

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 949**

51 Int. Cl.:

C07D 317/22 (2006.01)

C07D 405/12 (2006.01)

C07D 409/12 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2011 E 11727758 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2566857**

54 Título: **Monómeros aromáticos derivados de unidades de glicerol, procedimiento para su preparación y utilización de los mismos para la preparación de polímeros conjugados solubles en agua**

30 Prioridad:

03.05.2010 IT MI20100769

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

09.03.2015

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Roma, IT**

72 Inventor/es:

**SCHIMPERNA, GIULIANA;
PO', RICCARDO;
PELLEGRINO, ANDREA y
CALDARARO, MARIA**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 530 949 T3

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

Monómeros aromáticos derivados de unidades de glicerol, procedimiento para su preparación y utilización de los mismos para la preparación de polímeros conjugados solubles en agua.

5 La presente invención se refiere a monómeros aromáticos derivados de unidades de glicerol y al procedimiento para su preparación, así como a su utilización para la preparación de polímeros/copolímeros conjugados solubles en agua o mezclas acuosas.

10 Como es conocido, los dispositivos fotovoltaicos son dispositivos capaces de convertir la energía de una radiación lumínica en energía eléctrica. En la actualidad, la mayoría de los dispositivos fotovoltaicos que pueden utilizarse en aplicaciones prácticas aprovechan las propiedades fisicoquímicas de los materiales fotoactivos de tipo inorgánico, particularmente el silicio cristalino de alta pureza. Sin embargo, debido a los elevados costes de producción del silicio, hace tiempo que la investigación científica ha orientado sus esfuerzos al desarrollo de materiales orgánicos alternativos con una estructura conjugada, oligomérica o polimérica. De hecho, a diferencia del silicio cristalino de alta pureza, los materiales orgánicos conjugados se caracterizan por ser relativamente fáciles de sintetizar, porque se pueden modular sus propiedades fisicoquímicas, por su bajo coste de producción, por el peso reducido del dispositivo fotovoltaico, además de porque es posible reciclar dicho polímero al final del ciclo de vida del dispositivo en el que se utiliza.

20 El funcionamiento de las células fotovoltaicas orgánicas y poliméricas se basa en el uso combinado de un compuesto aceptor de electrones y un compuesto dador de electrones. En el estado de la técnica, los compuestos dadores y aceptores de electrones más ampliamente utilizados en los dispositivos indicados en la bibliografía científica y de patentes son copolímeros π conjugados, particularmente los pertenecientes al grupo de los vinílicos de poliparafenileno y politiofenos, y los derivados de fullereno, respectivamente.

25 El procedimiento básico de conversión de la luz en corriente eléctrica en una célula fotovoltaica polimérica tiene lugar a través de las siguientes etapas:

- 30 1. absorción de un fotón por parte del compuesto dador, formándose un excitón, es decir, un par de transportadores de carga "electrón-hueco";
2. difusión del excitón en una región del compuesto dador en la que puede tener lugar su disociación;
- 35 3. disociación del excitón en los dos transportadores de carga (electrón (-) y hueco (+)) separados;
4. transporte de las cargas formadas de este modo al cátodo (electrón, a través del compuesto aceptor) y el ánodo (hueco electrónico, a través del compuesto dador), con generación de una corriente eléctrica en el circuito del dispositivo.

40 El proceso de fotoabsorción, con formación del excitón y posterior suministro del electrón al compuesto aceptor, lleva a la transferencia de un electrón del HOMO (orbital molecular de más alta energía ocupado) al LUMO (orbital molecular de más baja energía desocupado) del dador y posteriormente al paso de este al LUMO del aceptor.

45 Dado que la eficiencia de una célula fotovoltaica orgánica o polimérica depende del número de electrones libres que se generan por disociación de los excitones, una de las características estructurales de los compuestos dadores que afecta más a dicha eficiencia es la diferencia de energía que existe entre los orbitales HOMO y LUMO del compuesto dador (la denominada brecha energética). La longitud de onda de los fotones que el compuesto dador es capaz de recoger y convertir eficazmente en energía eléctrica (el denominado proceso de "recolección de fotones" o "recolección de luz") depende, particularmente, de esta diferencia.

50 La eficiencia de una célula también es proporcional al voltaje que se puede obtener en el dispositivo. Se ha demostrado que el voltaje se correlaciona con la diferencia de energía entre el HOMO del compuesto dador y el LUMO del compuesto aceptor. Por consiguiente, resulta evidente que también en este caso los niveles de energía de los materiales seleccionados tienen una importancia fundamental.

55 Otra característica importante es la movilidad de los electrones en el compuesto aceptor y las brechas electrónicas del compuesto dador, que determinan la facilidad con que las cargas eléctricas, una vez fotogeneradas, llegan a los electrodos. Esto, además de ser una propiedad intrínseca de las moléculas, también está muy influenciado por la morfología de la capa fotoactiva, que a su vez depende de la miscibilidad recíproca de los componentes y de su solubilidad. Por último, otra característica fundamental es la resistencia a la degradación termooxidativa y fotooxidativa de los materiales, que deben ser estables en las condiciones de funcionamiento del dispositivo.

60 A fin de obtener corrientes eléctricas aceptables, la brecha energética entre el HOMO y el LUMO no debe ser excesivamente alta, pero tampoco debe ser excesivamente baja, dado que una brecha excesivamente baja afectaría negativamente al voltaje que podría obtenerse en los electrodos del dispositivo.

En el modo de funcionamiento más sencillo, las células se producen mediante la introducción de una capa fina (aproximadamente 100 nanómetros) de una mezcla del compuesto aceptor y el compuesto dador entre dos electrodos. A fin de producir una capa de este tipo, se prepara una solución de los dos componentes. A continuación se crea una película fotoactiva en el primer electrodo a partir de la solución mediante técnicas adecuadas de recubrimiento, tales como "recubrimiento por centrifugación", "recubrimiento por pulverización", "impresión por chorro de tinta" y similares. Finalmente, se deposita el contraelectrodo en la película seca.

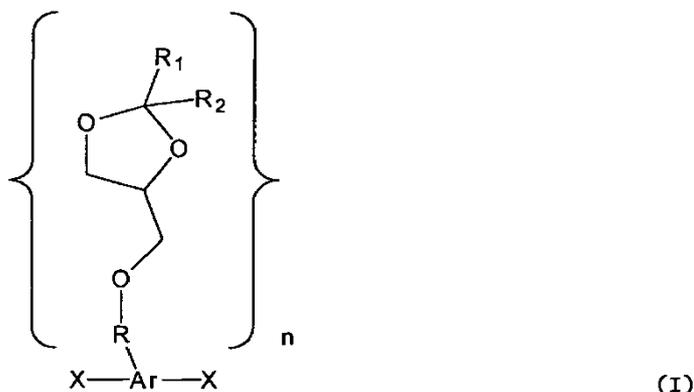
Los materiales dadores consisten en polímeros aromáticos conjugados. Uno de los utilizados con mayor frecuencia en la construcción de células solares poliméricas es el poli(3-hexiltiofeno) regiorregular. Este polímero tiene características electrónicas y ópticas adecuadas (valores de los orbitales HOMO y LUMO; coeficiente de absorción), una buena solubilidad en los disolventes orgánicos utilizados para la construcción de las células y una movilidad razonable de los huecos electrónicos.

Las tecnologías actuales para la producción de células poliméricas recurren a técnicas de deposición de capas fotoactivas finas a partir de una solución combinadas con procesos de alto vacío para la producción de los electrodos (o de la propia capa fotoactiva, en el caso de células a base de moléculas orgánicas de bajo peso molecular). La deposición a partir de la solución polimérica se lleva a cabo mediante deposición por goteo, recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por pulverización, impresión por chorro de tinta, serigrafía, procedimientos de deposición de rodillo a rodillo, etc., y la utilización de un disolvente adecuado. Habitualmente, los polímeros dadores se disuelven en disolventes orgánicos, tales como tolueno, xileno, cloroformo, clorobenceno, etc., a fin de garantizar la solubilidad completa. Sin embargo, estos disolventes son extremadamente tóxicos, por lo que resulta deseable eliminarlos en los procesos industriales. Sería extremadamente beneficioso utilizar polímeros solubles en disolventes acuosos, alcohólicos o en mezclas hidroalcohólicas o en mezclas de agua/acetona, agua/dioxano, agua/tetrahidrofurano, etc. De este modo se reducirían significativamente, además de la toxicidad, los peligros derivados de las explosiones potenciales, debidas a la formación de mezclas explosivas entre el aire y los vapores del disolvente orgánico o las gotas del disolvente orgánico finamente dividido.

