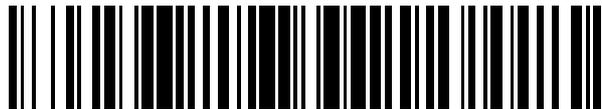


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 946**

51 Int. Cl.:

**C07D 417/14** (2006.01)

**C07D 421/14** (2006.01)

**C08G 61/12** (2006.01)

**H01L 51/46** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.11.2010 PCT/CA2010/001732**

87 Fecha y número de publicación internacional: **26.05.2011 WO11060526**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.11.2010 E 10830982 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.04.2018 EP 2501698**

54 Título: **Monómeros, oligómeros y polímeros fluorados para su uso en dispositivos electrónicos orgánicos**

30 Prioridad:

**18.11.2009 US 272910 P**

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

**07.08.2018**

73 Titular/es:

**NATIONAL RESEARCH COUNCIL OF CANADA  
(100.0%)  
1200 Montreal Road  
Ottawa, ON K1A 0R6**

72 Inventor/es:

**LL, ZHAO;  
DING, JIANFU;  
LU, JIANPING y  
TAO, YE**

74 Agente/Representante:

**SÁEZ MAESO, Ana**

ES 2 677 946 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, oligómeros y polímeros fluorados para su uso en dispositivos electrónicos orgánicos

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional de los Estados Unidos. núm. de serie 61/272,910 presentada el 18 de noviembre de 2009.

10 Campo de la invención

La presente invención se refiere a novedosos monómeros fluorados para producir nuevos oligómeros o polímeros fluorados para su uso en dispositivos electrónicos orgánicos.

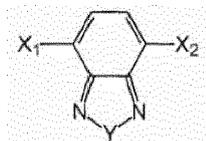
15 Antecedentes de la invención

Los dispositivos electrónicos orgánicos atrajeron un gran interés de investigación en los últimos años debido a su potencial para una amplia aplicación comercial, que incluye dispositivos de electroluminiscencia, transistores de efecto de campo y celdas solares orgánicas, etc. En todos estos dispositivos, el componente clave son los materiales orgánicos semiconductores, que generalmente se usan como capas delgadas activas. Para obtener propiedades y rendimiento satisfactorios del dispositivo, las estructuras químicas de estos materiales orgánicos deben controlarse y optimizarse cuidadosamente.

25 Entre los semiconductores orgánicos, los polímeros conjugados alternados de una unidad donadora de electrones (ED) y una unidad aceptora de electrones (EA) atraen cada vez más la atención debido a sus propiedades especiales asociadas con la estructura donadora/aceptora (D/A) en la cadena principal. Esta estructura D/A puede reducir eficazmente la brecha de banda de los polímeros conjugados, lo cual es muy importante, especialmente para aplicaciones de celdas solares, donde la absorción del polímero debe ajustarse para que coincida con el espectro solar. Mientras tanto, la compensación de energía entre el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) del polímero y los derivados de fullereno (aceptores de electrones que se usan ampliamente en celdas solares orgánicas) debe controlarse adecuadamente para que sea suficiente para la separación de carga a fin de minimizar la pérdida de energía. Sin embargo, para ajustar los niveles de energía (HOMO, LUMO) del polímero conjugado y, al mismo tiempo, optimizar otras propiedades, tales como el empaquetamiento en estado sólido, la solubilidad, la movilidad del vehículo todavía tiende a ser difícil.

35 Los polímeros conjugados fluorados muestran varias ventajas en comparación con la contraparte no fluorada. En primer lugar, generalmente tienen niveles de energía HOMO y LUMO más bajos, lo que aumentará el voltaje del circuito abierto de los dispositivos fotovoltaicos y dotará al polímero de una mejor resistencia contra el proceso de degradación de la oxidación. En segundo lugar, debido a la alta electronegatividad del flúor, los polímeros resultantes pueden usarse como materiales semiconductores de tipo n o ambipolares. En tercer lugar, a veces, pueden formar interacciones C-H...F, que pueden influir en la organización supramolecular del estado sólido, la segregación de fase y el apilamiento  $\pi$ - $\pi$ . Esto puede mejorar la movilidad del vehículo de carga. Sin embargo, el número de monómeros fluorados con fuerte capacidad de extracción de electrones es bastante limitado.

