cuánticas de 0,22-0,24. El PProDOT($CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11})_2$, más voluminoso, exhibió eficiencias cuánticas más altas, debido probablemente a menos agregación de la cadena del polímero. Las disoluciones de PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2)_2$ fueron rojas-naranjas, un desplazamiento al azul de 5-10 nm de la λ_{max} en comparación con los otros polímeros, que son rojos brillantes.

Tabla 3 Picos tomados de los espectros de absorbancia y de fotoluminiscencia y eficiencias cuánticas de disoluciones de polímero en tolueno.

	$\lambda_{(absorbancia)}$	$\lambda_{(fl)}$	Φ_{fl}
PProDOT($CH_2OC(O)C_6H_{13})_2$	535	604.656	0,24
PProDOT($CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11})_2$	538	602.652	0,30
ProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2)_2$	531	595.645	0,32

Ejemplo 10

Se colaron por pulverización PProDOTs sustituidos con éster sobre portaobjetos revestidos con ITO (óxido de indio y estaño) desde disoluciones en tolueno, se secaron a vacío, y después se sumergieron en una disolución de KOH 0,1 M en metanol y se calentaron a 60 ºC durante 1 hora para retirar los grupos éster. La disolución se vuelve rosa claro después de media hora de calentamiento en el caso de PProDOT($CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11})_2$ y PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2)_2$, indicando una ligera solubilidad del polímero hidrolizado, mientras que el PProDOT($CH_2OC(O)C_6H_{13})_2$ no decoloró la disolución. Las películas tratadas de todos los polímeros fueron insolubles en disolventes no polares, acetato de etilo y agua. En los casos de PProDOT($CH_2OC(O)C_6H_{13})_2$ y PProDOT($CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11})_2$, las películas poliméricas son azul-púrpura, que quedan del mismo color perceptible después de la metanólisis de los ésteres, con una banda prohibida de 1,8 eV. En contraste, las disoluciones de PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2)_2$ se cuelan por pulverización para formar películas de color borgoña que tienen una banda prohibida más alta que todos los demás polímeros, a 2,0 eV, con una λ_{max} de 541 nm (a). La Fig. 7 muestra los espectros electrónicos de la película de PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2)_2$ colada por pulverización y PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2)_2$. Después de la metanólisis, la película cambia de color a un azul-púrpura, con una banda prohibida ligeramente más baja de 1,95 eV, y exhibe dos picos a 595 y 556 nm, un desplazamiento al rojo considerable en comparación con el espectro del polímero sustituido con éster. Después la película se enfría, se lava con metanol y se seca a vacío a 50 ºC. El cambio de color sugiere que los ésteres disminuyen la longitud de conjugación efectiva del polímero debido al efecto estérico. Este es relajado tras la retirada del éster, dando como resultado una banda prohibida más pequeña (1,95 eV), un desplazamiento al rojo del espectro electrónico y un color perceptible diferente.

Ejemplo 11

Los polímeros sustituidos con alcohol insolubles fueron caracterizados por espectroscopía IR. La Fig. 8 compara los espectros IR de ProDOTs sustituidos con éster y con alcohol junto con los polímeros. Los ésteres exhiben una fuerte absorbancia a 1.740 cm^{-1}, que corresponde al estiramiento del carbonilo. Este pico desaparece tras la saponificación, mientras que aparece un estiramiento del OH a 3.350 cm^{-1}, indicando que los ésteres están totalmente convertidos en alcoholes en estado sólido. Se observan pocos cambios en los espectros IR entre el polímero y el monómero sustituidos con éster y con alcohol, con la excepción de la desaparición de un pico a 3.110 cm^{-1}, que corresponde al estiramiento C-H del anillo de tiofeno. Esto es una evidencia adicional de un peso molecular sustancial.

Ejemplo 12

Se saponificaron películas coladas por pulverización y las películas de PProDOT sustituido con alcohol resultantes se caracterizaron también. El PProDOT($CH_2OC(O)C_6H_{13})_2$, PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2)_2$ y PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2)_2$ pudieron ser cambiados de manera reversible entre el estado oxidado y neutro, mientras que los estados oxidados de PProDOT($CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11})_2$, PProDOT($CH_2OC_3H_6OH)_2$ y PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2)_2$ se disuelven en agua, carbonato de propileno y acetonitrilo, y por lo tanto no se estudiaron. La solubilidad de la forma oxidada de polímeros sustituidos con éster y con alcohol, unida a la insolubilidad en disolventes no polares, puede ser ventajosa para el procesamiento de capas de transporte de huecos en la fabricación de dispositivos electrónicos tales como diodos emisores de luz poliméricos y dispositivos fotovoltaicos.

Se formaron películas de PProDOT($CH_2OC(O)C_6H_{13})_2$ por electrodeposición electrostática a 1,2 V o bien por colado por pulverización a partir de una disolución en tolueno. Se encontró que el $E_{1/2}$ para ambos tipos de películas fue aproximadamente 0,0 V, cambiando el color de azul-púrpura a transmisivo. Después se trataron las películas por inmersión en KOH 0,1 M en metanol y se calentaron a 60 ºC durante 1 hora. Después de enfriar, lavar las películas en metanol y secar sobre una corriente de argón, se examinaron las películas por voltametría cíclica, como se ve en la Fig. 9, y el tanto por ciento de luminancia relativa está superpuesto sobre la respuesta de corriente para analizar la relación entre el cambio de color y la respuesta de corriente. Las películas cambian entre un estado neutro de color azul oscuro a un estado oxidado transmisivo con un cambio en luminancia relativa (Δ%Y) de 42%. El comienzo del cambio de color ocurre a un potencial inusualmente bajo de -0,6 V, mucho más bajo que el polímero de éster análogo u otros PProDOTs (véase la sección 5.3.1). Esto es una indicación del gran intervalo de entornos químicos y longitudes de conjugación efectivas influenciados por los sustituyentes de diol. El proceso redox es amplio, haciendo difícil la asignación de $E_{1/2}$.

Ejemplo 13

Se realizó espectroelectroquímica, como se ve en la Fig. 10, sobre una película colada por pulverización de PProDOT($CH_2OC(O)C_6H_{13})_2$ así como una película de PProDOT($CH_2OH)_2$ para estudiar cómo afecta el proceso de saponificación a las propiedades electrónicas del polímero resultante. Se observa poco cambio entre los dos polímeros. Los polímeros neutros tienen ambos bandas prohibidas de 1,8 eV, con λ_{max} de 567 nm y estructura fina similar. Tras la oxidación, el polímero sustituido con alcohol empieza a cambiar de color a potenciales 300 mV más bajos que el polímero sustituido con éster. Esto fue consistente con los estudios de luminancia y ciclovoltametría realizados y vistos en la Fig. 9, donde el comienzo de la respuesta de corriente y cambio de color ocurre a potenciales notablemente bajos.