Sin embargo, debido a la estructura química de los polímeros utilizados, la solubilidad de los mismos en agua o en mezclas acuosas es prácticamente nula.

El presente solicitante ha descubierto un nuevo grupo de monómeros aromáticos funcionalizados que pueden generar polímeros/copolímeros conjugados solubles en agua o mezclas acuosas.

Por consiguiente, un objeto de la presente invención se refiere a monómeros con la siguiente estructura general (I):

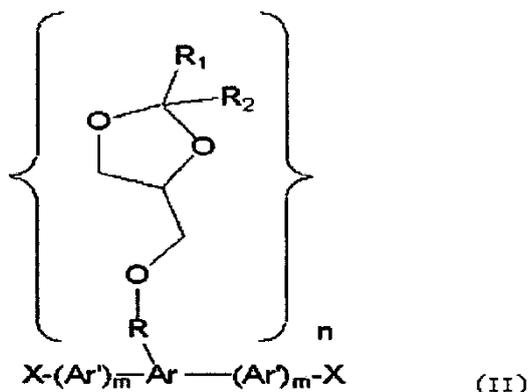


en los que

- Ar es un radical C₆-C₁₂ aromático, un radical C₁₂-C₁₈ aromático policíclico, o Ar es un radical heteroaromático que contiene uno o más heteroátomos, tales como S, N, Se, O, opcionalmente policondensados,
- X es un grupo que puede polimerizarse mediante una reacción seleccionada entre las reacciones de Suzuki, Stille, Heck o Yamamoto, y que se selecciona entre -Br, -Cl, -I, -O-(SO₂)-CF₃, -B(OH)₂, -B(OR')₂, -SnR'₃, -B(OR''O) y vinilo, siendo R' un radical alquilo C₁-C₆ y R'' un radical etileno, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₂;
- R₁ y R₂ son iguales o diferentes y pueden ser un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆;
- R es un radical alquilenos C₁-C₁₂, preferentemente C₁-C₆, divalente;
- n está comprendido entre 1 y 4, y es preferentemente 1 o 2.

Los monómeros preferidos, según la presente invención, son aquellos en los que Ar es un radical derivado de benceno, fluoreno, tiofeno, carbazol, ditienciclopentadieno o fenotiazina.

5 Los monómeros que presentan la siguiente fórmula general (II) representan otro objeto de la presente invención:

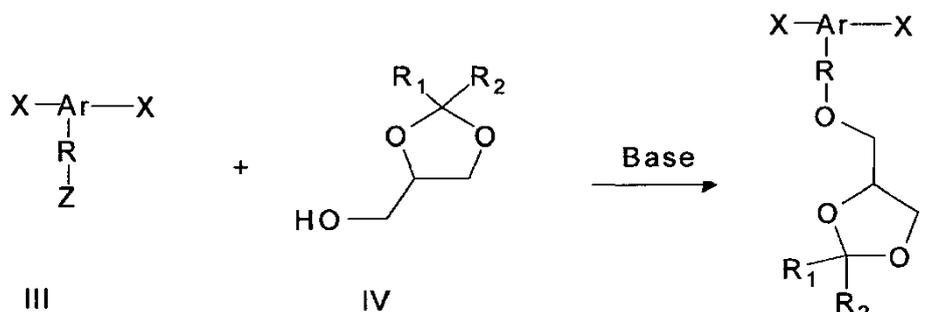


10 en los que R, R₁, R₂, Ar, X, n tienen el mismo significado indicado anteriormente; y

- Ar' representa un radical heteroaromático que contiene un heteroátomo, tal como S, N, Se;
- m = 1 o 2, siendo preferentemente 1.

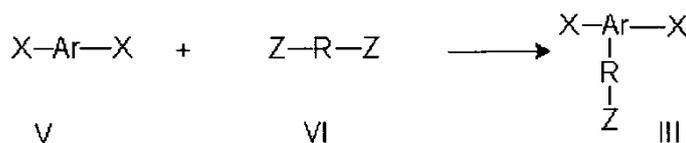
15 Los monómeros preferidos, según la presente invención, son aquellos en los que Ar' es un radical derivado de tiofeno, tieno-tiofeno, tiazol, carbazol, ditienciclopentadieno o fenotiazina.

20 Los monómeros de fórmula general (I) y (II) pueden prepararse mediante técnicas tradicionales de síntesis química. La síntesis de (I), por ejemplo, se lleva a cabo mediante la reacción de eterificación (reacción de Williamson) entre un derivado halogenado (Z = Cl, Br, I, preferentemente bromo) de fórmula (III) y el grupo hidroxilo del derivado de glicerol (IV), según el siguiente esquema 1:



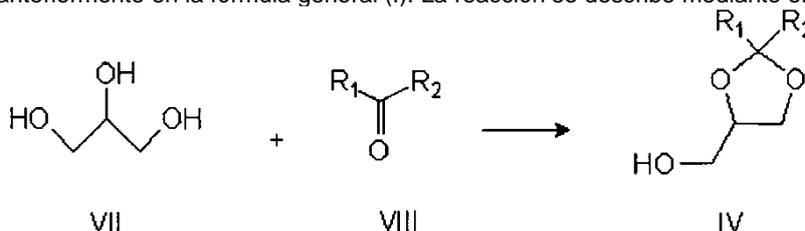
25 Este tipo de reacción se conoce en la bibliografía y se describe, por ejemplo, en la patente US nº 3.960.902. Habitualmente, estas reacciones tienen lugar en presencia de bases, tales como alcoholatos (metilato, etilato, butilato, terbutilato) de metales alcalinos (sodio, potasio, cesio, preferentemente terbutilato de potasio). La reacción se lleva a cabo en disolventes orgánicos, seleccionados entre éteres (por ejemplo, tetrahydrofurano, dimetoxietano, etc.), hidrocarburos (benceno, tolueno, xileno, etc.), disolventes apróticos dipolares (N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, etc.). Las relaciones molares III:IV:base utilizadas están comprendidas entre 1:1,1:1,15 y 1:3:3,3. La reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 15°C y 150°C, preferentemente entre 20°C y 80°C. Estas reacciones también pueden llevarse a cabo en condiciones de transferencia de fase.

35 El derivado halogenado (III) se sintetiza mediante técnicas normales de síntesis orgánica, por ejemplo, alquilación con derivados dihalogenados (VI) (Z = Cl, Br, I) de sistemas aromáticos (V) que contienen hidrógeno ácido (fácilmente eliminable por tratamiento con una base), según el siguiente esquema 2:



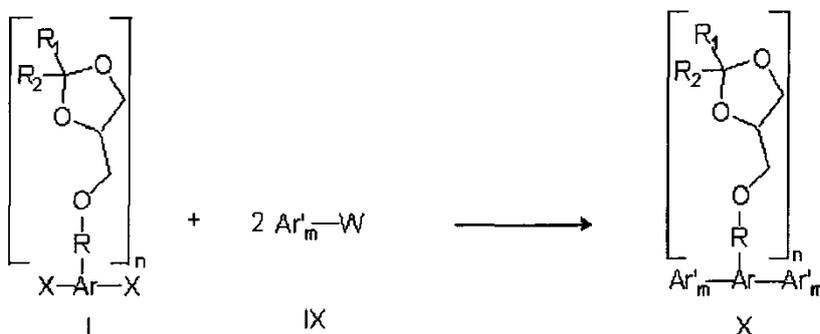
5 La síntesis de derivados halogenados (III) es conocida en la técnica y algunos ejemplos presentes en la bibliografía son los siguientes: *Macromol. Rapid Commun.* 2008, 29, 390; *JACS* 2003, 125, 6705; *Synthetic Metals* 2007, 157, 813; *Journal Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry* 2008, 46, 4407.