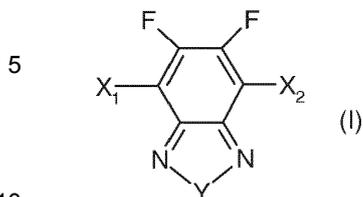
45 Se sabe que un monómero como se ilustra en el Esquema 1 es una unidad aceptora de electrones fuerte que exhibe buenas propiedades en aplicaciones de dispositivos optoelectrónicos (Zhang 2004).



Esquema 1

55 Sin embargo, hay solo un número muy limitado de métodos para introducir exitosamente átomos de flúor en una molécula orgánica. Se han informado dos métodos principales para introducir átomos de flúor en un anillo aromático. El primero, y el método más ampliamente usado, usa la reacción de Balz-Schiemann. Este enfoque implica la conversión de arilaminas en arilfluoruros mediante diazotación y posterior descomposición térmica de los tetrafluoroboratos o hexafluorofosfatos derivados. El segundo método usa butillitio y un agente de fluoración especial, tal como N-fluorobencenosulfonimida. Estos dos métodos son tediosos usualmente e implican la síntesis en varias etapas. Usualmente se implican condiciones de reacción muy estrictas que pueden no ser compatibles con muchos grupos orgánicos, especialmente con algunos grupos que tienen fuertes propiedades de extracción de electrones, tal como el 2,1,3-benzotiadiazol. Por estas razones, los monómeros que contienen flúor y al mismo tiempo que tienen fuertes propiedades de extracción de electrones son bastante limitados en la técnica. Un informe describe monómeros fluorados y polímeros que contienen unidades 3-sustituidas-4-fluorotiofeno (Heeney 2004).

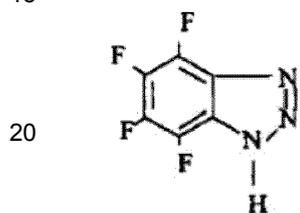
Savchenko T y otros (Journal of Fluorine Chemistry (1983) vol. 22, 439-458) describe un compuesto de fórmula (I)



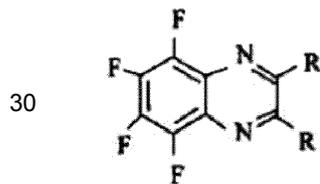
10 en donde  $X_1$  y  $X_2$  son ambos un átomo F y Y es O.

Fugaeva O M y otros (Journal of Molecular Structure (1990) vol. 218, 169-173) describe el 4,5,6,7-tetrafluorobenzo-2,1,3-tiadiazol así como el 4,5,6,7-tetrafluorobenzo-2,1,3-selenadiazol.

15 Heaton A y otros (Journal of Fluorine Chemistry (1997) vol. 81, 133-138) describe un compuesto

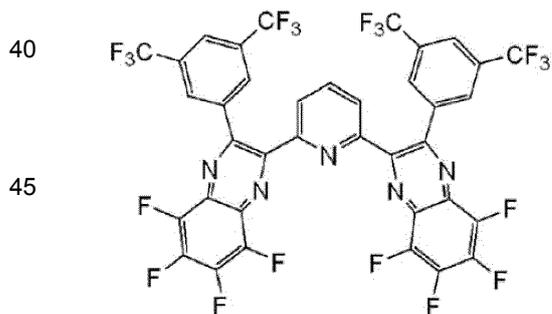


25 así como un compuesto



35 en donde R es  $CH_3$ .

En el documento JP 2006 219394 A se describe el compuesto



Finalmente, Junwu Chen y otros (Accounts of Chemical Research (2009) vol. 42, 1709-1718) describen polímeros donadores conjugados para dispositivos fotovoltaicos de heterounión a granel de alta eficiencia. El 2,1,3-benzotiadiazol, tiofeno, tieno[3,4-b]pirazina, quinoxalina y silol se usan como heterociclos para construir una variedad de polímeros conjugados para aplicaciones fotovoltaicas.

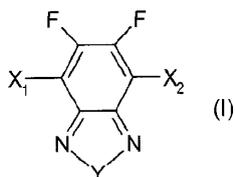
55 Existe la necesidad de nuevos monómeros que tengan propiedades electrónicas mejoradas para usar en la producción de nuevos polímeros para uso en dispositivos electrónicos.