Ejemplo 14

Se realizaron estudios de intercambio sobre películas de PProDOT sustituido con éster y con alcohol a la λ_{max} del polímero, y las mediciones se enumeran en la Tabla 4. Las relaciones de contraste de PProDOT($CH_2OC(O)C_6H_{13})_2$ y PProDOT($CH_2OH)_2$ fueron aproximadamente 60% y los tiempos de intercambio estuvieron por debajo de un segundo. La eficacia de coloración (CE) composicional del polímero de éster fue sustancialmente más alta que la del polímero de alcohol, lo que es consistente con otro trabajo que determinó que aumentar el tamaño de los grupos sustituyentes en los PProDOTs aumenta las eficacias de coloración composicionales en dos a tres veces.

El ProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2)_2$ también tiene una alta eficacia de coloración, si bien el tiempo de cambio es mucho más lento. La relación de contraste es más baja, visto típicamente cuando el π-π* es amplio. Todas las películas pudieron ser intercambiadas más de 20 veces sin pérdida sustancial de electroactividad y contraste entre estados.

Tabla 4 Propiedades electrocrómicas de PProDOTs sustituidos con éster y alcohol.

	% ΔT	t (s)	CE
PProDOT($CH_2OC(O)C_6H_{13})_2$	63	0,8	660

	% ΔT	t (s)	CE
PProDOT(CH_2OH)$_2$	57	0,9	396
PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2)_2$	48	3,6	703

Ejemplo 15

Los PProDOTs sustituidos con alcohol se estudiaron como capas de transporte de huecos en diodos emisores de luz con MEH-PPV como polímero emisor. Primero, los PProDOTs sustituidos con éster fueron colados por centrifugación sobre portaobjetos de vidrio revestidos con ITO, seguido de desfuncionalización con KOH en metanol, lavado con metanol y secado a vacío durante dos horas a 55 ºC. Después, el polímero emisor, MEH-PPV, fue colado por centrifugación por encima de la película insoluble de PProDOT sustituido con alcohol y se caracterizaron los dispositivos, como se muestra en la Fig. 11. Se consiguió una eficiencia cuántica externa de 0,05% para películas finas de PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2)_2$ a 6 V, donde el flujo de corriente es 180 mA/cm^2. Se encontró que la luminancia aumenta al aumentar el voltaje, y alcanzó un valor máximo de 650 cd/m^2 a 10 V. Estos resultados iniciales muestran que el PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2)_2$ puede ser un candidato potencial como capa de transporte de huecos en PLEDs. Los tres PProDOTs sustituidos con alcohol se ensayaron de esta manera y se compararon con PEDOT-PSS. Todos los dispositivos dieron valores similares, alcanzando la luminancia valores máximos de 30-40 cd/m^2 y eficiencias cuánticas externas de 0,3%. Esto proporciona una prueba de concepto de que estas películas se pueden usar como capas de transporte de huecos en diodos emisores de luz poliméricos, y se ha demostrado que funcionan tan bien como el PEDOT-PSS [poli(3,4-etilendioxitiofeno) (poli(sulfonato de estireno))] por comparación directa.

Ejemplo 16

Se llevó a cabo la síntesis de 3,3-Bis(2,2-metilen(dodecil-carboxilato))-3,4-dihidro-2*H*-tieno[3,4-*b*][1,4]-dioxepina, [ProDOT($CH_2CO_2C_{12}H_{25})_2$], en tres etapas a partir de 3,3-Bis(bromometil)-3,4-dihidro-2*H*-tieno[3,4-*b*][1,4]-dioxepina, (ProDOT($CH_2Br)_2$), como se ilustra en la Fig. 12.

En la primera etapa, se cargaron ProDOT($CH_2Br)_2$ (6 g, 17,5 mmol) y cianuro de sodio (2,6 g, 52,6 mmol) en un matraz de 3 cuellos de 250 ml equipado con un condensador en una atmósfera de argón. Después se transfirió al matraz mediante una cánula DMF (50 ml) y la mezcla se agitó a 115ºC durante 24 h. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió en agua (200 ml) y se extrajo tres veces con diclorometano (3x80 ml), la fase orgánica se lavó con agua tres veces (3x50 ml) y se secó sobre Mg_2SO_4. Se retiró el diclorometano por evaporación rotatoria, y el aceite amarillo resultante se vertió en una columna cromatográfica de sílice de fase normal empleando diclorometano/éter de petróleo (4:0,5) como eluyente. Después de la retirada del disolvente, el producto, 3,3-Bis(cianometil)-3,4-dihidro-2*H*-tieno[3,4-*b*][1,4]-dioxepina, ProDOT($CH_2CN)_2$, se redisolvió en etanol y se obtuvo como un sólido cristalino blanco después de una evaporación rotatoria de la mezcla eluyente en un rendimiento de 56 por ciento.

En la segunda etapa, se cargó ProDOT($CH_2CN)_2$ (50 mg, 0,183 mmol) en un matraz de 3 cuellos de 250 ml equipado con un condensador. Se vertió en el matraz una disolución de hidróxido de sodio (2 M en agua/etilenglicol (1:1)) y la mezcla se agitó a 107 ºC durante 12 horas. Después de enfriar hasta la temperatura ambiente, se usó una disolución de HCl (0,5 M en agua) para ajustar la mezcla a pH ~ 3-4. Después se extrajo la mezcla tres veces con éter (3x40 ml), la fase orgánica se lavó con agua tres veces (3x30 ml) y se secó sobre Mg_2SO_4. El éter se retiró por evaporación rotatoria y el aceite amarillo resultante se vertió en una columna cromatográfica de sílice de fase normal empleando acetato de etilo puro como eluyente. Después de la retirada del acetato de etilo, el producto, ProDOT($CH_2CO_2H)_2$, se aísla como sólido.

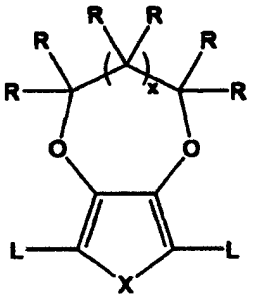
El ProDOT($CH_2CO_2C_{12}H_{25})_2$ se formó por la condensación de ProDOT($CH_2CO_2H)_2$ (0,500 g, 1,78 mmol) con 1-dodecanol (1,37 g, 7,35 mmol) usando 1-etil-3-(3'-dimetilaminopropil)carbodiimida (2,1 g) y dimetilaminopiridina (1,34 g) en diclorometano seco (50 ml) a temperatura ambiente durante 3 horas. El producto, ProDOT($CH_2CO_2C_{12}H_{25})_2$, se aisló por cromatografía en sílice de fase normal eluyendo con hexano/acetato de etilo (6:1) para recuperar ProDOT($CH_2CO_2C_{12}H_{25})_2$ en un rendimiento de 98 por ciento (1,1 g, 1,74 mmol).