El derivado de glicerol (IV) se puede preparar mediante tecnologías sintéticas normales, por reacción catalizada con ácido de la glicerina (VII) con un derivado que contiene una funcionalidad carbonilo (VIII), teniendo R₁ y R₂ el significado definido anteriormente en la fórmula general (I). La reacción se describe mediante el esquema 3:



10 La síntesis de estos compuestos es conocida en la técnica, y esta reacción se describe ampliamente en *Synthesis* 1981, 501.

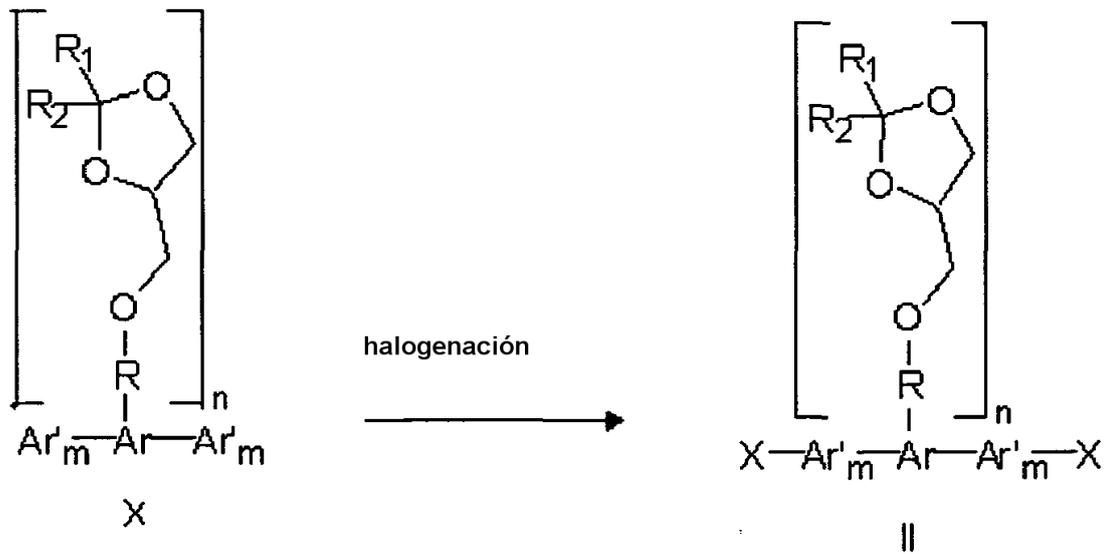
15 Los compuestos de fórmula general (II) se preparan a partir de los compuestos de fórmula general (I) mediante una reacción de condensación asistida por metal y la posterior halogenación del derivado obtenido. Los compuestos de fórmula general (I) reaccionan con compuestos aromáticos de fórmula general (IX) (W = -SnR'₃, -B(OH)₂, -B(OR)₂), obteniéndose productos de condensación de fórmula X, tal como se describe en el siguiente esquema 4:



20 En la bibliografía existen varios ejemplos de estas reacciones de condensación (*Chem. Mater.* 2006, 18, 3151-3161; *Chem. Eur. Journal* 2009, 15, 4906). Las reacciones de Suzuki (W = -B(OH)₂, -B(OR)₂) y de Stille (W = -SnR'₃) están catalizadas por complejos de paladio, tales como Pd(PPh₃)₄, PdCl₂(PPh₃)₂, y los catalizadores pueden prepararse también *in situ* a partir de PdCl₂ o Pd(OAc)₂ y la fosfina adecuada (por ejemplo, trifenilfosfina (PPh₃), tris-orto-tolilfosfina, tris-para-tolilfosfina). Las relaciones molares (I):(IX) entre los reactivos están comprendidas entre 1:2 y 1:4. El catalizador se utiliza con una relación molar (I):catalizador comprendida entre 1:0,008 y 1:0,02.

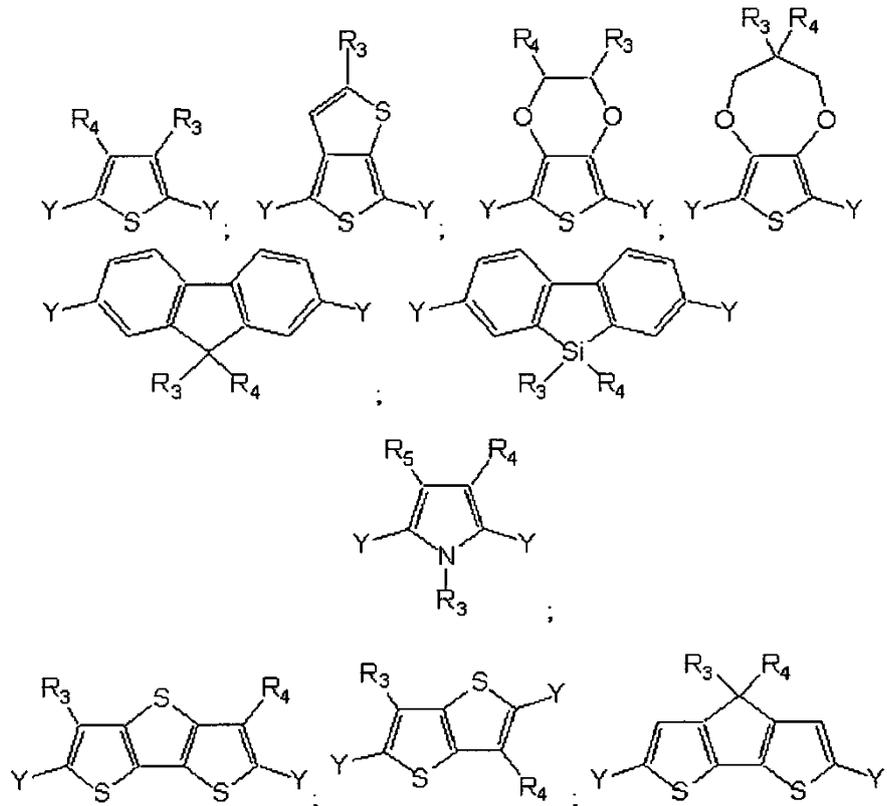
30 La reacción se puede llevar a cabo en disolventes de tipo éter (por ejemplo, dimetoxietano, tetrahidrofurano), disolventes apróticos dipolares (por ejemplo, N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona) o disolventes de tipo hidrocarburo, tales como tolueno, xileno, etc. En la reacción de Suzuki, cuando W = -B(OH)₂, -B(OR)₂, la presencia de una base es necesaria (por ejemplo, bicarbonato de sodio o potasio, carbonato de sodio o potasio), y se utiliza con una relación molar I:base comprendida entre 1:1 y 1:20. Generalmente, la base se disuelve en agua desgasificada. La solución acuosa puede tener una concentración comprendida entre 1 M y 3 M, preferentemente 2 M. La reacción se lleva a cabo a temperaturas comprendidas entre 10°C y 200°C, preferentemente entre 30°C y 150°C. Al final de la reacción, el producto de condensación (X) se aísla y se purifica por elución en una columna cromatográfica de alúmina neutra.