60 Breve descripción de la invención

Se proporciona un compuesto de Fórmula (I):

65

5



10 donde:  $X_1$  y  $X_2$  son iguales o diferentes y cada uno es independientemente Cl, Br, I, un grupo arilo sustituido o un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido; y, Y es O, S, Se,  $NR_1$ ,  $R_1C-CR_2$  o  $R_1C=CR_2$ , en donde  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y cada uno es independientemente H o un grupo orgánico.

15 Se proporciona, además, un oligómero o polímero que comprende un monómero aceptor de electrones de Fórmula (I) copolimerizado con un comonómero donador de electrones.

Los compuestos de Fórmula (I) son similares en alguna medida a los compuestos descritos en la publicación de patente de los Estados Unidos 2004/0229925 (Zhang 2004), excepto en que se introdujeron dos átomos de flúor en el anillo aromático. La introducción de los dos átomos de flúor demostró ser muy difícil, dado que la preparación de los compuestos de Fórmula (I) no puede conseguirse fácilmente con los métodos habituales. Además, los derivados difluoro presentes tienen incluso mejores propiedades que los compuestos no fluorados de la publicación de patente de los Estados Unidos 2004/0229925. La presencia de los dos átomos de flúor reduce aún más los niveles de energía HOMO y LUMO de los oligómeros y polímeros producidos a partir de los monómeros. Así, en comparación con la contraparte no fluorada, los presentes materiales oligoméricos o poliméricos fluorados tienen brechas de banda y niveles de energía más ajustados, apilamiento  $\pi$  mejorado, mayor movilidad del vehículo, mayor voltaje de circuito abierto ( $V_{ac}$ ) para aplicaciones de celdas solares, mayor resistencia a la degradación oxidativa y mejor estabilidad. Además, una hidrofobicidad y lipofilia mejoradas en las sustancias perfluoradas conduce a una mejor separación de fases, así los oligómeros y polímeros producidos a partir de los presentes monómeros tienen un mejor perfil de solubilidad para una capacidad de cristalización mejorada. Aún más, las interacciones  $C-H \cdots F$  proporcionan una organización supramolecular del estado sólido. Las propiedades anteriores se desean en gran medida para muchas aplicaciones en dispositivos electrónicos orgánicos.

Los monómeros de la presente invención tienen propiedades electrónicas mejoradas y son útiles para producir polímeros para usar como capas activas en dispositivos electrónicos orgánicos, por ejemplo, dispositivos optoelectrónicos, dispositivos de electroluminiscencia o transistores de efecto de campo. Tales dispositivos incluyen, por ejemplo, sensores ópticos y dispositivos fotovoltaicos (por ejemplo, celdas solares).

Se describirán otras características de la invención o serán evidentes en el transcurso de la siguiente descripción detallada.

40 Breve descripción de las figuras

Para que la invención pueda entenderse más claramente, las modalidades de esta se describirán ahora en detalle a manera de ejemplo, con referencia a las figuras adjuntas, en las que:

45 La Figura 1 representa las curvas de calorimetría de barrido diferencial (DSC) de BDT-FBT y BDT-BT;

La Figura 2 representa las curvas de voltametría cíclica (CV) de BDT-FBT y BDT-BT; y,

50 La Figura 3 representa una curva J-V típica del polímero BDT-FBT:dispositivo de celda solar basado en  $PC_{71}BM$  con iluminación de AM 1.5G,  $100 \text{ mW/cm}^2$ .

Descripción de las modalidades preferidas

55 En compuestos de Fórmula (I),  $X_1$  y  $X_2$  son iguales o diferentes y cada uno es independientemente Cl, Br, I, un grupo arilo sustituido o un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido; y, Y es O, S, Se,  $NR_1$ ,  $R_1C-CR_2$  o  $R_1C=CR_2$ , en donde  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y cada uno es independientemente H o un grupo orgánico.