Ejemplo 17

Se realizó espectroelectroquímica, como se ve en la Fig. 13, sobre ProDOT($CH_2CO_2C_{12}H_{25})_2$ y ProDOT($CH_2CO_2H)_2$ polimerizados electroquímicamente para dar películas de PProDOT($CH_2CO_2C_{12}H_{25})_2$ y PProDOT($CH_2CO_2H)_2$, respectivamente. Se observa poca diferencia entre los dos polímeros. Los polímeros neutros tienen ambos bandas prohibidas de 1,8 eV, con λ_{max} de aproximadamente 572 nm y estructura fina similar, con la excepción de que se observa un segundo máximo para el PProDOT($CH_2CO_2C_{12}H_{25})_2$ neutro a aproximadamente 620 nm, como un hombro débil en el espectro del PProDOT($CH_2CO_2H)_2$ neutro.

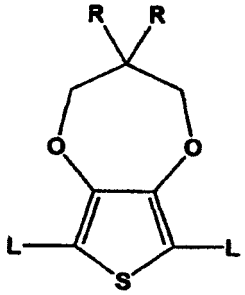
REIVINDICACIONES

1. Un monómero desfuncionalizable, que comprende:



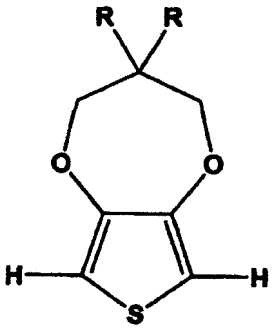
donde x es 0 a 3; X es S, O o NR'''; L es H, I, Br, Cl, $OC(O)CF_3$, o $B(OR'''')_2$, donde R'''' es H, metilo, etilo, o los dos grupos R'''' están combinados como extremos terminales de una unidad etileno o propileno; y R es independientemente H, $-(CH_2)_m$-YC(O)R', $-(CH_2)_m$-C(O)YR', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$YC(O)R', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$C(O)YR', $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_w$YC(O)R']$_{3-z}$, o $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_w$C(O)YR']$_{3-z}$, donde al menos dos grupos R son $-(CH_2)_m$-YC(O)R', $-(CH_2)_m$-C(O)YR', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$YC(O)R', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$C(O)YR', $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_w$YC(O)R']$_{3-z}$, o $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_w$C(O)YR']$_{3-z}$; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, S o NR''; R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, R'' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 6 carbonos, y R''' es H, un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo, alquilarilo, $CH_2C(O)OR''''$ o $CH_2OC(O)R''''$, donde R'''' es H, un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos, arilo, bencilo o alquilarilo.

2. El monómero desfuncionalizable de la reivindicación 1, en donde el monómero comprende:



en donde L es H, I, Br, Cl, $OC(O)CF_3$, o $B(OR'''')_2$, donde R'''' es H, metilo, etilo, o los dos grupos R'''' están combinados como extremos terminales de una unidad etileno o propileno; R es $-(CH_2)_m$-YC(O)R', $-(CH_2)_m$-C(O)YR', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$YC(O)R', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$C(O)YR', $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_w$YC(O)R']$_{3-z}$, o $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_w$C(O)YR']$_{3-z}$; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, S o NR''; R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos y R'' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 6 carbonos.

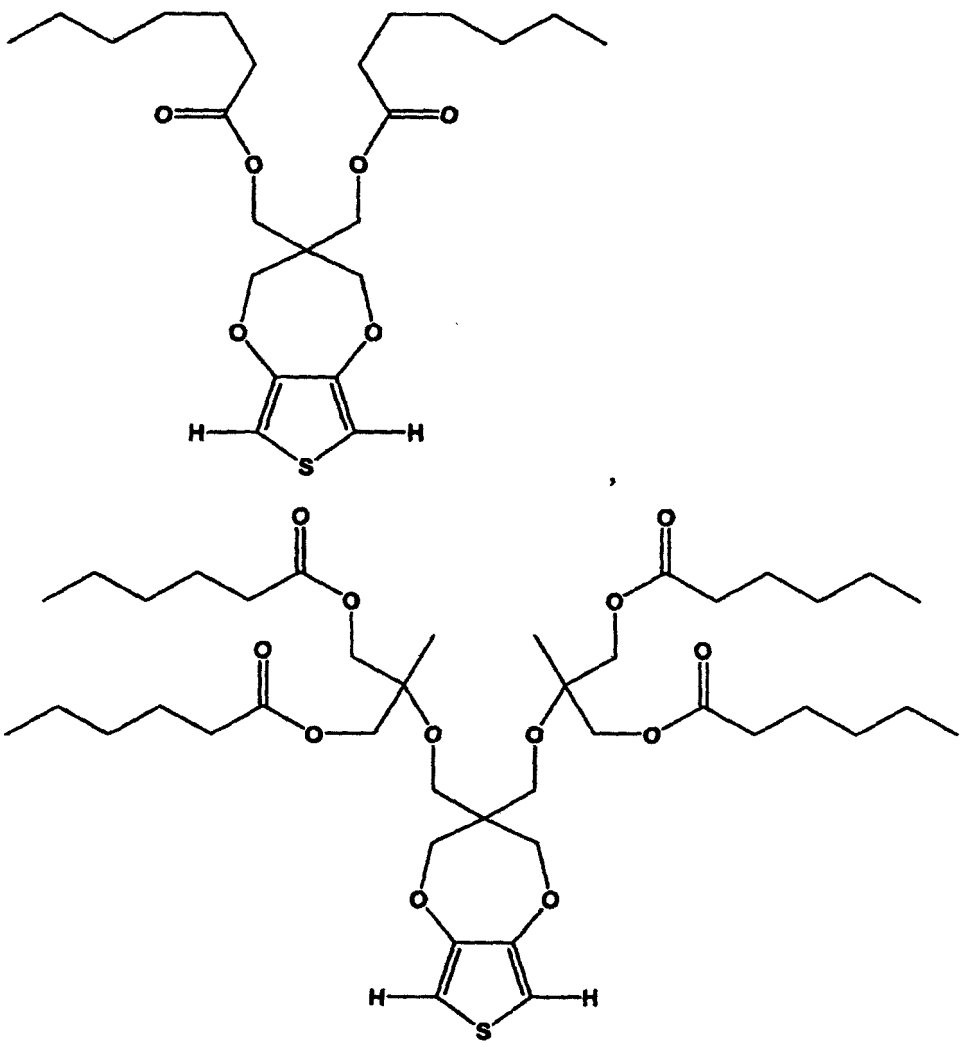
3. El monómero desfuncionalizable de la reivindicación 1, en donde el monómero comprende:

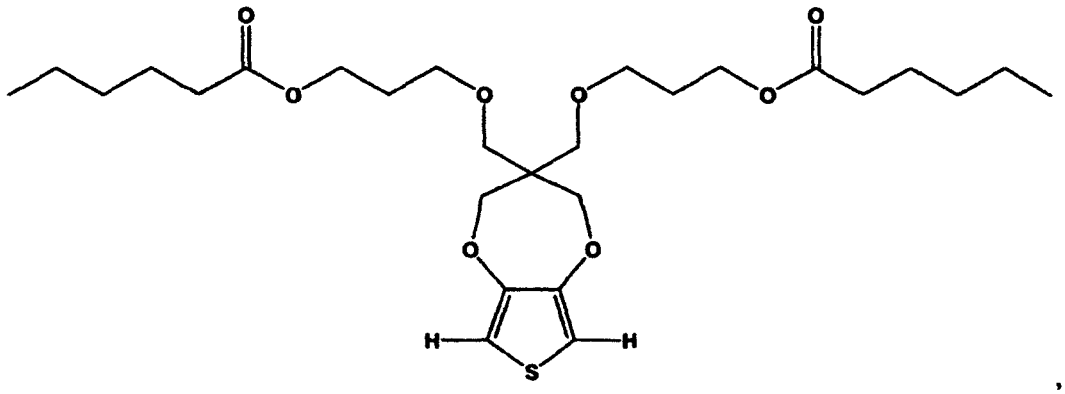


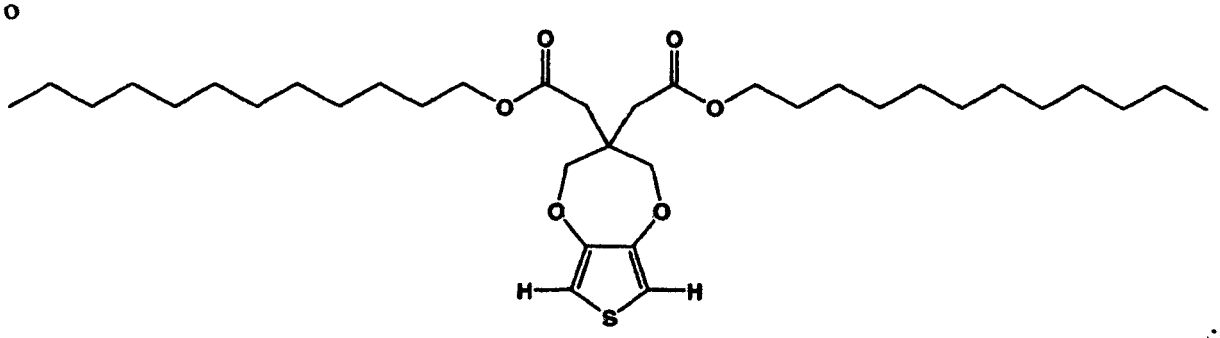
en donde R es $-(CH_2)_m$-YC(O)R', $-(CH_2)_m$-C(O)YR', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$YC(O)R', $-(CH_2)_m$-O-$(CH_2)_v$C(O)YR', $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_w$YC(O)R']$_{3-z}$, o $-(CH_2)_m$-$OCH_z(CH_3)_y[(CH_2)_w$C(O)YR']$_{3-z}$; m es 1 a 8; y es 0 a 2; z es 0 a 2; y+z es 0 a 2; w es 1 a 8; v es 2 a 8; Y es O, S o NR''; R' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico sustituido de 1 a 12 carbonos y R'' es un grupo alquilo de cadena lineal, cadena ramificada, cíclico o cíclico

sustituido de 1 a 6 carbonos.

4. El monómero desfuncionalizable de la reivindicación 1, en donde el monómero es:







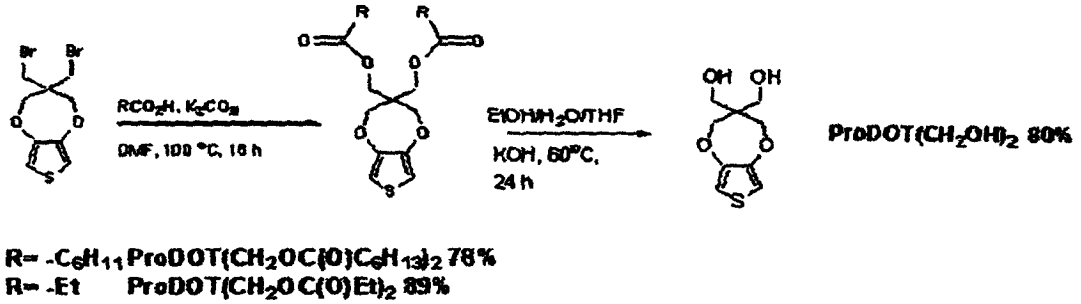

Br Br
RCO2H, K2CO3
DMF, 100 °C, 16 h
R R
EtOH/H2O/THF
KOH, 60°C,
24 h
OH OH
ProDOT(CH2OH)2 80%
R= -C6H11 ProDOT(CH2OC(O)C6H13)2 78%
R= -Et ProDOT(CH2OC(O)Et)2 89%

Fig. 1

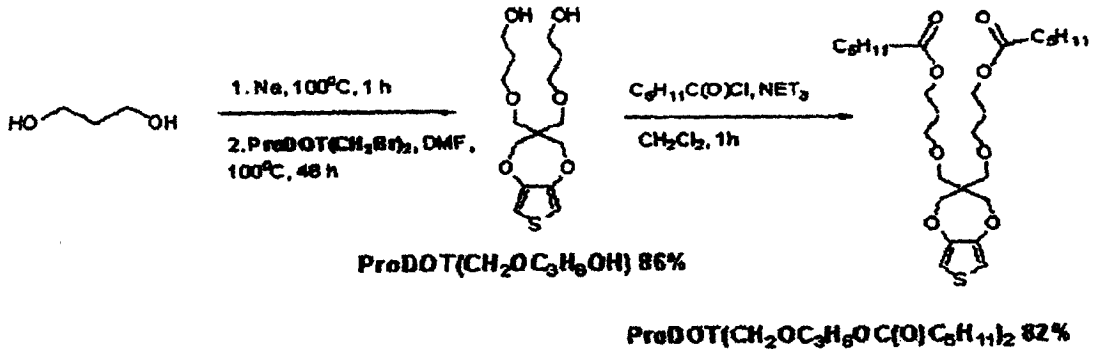

HO OH
1. Na, 100°C, 1 h
2. ProDOT(CH2Br)2, DMF,
100°C, 48 h
OH OH
C5H11C(O)Cl, NET3
CH2Cl2, 1h
C5H11
C5H11
ProDOT(CH2OC3H6OH) 86%
ProDOT(CH2OC3H6OC(O)C5H11)2 82%