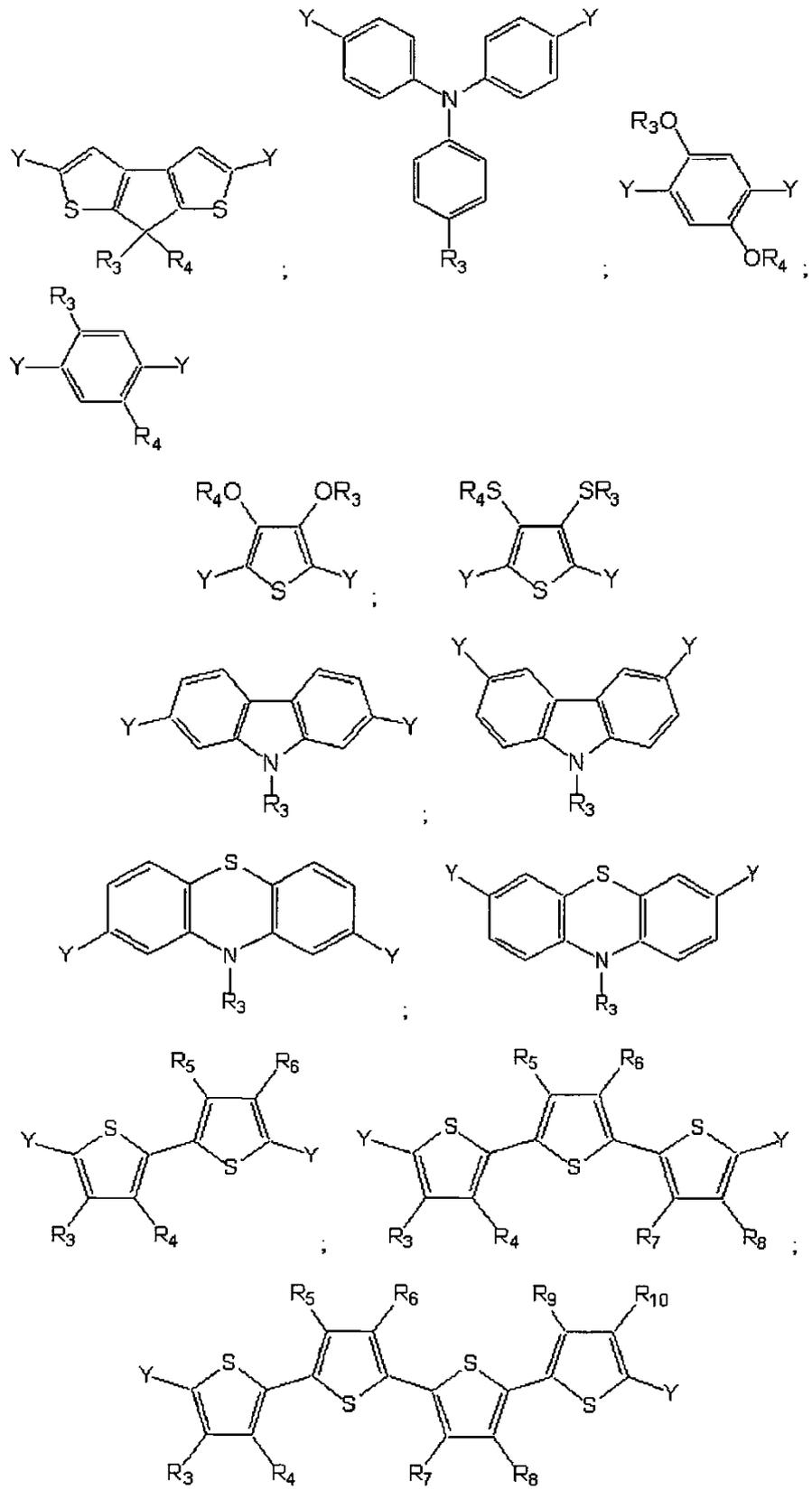
40 A continuación, el producto X obtenido de este modo se halogena mediante técnicas normales de halogenación de sistemas aromáticos, tal como se describe en el esquema 5:

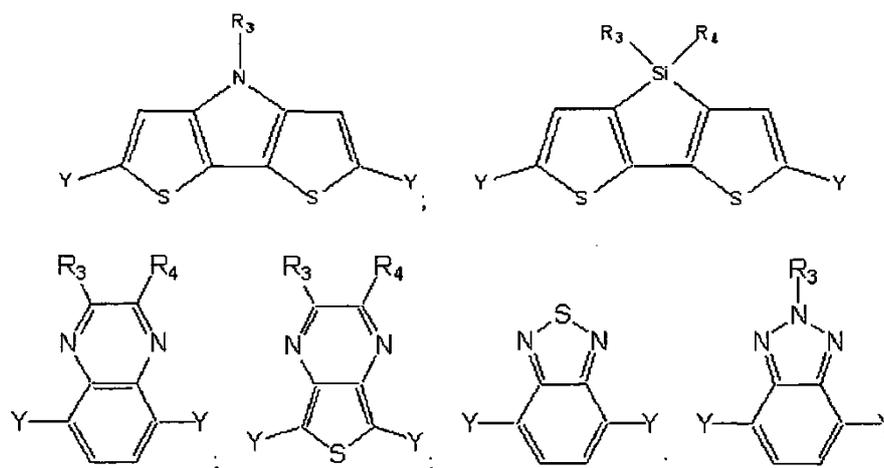


Los reactivos utilizados habitualmente son el bromo (Synth. Met. 2010, 160-354); N-halogenosuccinimidas, tales como N-bromosuccinimida, N-yodosuccinimida (Chem. Mater. 2006, 18, 3151-3161; Tele 2010, 51, 205). Al final de la reacción, el producto se aísla y se purifica por elución en una columna cromatográfica de alúmina neutra.

5 El procedimiento para obtener el polímero/copolímero conjugado soluble en agua, objeto de la presente invención, comprende la reacción de como mínimo un compuesto (I) o (II) con uno o más comonómeros seleccionados entre los que se describen a continuación:







5 en los que

- R₃-R₁₀ son iguales o diferentes y son átomos de hidrógeno; alquilos C₁-C₃₇, posiblemente ramificados, tales como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, butilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, tetradecilo, hexadecilo, octadecilo, eicosilo, 2-etilhexilo, 2-etiloctilo, 2-etildecilo, 2-etildodecilo, 4-butilhexilo, 4-butiloctilo, 4-butildecilo, 4-butildodecilo, 2-hexiloctilo, 2-hexildecilo, 4-hexildecilo, isopropilo, 1-etilpropilo, 1-butilpentilo, 1-hexilheptilo, 1-octilnonilo, 1-dodeciltridecilo, 1-hexadecilheptadecilo, 1-octadecil-nonadecilo; si el radical está unido a un átomo de carbono, R₃-R₁₀ pueden ser grupos alcoxilo -OC₁-OC₁₆.
- Y es un grupo que puede polimerizarse mediante una reacción seleccionada entre las reacciones de Suzuki, Stille, Heck o Yamamoto, y que se selecciona entre -Br, -Cl, -I, -O-(SO₂)-CF₃, -B(OH)₂, -B(OR')₂, -SnR'₃, -B(OR''O) y vinilo, siendo R' un radical alquilo C₁-C₆ y R'' un radical etileno, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₂;

La reacción de polimerización tiene lugar a través de una reacción de condensación, catalizada por un derivado de un metal de transición, que puede ser el paladio, en el caso de las reacciones de Suzuki, Stille y Heck, o el níquel, en el caso de una reacción de Yamamoto.

Las reacciones de Suzuki, Stille, Heck y Yamamoto son conocidas por los expertos en la materia y se describen en Chem. Rev., 1995, 95, 2457; J. Am. Chem. Soc., 1995, 117, 12426; J. Poly. Sci., Polym. Lett. Ed., 1980, 18, 9; Makromol. Chem., 1988, 189, 119.

La polimerización de Suzuki consiste, en su forma más general, en la reacción entre un monómero con funcionalidades de boro (ácido o éster) y un monómero portador de halógenos, tales como bromo o yodo, o un grupo trifluorometanosulfonato. La reacción se puede llevar a cabo en una solución homogénea (con un disolvente seleccionado, por ejemplo, entre tetrahidrofurano, dioxano, dimetilformamida, tolueno, etc.) o en mezclas de un disolvente orgánico con agua. En este segundo caso, habitualmente se utiliza un agente de transferencia de fase, tal como una sal de tetraalquilamonio.

La reacción tiene lugar en presencia de bases, tales como carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, hidróxidos de tetraalquilamonio, fluoruro de cesio, y está catalizada por complejos de coordinación de paladio, tal como tetrakis(trifenilfosfina)-paladio o tetrakis(o-tolilfosfina)-paladio, que también pueden obtenerse posiblemente *in situ* a partir de una sal de paladio, tal como acetato de paladio o cloruro de paladio, y una fosfina.