Los grupos arilo son, preferentemente, grupos  $C_6-C_{18}$ -arilo, por ejemplo, fenilo, naftilo o antracilo. Los grupos heteroarilo contienen uno o más heteroátomos, por ejemplo, N, O o S, en el anillo. Los grupos heteroarilo son, preferentemente, grupos  $C_3-C_{14}$ -heteroarilo. Preferentemente, los grupos heteroarilo contienen 1, 2 o 3 heteroátomos en el anillo, con mayor preferencia 1 o 2 heteroátomos, aún con mayor preferencia 1 heteroátomo. Preferentemente, el heteroátomo es N o S, con mayor preferencia S. Algunos ejemplos de grupos heteroarilo incluyen piridinilo, piridazinilo, pirimidilo, pirazilo, triazinilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, (1,2,3)-triazolilo, (1,2,4)-triazolilo, pirazinilo, pirimidinilo, tetrazolilo, furilo, tienilo, isoxazolilo, tiazolilo, isoxazolilo, oxazolilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, indolilo, 1H-indazolilo, indolinilo, benzopirazolilo, 1,3-benzodioxolilo, benzoxazolilo, purinilo, tetralinilo, cumarinilo, cromonilo, quinolinilo, isoquinolinilo, bencimidazolilo, quinazolinilo, pirido [2,3-b]pirazinilo, pirido[3,2-c]piridazinilo, pirido[3,4-b]-piridinilo, 2(1H)-quinolonilo, 1(2H)-isoquinolonilo,

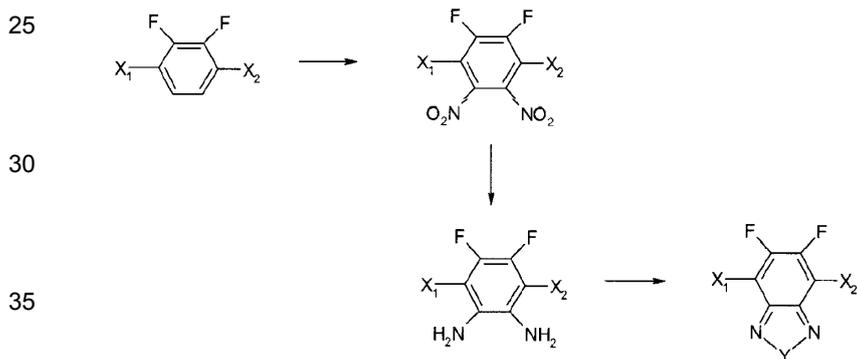
1,4-bencisoxinilo, naftiridinilo, benzotiazolilo, quinoxalinilo, benzoxazinilo, ftalazinilo y cinolinilo. El grupo arilo o heteroarilo es preferentemente fenilo o tienilo, con mayor preferencia tienilo. Los grupos arilo están sustituidos, mientras que los grupos heteroarilo pueden estar no sustituidos o sustituidos. Los sustituyentes pueden ser cualquier resto adecuado, por ejemplo, uno o más de halo (por ejemplo, F, Cl, Br, I), hidroxilo, oxo, amino, amido, carboxi, nitro, tio, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquenilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquinilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo, C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>-alcarilo, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alcoxi, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquenoxi, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquinox, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-ariloxi, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilamino, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-dialquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alcamido, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-carboxi o C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-carbonilo. Preferentemente, el sustituyente es uno o más de Cl, Br o C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo. Los sustituyentes pueden a su vez estar sustituidos por otros sustituyentes definidos en la lista anterior.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son preferentemente independientemente H, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquenilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquinilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo, C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>-alcarilo, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alcoxi, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquenoxi, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquinox, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-ariloxi, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilamino, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-dialquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alcamido, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-carboxi o C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-carbonilo, o R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub> tomados junto con Y forman un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-carbocíclico o C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>-heterocíclico. Los grupos carbocíclicos y heterocíclicos pueden ser, por ejemplo, grupos arilo y heteroarilo como se definió anteriormente. R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> pueden o no estar sustituidos con uno o más de los sustituyentes enumerados anteriormente en relación con los grupos arilo y heteroarilo definidos para X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub>.

Preferentemente, X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son Br, tienilo, tienilo bromado, tienilo sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo o tienilo bromado sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo. Preferentemente, X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> son lo mismo. Y es, preferentemente, S o Se, con mayor preferencia S.

20 Síntesis de monómeros

Los compuestos de Fórmula (I) pueden prepararse como se muestra en el Esquema 2.