Fig. 2

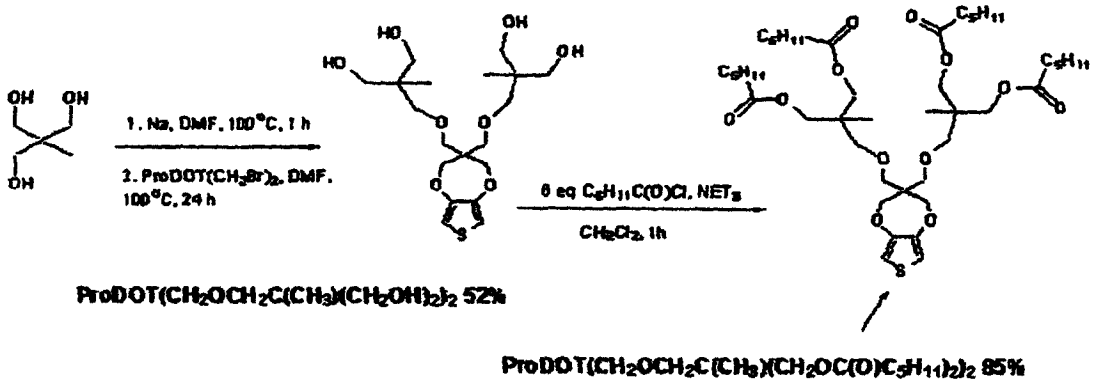

1. Na, DMF, 100°C, 1 h
2. ProDOT(CH2Br)2, DMF, 100°C, 24 h
6 eq C5H11C(O)Cl, NET3
CH2Cl2, 1h
ProDOT(CH2OCH2C(CH3)(CH2OH)2)2 52%
ProDOT(CH2OCH2C(CH3)(CH2OC(O)C5H11)2)2 85%

Fig. 3

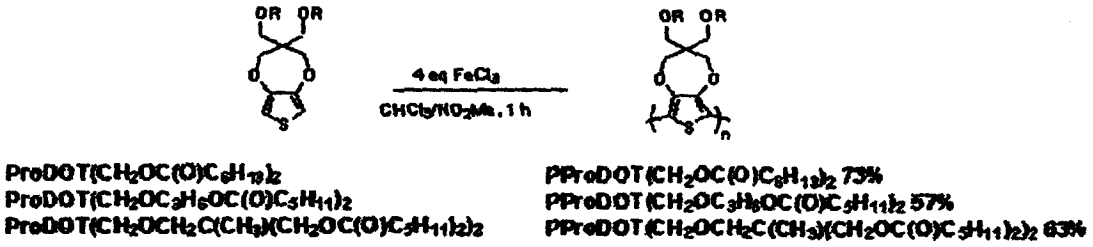
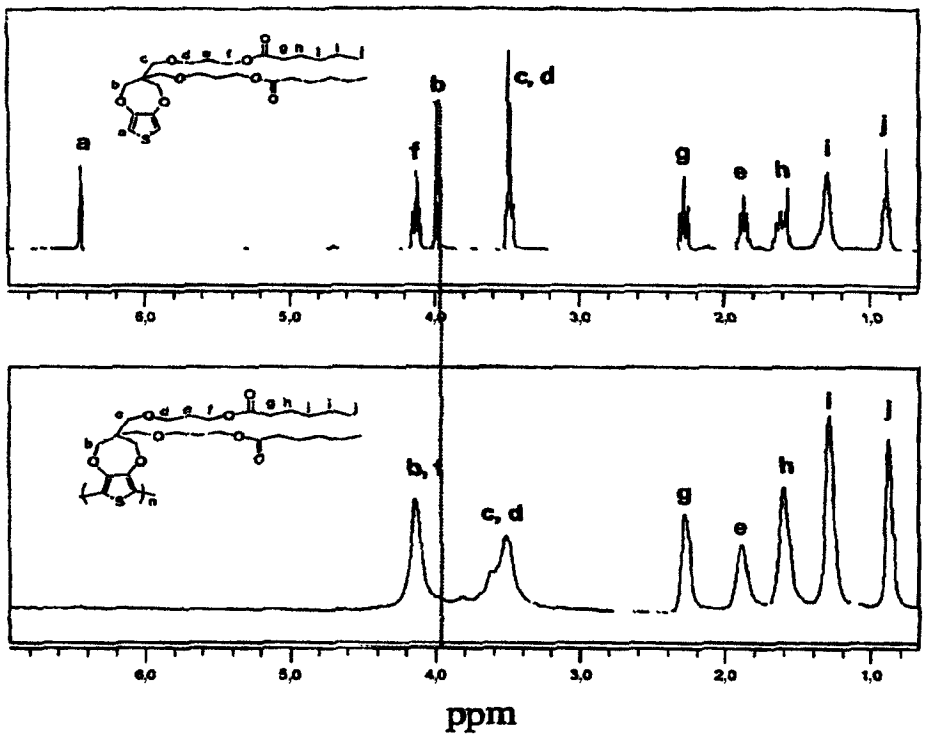
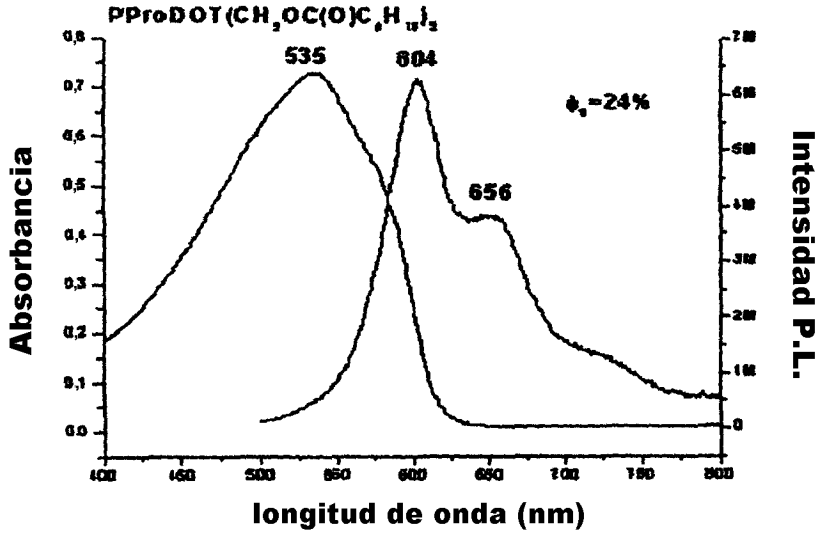