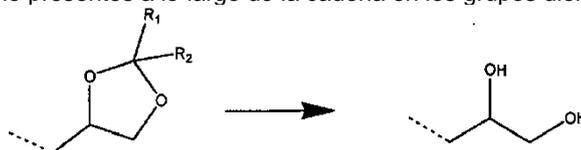
La polimerización de Stille consiste, en su forma más general, en la reacción entre un monómero con funcionalidades de trialquilestannilo y un monómero portador de halógenos, tales como bromo o yodo. La reacción se lleva a cabo en una solución homogénea (tetrahidrofurano, dioxano, dimetilformamida, tolueno). La reacción está catalizada por complejos de coordinación de paladio, tales como tetrakis(trifenilfosfina)-paladio o tetrakis(o-tolilfosfina)-paladio, que también pueden obtenerse posiblemente *in situ* a partir de una sal de paladio, tal como acetato de paladio o cloruro de paladio, y una fosfina.

La polimerización de Yamamoto consiste, en su forma más general, en la reacción entre un monómero portador de halógenos, tales como bromo o yodo. La reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico y está catalizada por complejos de coordinación de níquel, por ejemplo, ciclooctadienil-níquel.

La polimerización de Heck consiste, en su forma más general, en la reacción entre un monómero con funcionalidades vinílicas y un monómero portador de halógenos, tales como bromo o yodo. La reacción se lleva a cabo en un disolvente orgánico y está catalizada por complejos de coordinación de paladio, tal como

tetrakis(trifenilfosfina)-paladio o tetrakis(o-tolilfosfina)-paladio, que también pueden obtenerse posiblemente *in situ* a partir de una sal de paladio, tal como acetato de paladio o cloruro de paladio, y una fosfina.

Una vez obtenido el copolímero, y tras aislarlo mediante métodos conocidos por los expertos en la materia, el producto resultante se trata en condiciones de hidrólisis ácida, por ejemplo en presencia de alcoholes, tales como metanol, etanol, butanol, etc.; o cetonas, tales como acetona, y agua o mezclas de estos disolventes. La reacción se lleva a cabo en un medio ácido por ácido clorhídrico o ácido p-toluenosulfónico, generalmente HCl, a fin de transformar los grupos dioxolano presentes a lo largo de la cadena en los grupos diol correspondientes:



La hidrólisis de cetales/acetales es parte de la técnica conocida de síntesis orgánica (Protective Groups in Organic Synthesis - T.W. Greene 1981, página 73.

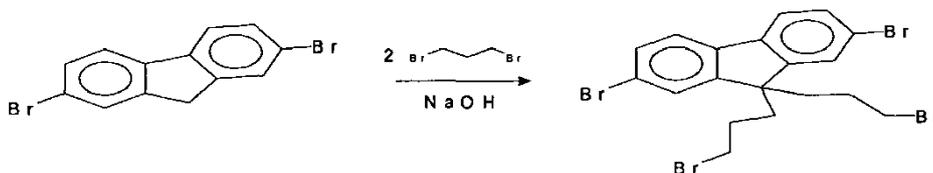
El copolímero final es soluble en agua, alcoholes o mezclas de agua/alcohol, agua/acetona, agua/THF, y se puede utilizar, en combinación con un compuesto aceptor soluble en el mismo disolvente, por ejemplo un fulereno funcionalizado, para la formación de capas finas para células solares.

A continuación se proporcionan algunos ejemplos ilustrativos y no limitativos para una mejor comprensión de la presente invención y para su puesta en práctica.

Ejemplo 1

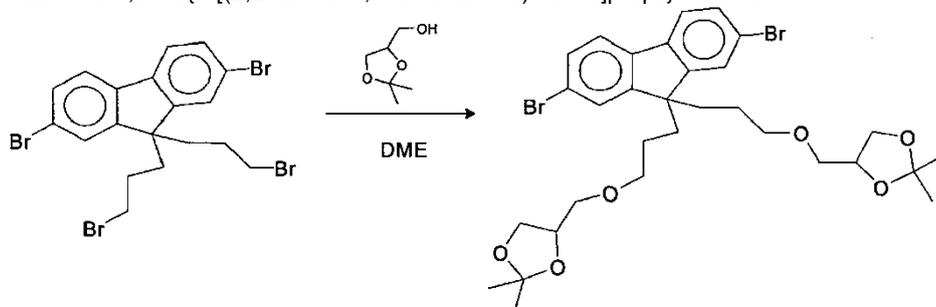
Síntesis de 2,7-dibromo-9,9-bis(3'-bromopropil)fluoreno

(Intermedio)



Los siguientes productos se añaden, en una atmósfera inerte, a una solución de 2,7-dibromofluoreno (10,0 g, 31,06 mmoles) en 40 ml de 1,3-dibromopropano: primero hidróxido de sodio (30,0 g, 750,0 mmoles) disuelto en 60 ml de agua y finalmente 0,2 g de bromuro de tetrabutilamonio. La temperatura se eleva a 100°C. Después de 6 horas, y tras la adición de agua, se lleva a cabo una extracción con diclorometano. Tras lavar la fase orgánica con agua hasta neutralidad, dicha fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio. El diclorometano y el 1,3-dibromopropano en exceso se eliminan por destilación a presión reducida. Tras la purificación por elución en una columna de gel de sílice para cromatografía (eluyente: heptano/acetato de etilo = 99/1), se obtienen 5,2 g de 2,7-dibromo-9,9-bis(3'-bromopropil)fluoreno (rendimiento = 30%).

Síntesis de 2,7-dibromo-9,9-bis[3-[(2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metoxi]propil]fluoreno



Se añade terbutilato de potasio (3,0 g, 26,7 mmoles), en una atmósfera inerte, a una solución de solcetal (3,5 g, 26,7 mmoles) en 50,0 ml de 1,2-dimetoxietano. Después de 20 minutos, se añaden 5,0 g de 2,7-dibromo-9,9-bis(3'-bromopropil)fluoreno (5,0 g, 8,9 mmoles) disuelto en 15,0 ml de 1,2-dimetoxietano.

Después de 8 horas, y tras la eliminación del 1,2-dimetoxietano por destilación a presión reducida, el residuo se recupera con acetato de etilo y se lava con agua hasta neutralidad. Después de secar la fase orgánica sobre sulfato de sodio, se elimina el disolvente por destilación a presión reducida. Tras la purificación por elución en una columna

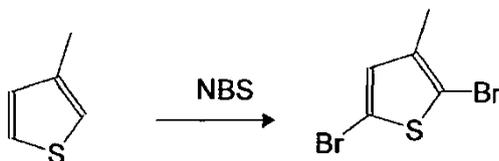
cromatográfica de alúmina (heptano/acetato de etilo = 95/5), se obtienen 4,0 g de 2,7-dibromo-9,9-bis{3-[(2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metoxi]propil}fluoreno (rendimiento = 74%).

Ejemplo 2

5

Síntesis de 2,5-dibromo-3-metil-tiofeno

(Primer producto intermedio)



10

Se añade N-bromosuccinimida (20,0 g, 113,0 mmoles), en una atmósfera inerte, a 3-metil-tiofeno (5,0 g, 51,0 mmoles) disuelto en 40 ml de tetrahidrofurano y 40 ml de ácido acético. Después de 1 hora, se añade agua y se lleva a cabo una extracción con éter etílico.

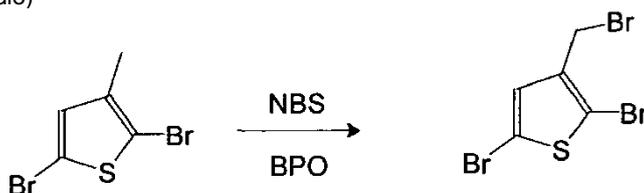
15

Tras lavar la fase orgánica hasta neutralidad, primero con agua y a continuación con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio, dicha fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio. El disolvente se destila a presión reducida. Se obtienen 9,7 g de 2,5-dibromo-3-metil-tiofeno (rendimiento = 75%)

20

Síntesis de 2,5-dibromo-3-bromometil-tiofeno

(Segundo producto intermedio)

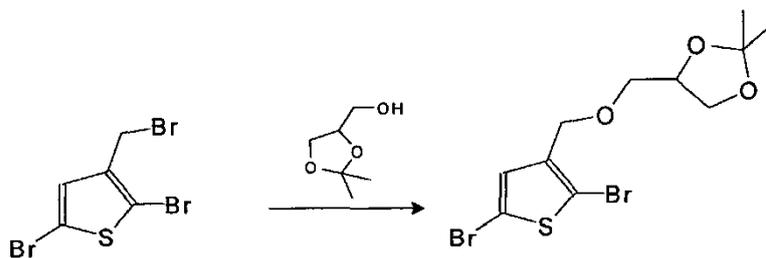


25

Los siguientes productos se añaden, en una atmósfera inerte, a una solución de 2,5-dibromo-3-bromometil-tiofeno (5,6 g, 22,0 mmoles) en 50 ml de tetracloruro de carbono: N-bromosuccinimida (4,4 g, 24,9 mmoles) y finalmente 50 mg de peróxido de dibenzoílo. Después de 7 horas, se añade agua y se lleva a cabo una extracción con acetato de etilo. Tras lavar la fase orgánica con agua hasta neutralidad, dicha fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio. Tras eliminar el disolvente por destilación a presión reducida, se obtienen 5,0 g de 2,5-dimetil-3-bromometil-tiofeno (rendimiento = 70%).

30

Síntesis de 4-[(2,5-dibromo-3-tienil)metoxi]metil}-2,2-dimetil-1,3-dioxolano



35

Se añade terbutilato de potasio (2,6 g, 23,2 mmoles), en una atmósfera inerte, a una solución de solcetal (3,1 g, 23,5 mmoles) en 35,5 ml de 1,2-dimetoxietano. Después de 15 minutos, se añade gota a gota 2,5-dimetil-3-bromometil-tiofeno (5,0 g, 15,0 mmoles) disuelto en 15 ml de 1,2-dimetoxietano.

40

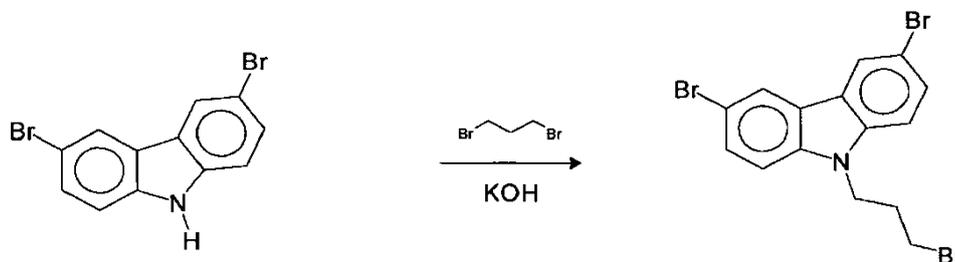
Después de 3 horas, el 1,2-dimetoxietano se elimina por destilación a presión reducida, el residuo se recupera con agua y se extrae con acetato de etilo. Tras lavar la fase orgánica con agua hasta neutralidad, dicha fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio. El disolvente se elimina por destilación a presión reducida. Tras la purificación por elución en una columna de alúmina (heptano/acetato de etilo = 95/5), se obtienen 4,0 g de 4-[(2,5-dibromo-3-tienil)metoxi]metil}-2,2-dimetil-1,3-dioxolano (rendimiento = 70%).

45

Ejemplo 3

Síntesis de 3,6-dibromo-9-(3'-bromopropil)carbazol

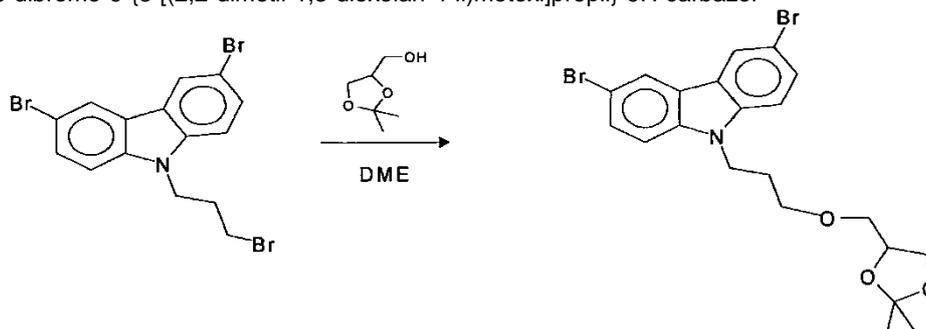
5 (Producto intermedio)



10 Los siguientes productos se añaden, en una atmósfera inerte, a una solución de 3,6-dibromocarbazol (2,5 g, 7,74 mmoles) en 13 ml de tolueno: hidróxido de potasio (6,5 g, 98 mmoles) disuelto en 13 ml de agua, bromuro de tetrabutilamonio y finalmente 1,3-dibromopropano(9,9 g, 49,2 mmoles).

15 La temperatura se eleva a 70°C. Después de 3 horas, se añade agua y se lleva a cabo una extracción con acetato de etilo. Tras lavar la fase orgánica con agua hasta neutralidad, dicha fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio. Tras eliminar el disolvente por destilación a presión reducida, se obtienen 2,5 g de 3,6-dibromo-9-(3'-bromopropil)carbazol (rendimiento = 75%).

Síntesis de 3,6-dibromo-9-{3-[(2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metoxi]propil}-9H-carbazol



20 Se añade terbutilato de potasio (0,8 g, 7,1 mmoles), en una atmósfera inerte, a una solución de solcetal (0,9 g, 7,1 mmoles) en 10 ml de 1,2-dimetoxietano. Después de 15 minutos, se añade gota a gota 3,6-dibromo-9-(3'-bromopropil)carbazol (2,1 g, 4,7 mmol) disuelto en 10 ml de 1,2-dimetoxietano. Después de 3 horas, el 1,2-dimetoxietano se elimina por destilación a presión reducida, el residuo se recupera con agua y se extrae con acetato de etilo. Tras lavar la fase orgánica con agua hasta neutralidad, dicha fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio. El disolvente se elimina por destilación a presión reducida. Tras la purificación por elución en una columna de alúmina (heptano/acetato de etilo = 9/1), se obtienen 1,6 g de 3,6-dibromo-9-{3-[(2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metoxi]propil}-9H-carbazol (rendimiento = 70%).

Ejemplo 4

Síntesis del copolímero aleatorio poli{(2,1,3-benzotiadiazol)-alt-[(3-(4-sodiosulfobutoxi)metiltiofen)-co-(9,9-bis-(3-((2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metoxi)propil)fluoreno)]}

35 Los siguientes productos se introducen en una atmósfera inerte en un matraz de 50 ml de dos bocas equipado con agitador magnético y refrigerador de reflujo:

- 324,3 mg (0,485 mmoles) de 2,7-dibromo-9,9-bis {3-[(2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metoxi]propil}fluoreno
- 40 - 373,80 mg (0,963 mmoles) de 4,7-bis(éster borónico de pinacol-2,1,3-benzotiadiazol);
- 200,6 mg (0,482 mmoles) de butanosulfonato de [(2,5-dibromo-3-tienil)metoxi]sodio;
- 10 ml de THF destilado (tetrahidrofurano);
- 45 - 1 ml de una solución acuosa 4 M de K₂CO₃;

- unas gotas de Aliquat 334.

La mezcla de reacción se calienta a 70°C durante 15 minutos y a continuación se añade el siguiente producto:

5

- 12 mg (0,01 mmoles) de tetrakis(trifenilfosfina)-Pd(0).

La mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura durante 40 horas. Después de 5 horas, la reacción está casi seca y se añaden otros 5 ml de THF. Después de 40 horas, la mezcla se enfría y el disolvente se elimina por destilación.