4 eq FeCl3
CHCl3/NO2Me, 1 h
ProDOT(CH2OC(O)C6H13)2
ProDOT(CH2OC3H6OC(O)C5H11)2
ProDOT(CH2OCH2C(CH3)(CH2OC(O)C5H11)2)2
PProDOT(CH2OC(O)C6H13)2 75%
PProDOT(CH2OC3H6OC(O)C5H11)2 57%
PProDOT(CH2OCH2C(CH3)(CH2OC(O)C5H11)2)2 63%

Fig. 4



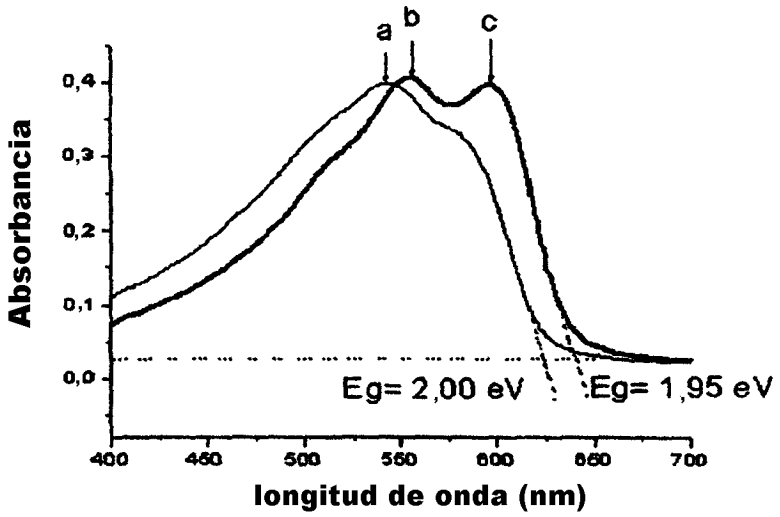
^{1}H NMR (300 MHz, $CDCl_3$) de ProDOT($CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11}$)$_2$ (arriba) y PProDOT($CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11}$)$_2$ (abajo).

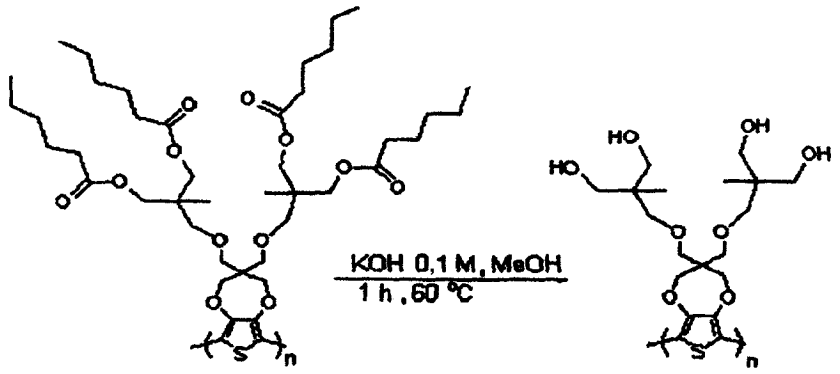
Fig. 5



Espectro de absorbancia UV-vis (izquierda) superpuesto sobre el espectro de emisión de fluorescencia (derecha) de una disolución en tolueno de PProDOT($CH_2OC(O)C_6H_{13})_2$.

Fig. 6

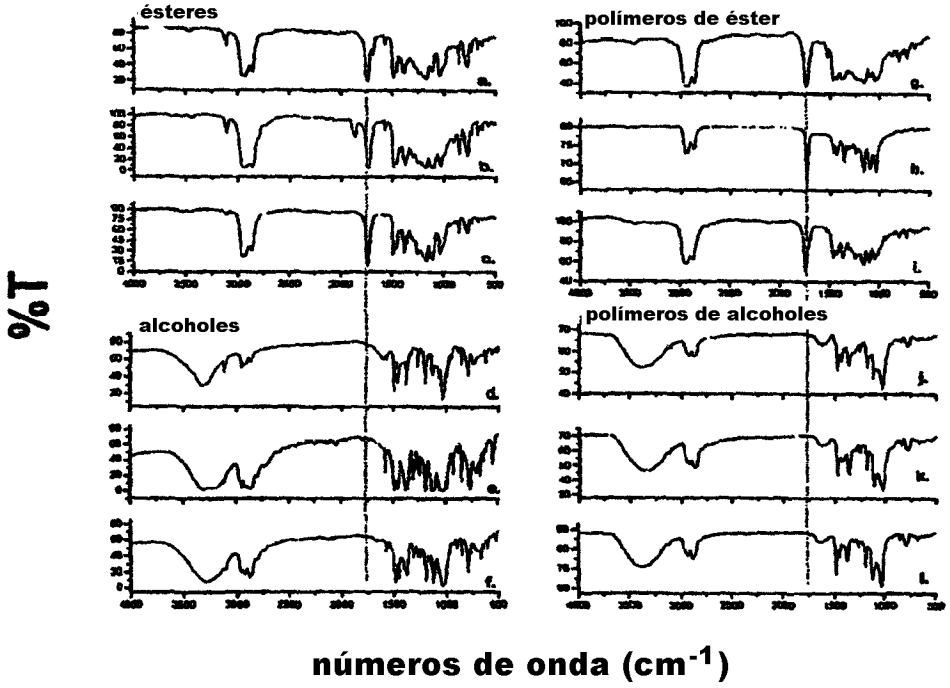




PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2)_2$ PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2)_2$

Espectros de UV-vis de una película colada por pulverización de ProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2)_2$ (línea fina, a= lambda$_{max}$ = 541 nm) y una película tratada con KOH 0,1 M a 60 °C durante 1 h seguido de enfriamiento, lavado en metanol, y secado a vacío a 50 °C durante cuatro horas para formar PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2)_2$ (línea fina, b= 556 nm, c= 597 nm).