10

Hidrólisis de poli{(2,1,3-benzotiadiazol)-alt-[(3-(4-sodiosulfobutoxi)metiltiofeno)-co-(9,9-bis-(3-((2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metoxi)propil)fluoreno)]}

15

Se introducen los siguientes productos en un matraz de 250 ml de dos bocas:

- 600 mg de copolímero aleatorio entre 2,7-dibromo-9,9-bis{3-[(2,2-dimetil-1,3-dioxolan-4-il)metoxi]propil}fluoreno, 4,7-bis(éster borónico de pinacol-2,1,3-benzotiadiazol) y butanosulfonato de [(2,5-dibromo-3-tienil)metoxi]sodio, previamente preparado,

20

- 45 ml de acetona;

- 35 ml de agua;

25

- 5 ml de HCl al 37%.

Tras 18 horas, la mezcla se enfría a temperatura ambiente. La solución se encuentra a pH neutro, tal como se determina con un papel de tornasol. A continuación, el disolvente se elimina por destilación. El polímero se vuelve a disolver en una solución que comprende 45 ml de acetona y 5 ml de agua destilada.

30

La solución que contiene el polímero se transfiere a una membrana de diálisis con un valor de corte de 1.200 Da y se somete a diálisis durante 2 días en un cilindro de 1 l, que también contiene una solución de acetona/agua en una relación de pesos de 9:1.

35

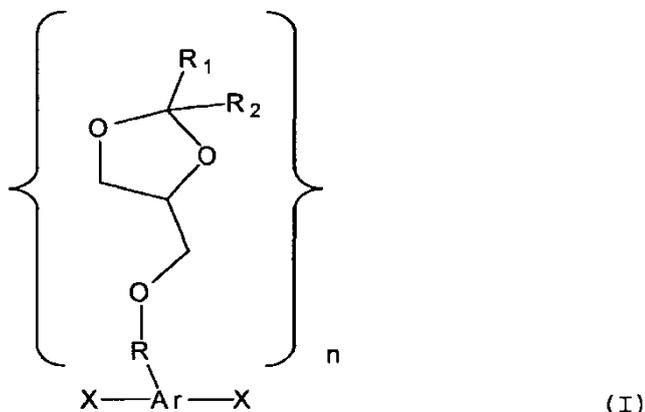
El disolvente se elimina de la solución que contiene el polímero por destilación. Se obtienen 375 mg de un polímero de color rojo oscuro.

El espectro de RMN indica la desaparición de las señales debidas a los grupos metilo de los grupos dioxolano y su transformación en grupos glicol.

40

REIVINDICACIONES

1. Monómeros que presentan la estructura general (I) siguiente:



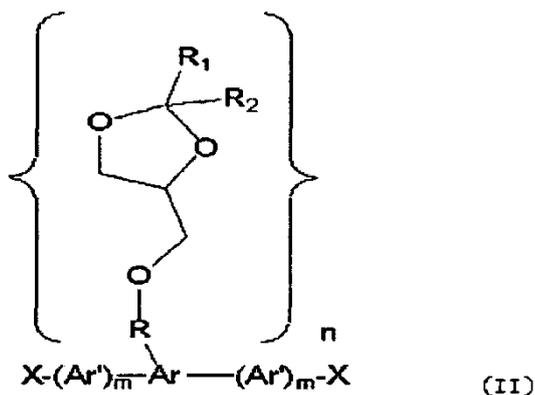
5

en los que:

- 10 - Ar es un radical C₆-C₁₂ aromático, un radical C₁₂-C₁₈ aromático policíclico, o Ar es un radical heteroaromático que contiene uno o más heteroátomos tales como S, N, Se, O, opcionalmente policondensados,
- X es un grupo que puede polimerizarse mediante una reacción seleccionada de entre las reacciones de Suzuki, Stille, Heck o Yamamoto, que se selecciona de entre -Br, -Cl, -I, -O-(SO₂)-CF₃, -B(OH)₂, -B(OR')₂, -SnR'₃, -B(OR''O) y vinilo, siendo R' un radical alquilo C₁-C₆ y R'' un radical etileno, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C₁-C₂; R₁ y R₂, iguales o diferentes, pueden ser un átomo de hidrógeno o un radical alquilo C₁-C₆;
- 15 - R es un radical alquileo C₁-C₁₂ divalente;
- n está comprendido entre 1 y 4.

20

2. Monómeros que presentan la estructura general (II) siguiente:



en los que R, R₁, R₂, Ar, X, n presentan los mismos significados definidos en la reivindicación 1; y

25

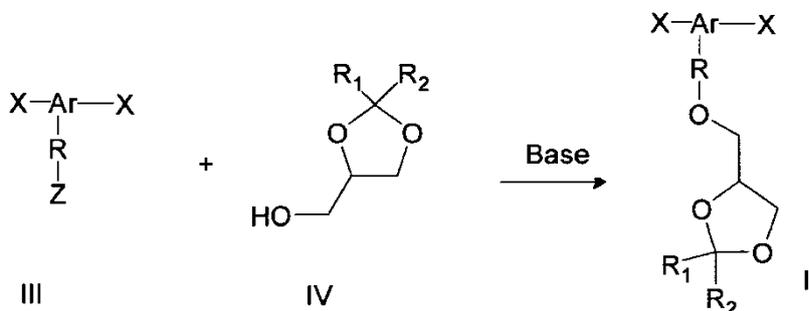
- Ar' representa un radical heteroaromático que contiene un heteroátomo tal como S, N, Se;
- m = 1 o 2.

30

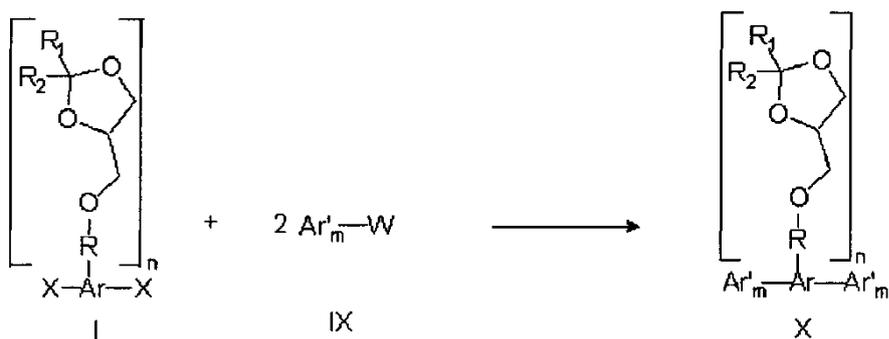
3. Monómeros según la reivindicación 1 o 2, en los que Ar es un radical derivado de benceno, fluoreno, tiofeno, carbazol, ditienciclopentadieno o de fenotiazina.

4. Monómeros según la reivindicación 2, en los que Ar' es un radical derivado de tiofeno, tieno-tiofeno, tiazol, carbazol, ditienciclopentadieno o de fenotiazina.

5. Procedimiento para la síntesis de monómeros que presentan la fórmula (I), que comprende la reacción de eterificación de un derivado halogenado (Z = Cl, Br, I) que presenta la fórmula (III) con el grupo hidroxilo del derivado de glicerol (IV), según el esquema siguiente:

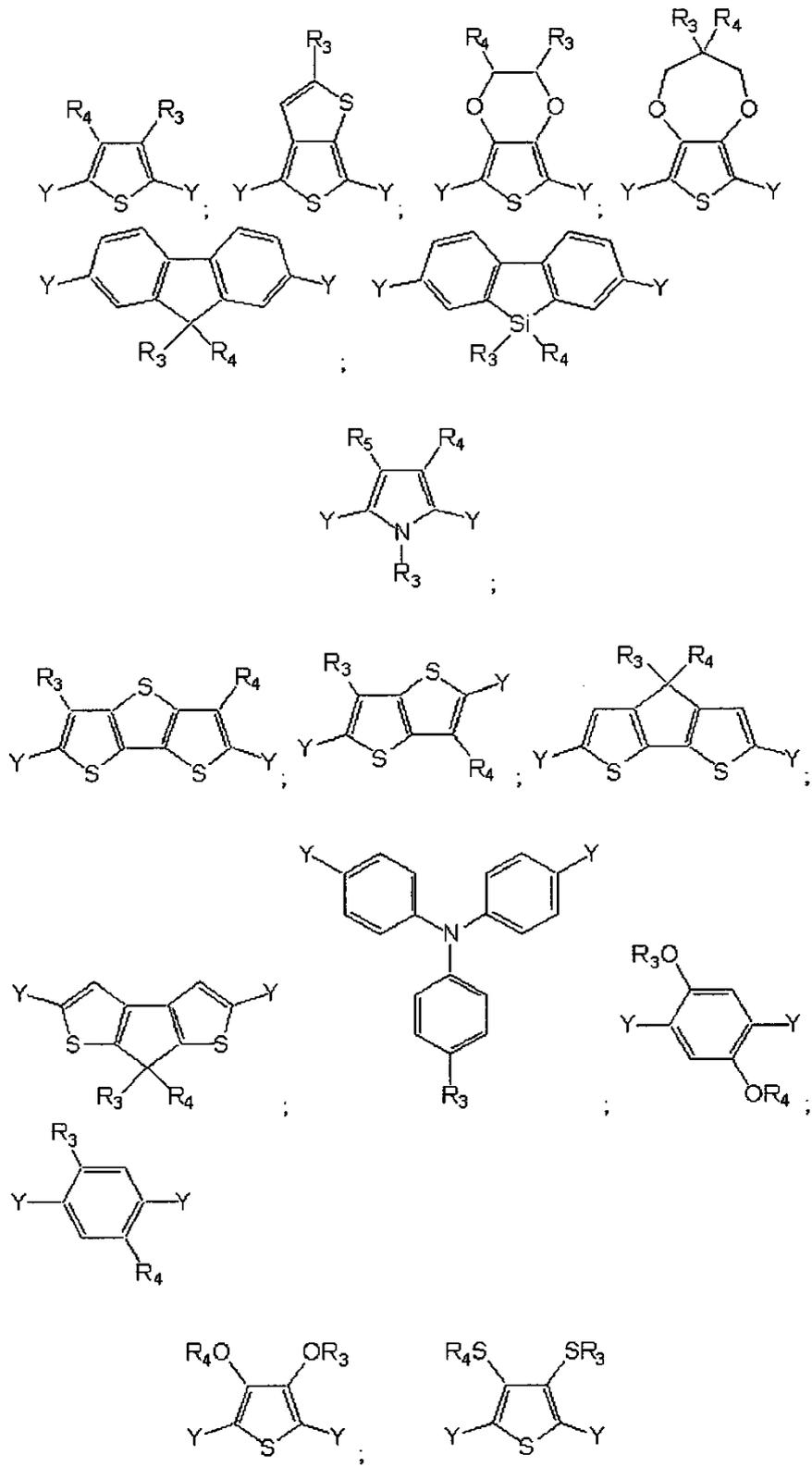


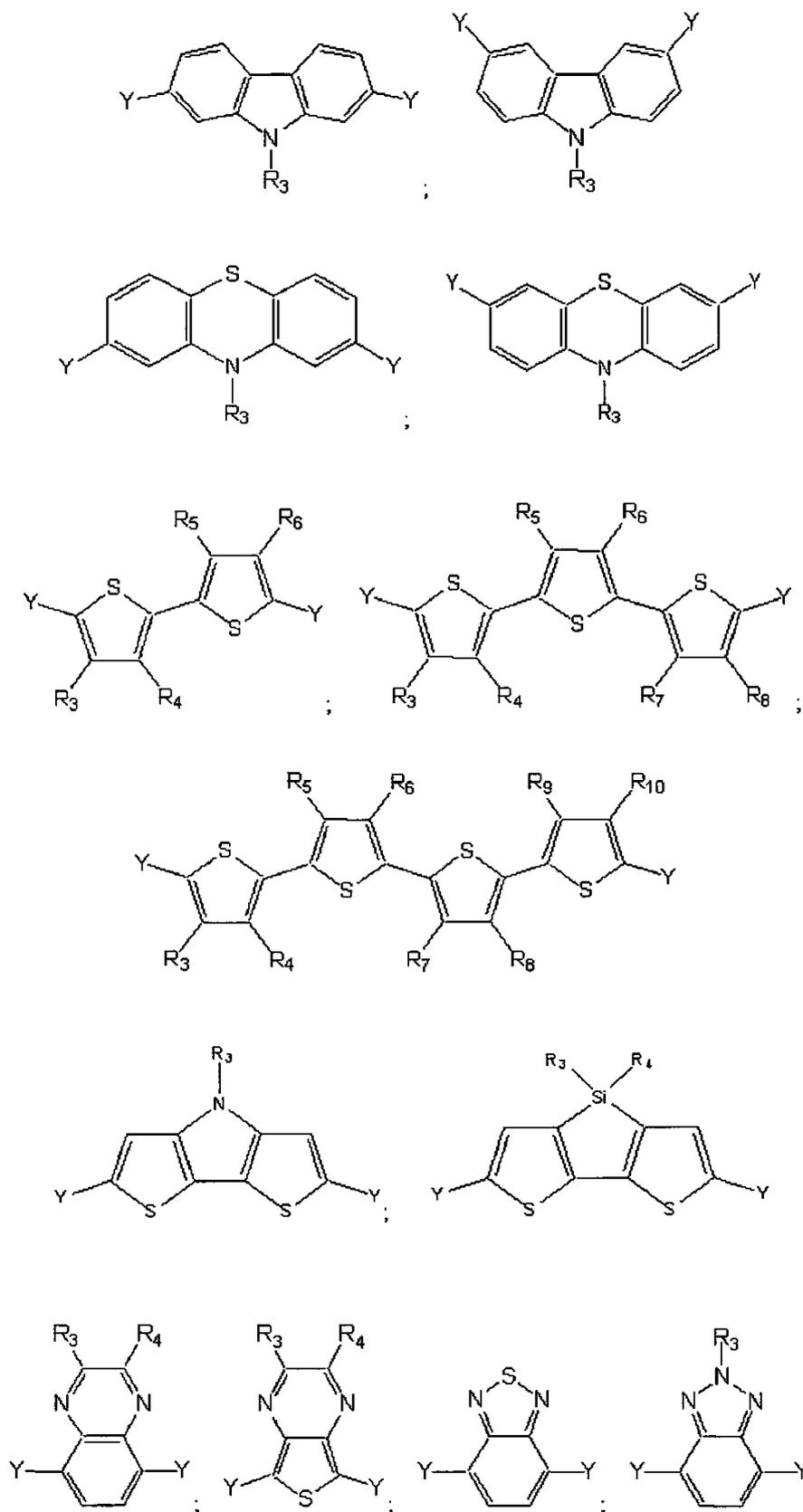
- 5
6. Procedimiento según la reivindicación 5, en el que las relaciones molares III:IV:base utilizadas están comprendidas entre 1:1,1:1,15 y 1:3:3,3.
7. Procedimiento según la reivindicación 5 o 6, en el que la reacción se lleva a cabo a unas temperaturas comprendidas entre 15°C y 150°C, preferentemente entre 20°C y 80°C.
- 10
8. Procedimiento para la síntesis de monómeros que presentan la fórmula (II), que comprende la reacción de condensación según el esquema siguiente:



15 en la que W = SnR'₃ -B(OH)₂, -B(OR)₂ seguida de la halogenación del derivado obtenido.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que las relaciones molares (I):(IX) utilizadas son de entre 1:2 y 1:4.
- 20
10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, en el que la reacción se lleva a cabo a unas temperaturas comprendidas entre 10 y 200°C, preferentemente entre 30 y 150°C.
11. Procedimiento para la preparación de un polímero o copolímero conjugado, soluble en agua, que comprende la reacción de por lo menos un compuesto (I) o (II) con uno o más comonómeros seleccionados de entre los que se describen a continuación:
- 25





en el que R₃-R₁₀ presentan el significado expresado en la descripción e Y es un grupo que puede polimerizarse mediante una reacción seleccionada de entre las de Suzuki, Stille, Heck o Yamamoto, y la hidrólisis ácida posterior del polímero o copolímero obtenido.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que la reacción de polimerización es una reacción de condensación, catalizada por un derivado de un metal de transición, seleccionado de entre el paladio, en el caso de las reacciones de Suzuki, Stille y Heck, o el níquel, en el caso de una reacción de Yamamoto.