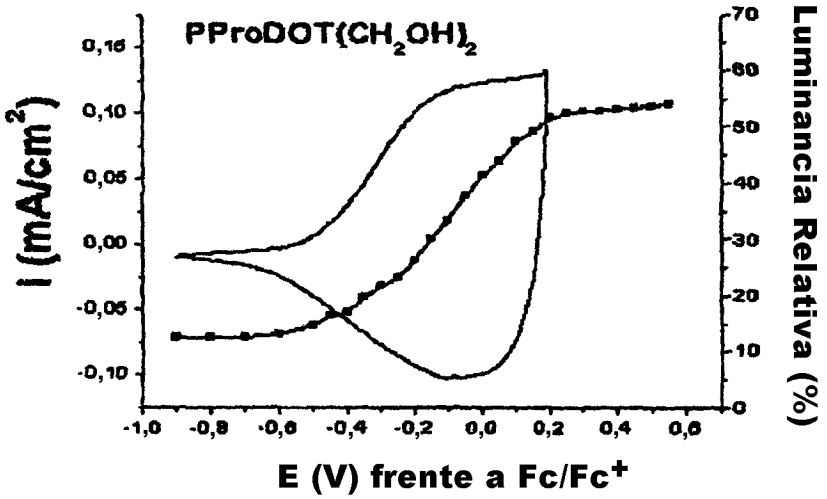
Fig. 7



Espectroscopía IR de películas en placas de KBr (ésteres) o gránulos prensados (alcoholes)

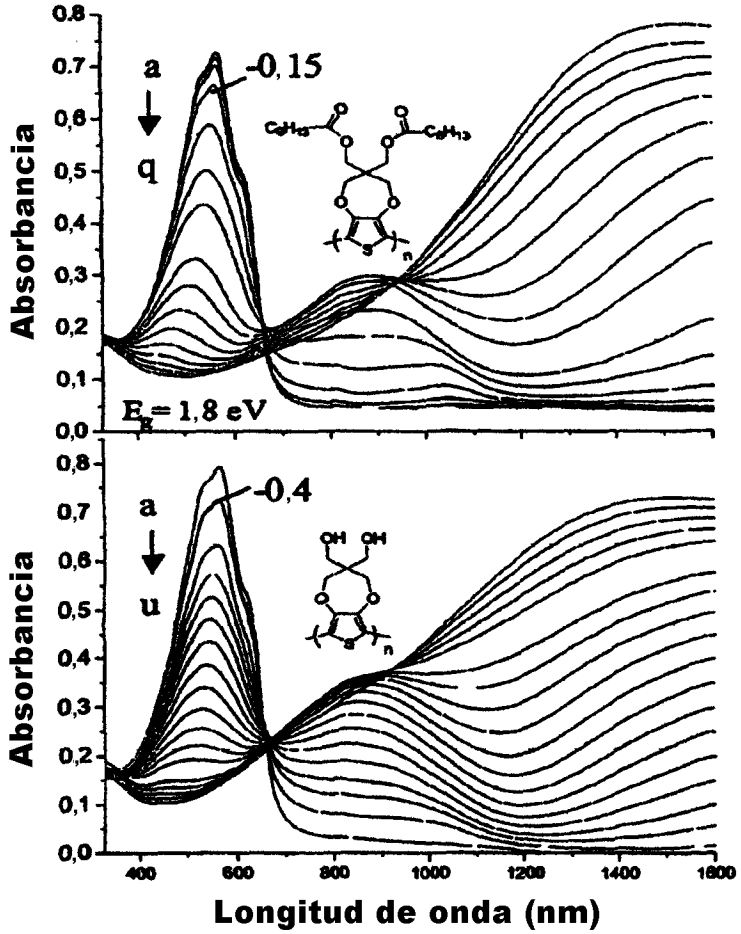
a.) ProDOT($CH_2OC(O)C_6H_{13}$)$_2$, b.) ProDOT($CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11}$)$_2$, c.) ProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2$)$_2$, d.) ProDOT($CH_2OH$)$_2$, e.) ProDOT($CH_2OC_3H_6OH$)$_2$, f.) ProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2$)$_2$, g.) PProDOT($CH_2OC(O)C_6H_{13}$)$_2$, h.) PProDOT($CH_2OC_3H_6OC(O)C_5H_{11}$)$_2$, i.) PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OC(O)C_5H_{11})_2$)$_2$, j.) PProDOT($CH_2OH$)$_2$, k.) PProDOT($CH_2OC_3H_6OH$)$_2$, l.) ProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2$)$_2$.

Fig. 8



Voltametría ciclica (20 mV/s) superpuesta sobre luminancia relativa para una película de PProDOT(CH_2OH)$_2$ en TBAPF_6/PC 0,1 M.

Fig. 9



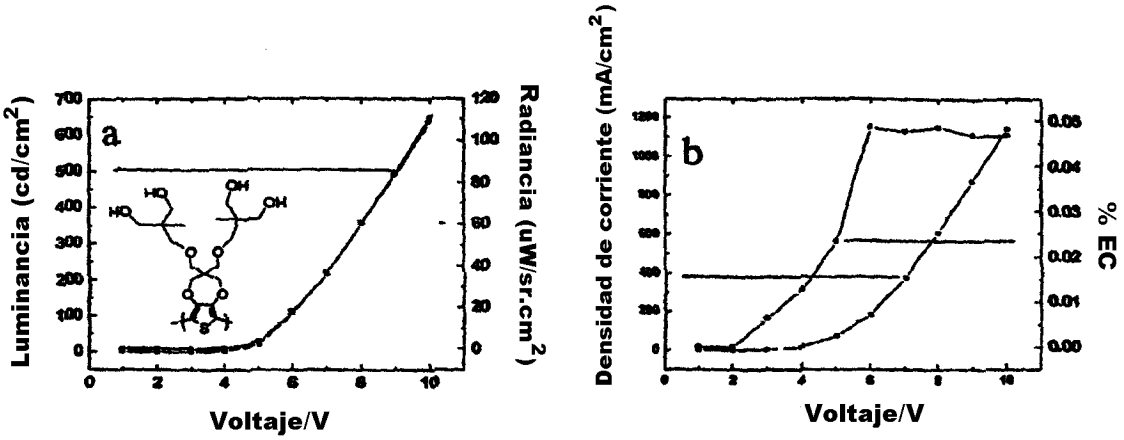
Arriba: Espectroelectroquímica de una película colada por pulverización de PProDOT($CH_2OC(O)C_6H_{13}$)$_2$ a potenciales:

a) -0,6, b) -0,25, c) -0,2, d) -0,15, e) -0,1, f) -0,05, g) 0,0, h) 0,05, i) 0,10, j) 0,15, k) 0,20, l) 0,25, m) 0,30, n) 0,35, o) 0,40, p) 0,45, q) 0,5 V frente a Fc/Fc^+.

Abajo: Espectroelectroquímica de PProDOT(CH_2OH)$_2$ a potenciales:

a) -0,9, b) -0,4, c) -0,35, d) -0,30, e) -0,25, f) -0,20, g) -0,15, h) -0,10, i) -0,05, j) 0,0, k) 0,05, l) m) 0,10, n) 0,15, o) 0,20, p) 0,25, q) 0,30, r) 0,35, s) 0,40, t) 0,45, u) 0,5 V frente a Fc/Fc^+.

Fig. 10



(a) luminancia y (b) densidad de corriente y porcentaje de eficacia cuántica frente al voltaje para un dispositivo ITO/PProDOT($CH_2OCH_2C(CH_3)(CH_2OH)_2)_2$/MEH-PPV/Ca/Al.

Fig. 11

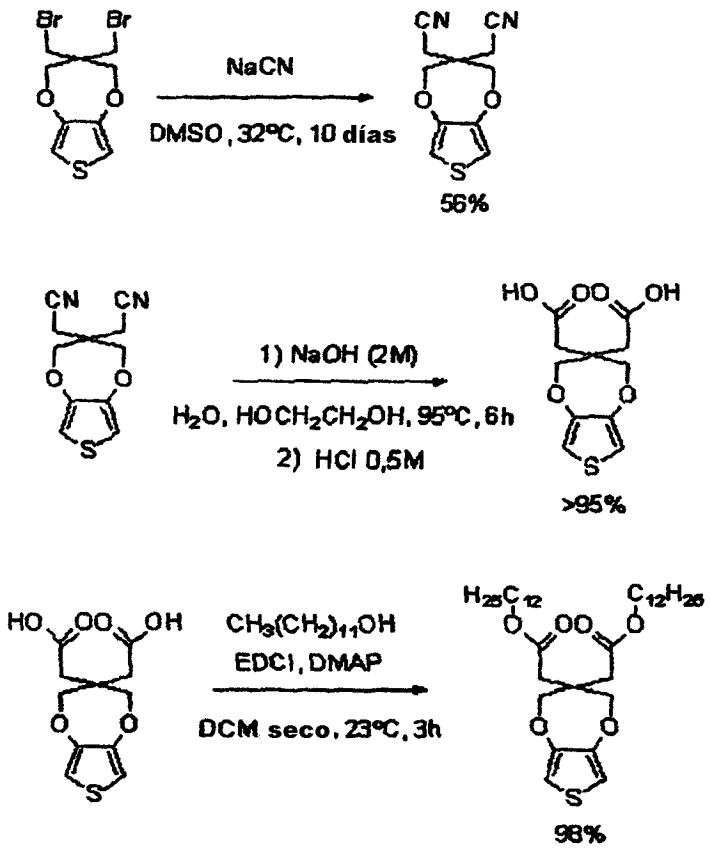

Br Br
NaCN
DMSO, 32ºC, 10 días
CN CN
56%
CN CN
1) NaOH (2M)
H2O, HOCH2CH2OH, 95ºC, 6h
2) HCl 0,5M
HO OO OH
>95%
HO OO OH
CH3(CH2)11OH
EDCI, DMAP
DCM seco, 23ºC, 3h
H25C12 C12H25
98%

Fig. 12

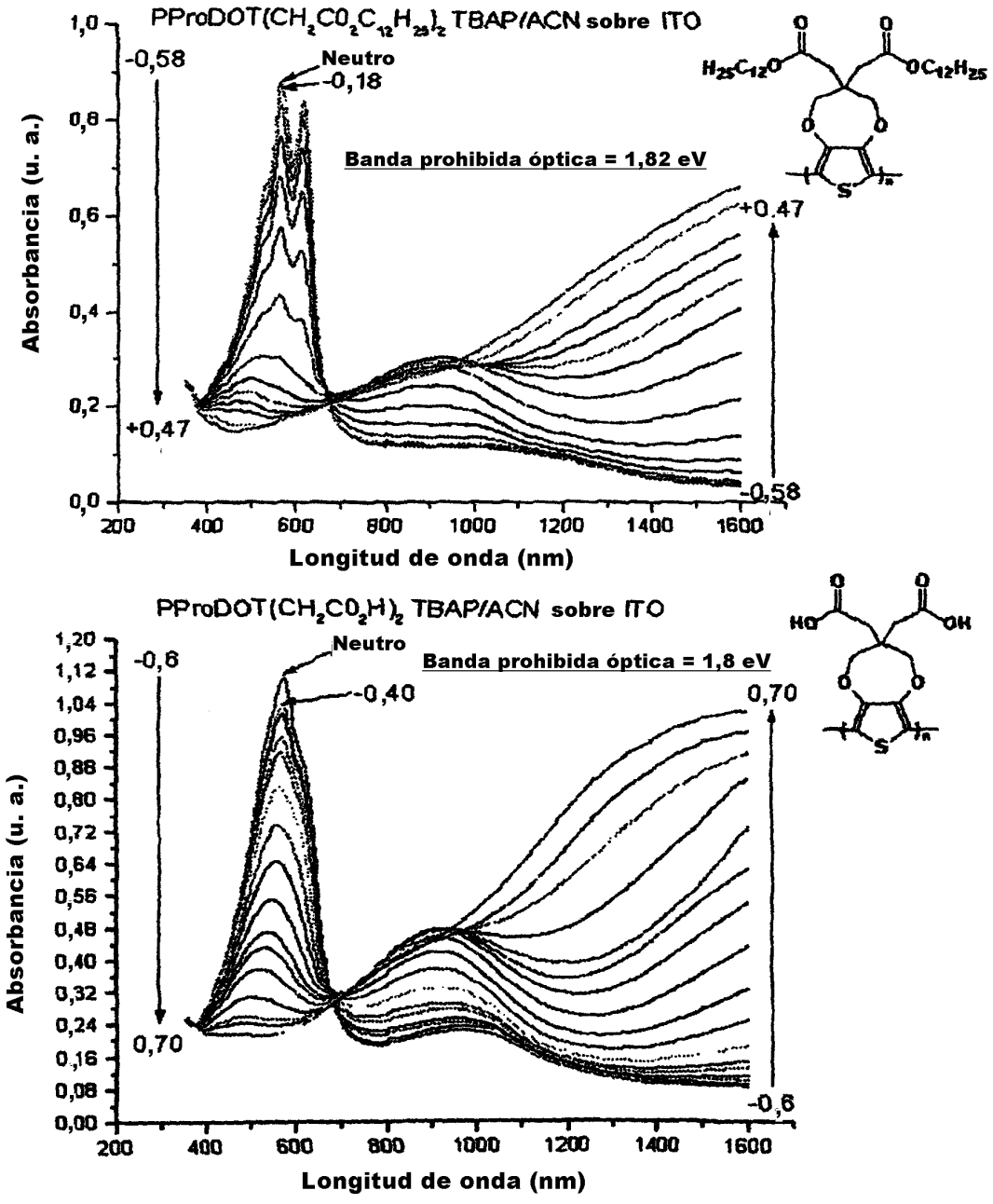

PProDOT(CH2C02C12H25)2 TBAP/ACN sobre ITO
-0,58
Neutro
-0,18
Banda prohibida óptica = 1,82 eV
+0,47
+0,47
-0,58
Absorbancia (u. a.)
Longitud de onda (nm)
PProDOT(CH2C02H)2 TBAP/ACN sobre ITO
-0,6
Neutro
-0,40
Banda prohibida óptica = 1,8 eV
0,70
0,70
-0,6
Absorbancia (u. a.)
Longitud de onda (nm)

Fig. 13