Esquema 2

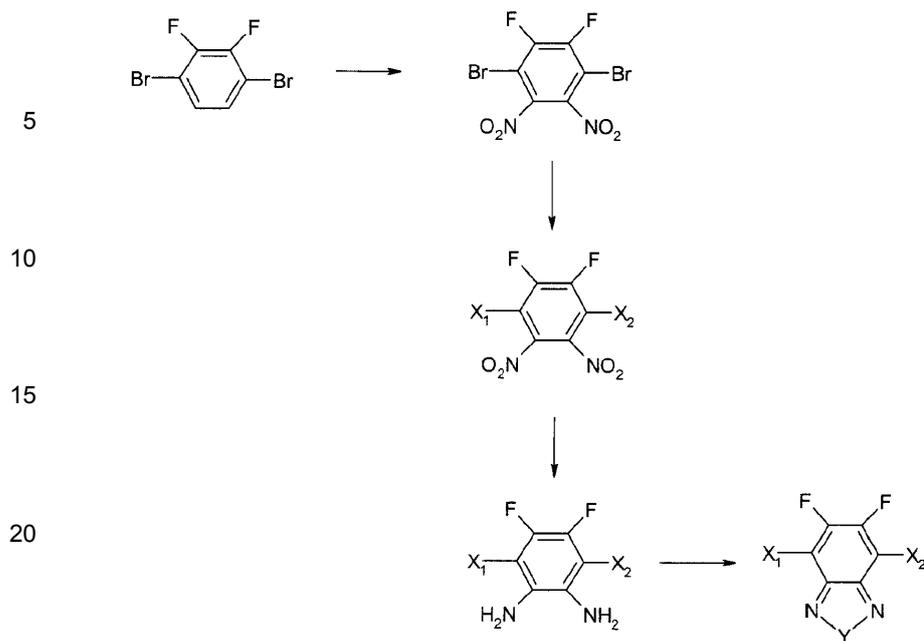
40 En el Esquema 2, se usa 1,4-disustituido-2,3-difluorobenceno como material de partida, que puede prepararse mediante métodos que se conocen generalmente a partir de o-difluorobenceno (Dunn 2006). La nitración de 1,4-disustituido-2,3-difluorobenceno introduce dos grupos nitro en las posiciones 5 y 6 del anillo de benceno. La nitración puede lograrse mediante métodos que se conocen generalmente, tal como el descrito por Uno y otros (Uno 1980). Los dos grupos nitro se reducen luego a dos grupos amino que pueden reaccionar con otros compuestos para formar una estructura de anillos fusionados. La reducción de los grupos nitro a grupos amino puede llevarse a cabo mediante métodos que se conocen generalmente (Kitamura 1996), por ejemplo, con metales reductores tales como hierro en condiciones ácidas. El cierre de los anillos puede lograrse mediante reacciones que se conocen generalmente en las que los átomos de hidrógeno amino se combinan con grupos salientes en compuestos que comprenden el resto Y (Kitamura 1996).

50 Alternativamente, los compuestos de Fórmula (I) pueden prepararse como se muestra en el Esquema 3.

55

60

65



Esquema 3

En el Esquema 3, el 2,3-difluoro-1,4-dibromobenceno se nitra de la misma manera que en el Esquema 2. Esto proporciona una mezcla de material mono, di y trinitrado. Se forma un compuesto trinitrado porque uno de los átomos de bromo se sustituirá, además, por un grupo nitro a una temperatura de reacción más alta y con un tiempo de reacción más largo. Después de la separación del compuesto dinitrado, los átomos de bromo del compuesto dinitrado pueden convertirse a grupos X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> por una reacción de acoplamiento apropiada, por ejemplo, una reacción de Stille. Después, los grupos nitro pueden reducirse a grupos amino de la misma manera que en el Esquema 2. El cierre del anillo puede llevarse a cabo después de la misma manera que en el Esquema 2. Los grupos X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> pueden convertirse a otros grupos X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> mediante reacciones adecuadas que se conocen generalmente en la técnica. Por ejemplo, la halogenación, tal como la bromación, puede efectuarse para proporcionar grupos X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> que comprenden grupos halógeno para ayudar en la polimerización adicional del monómero.

#### Síntesis de oligómeros y polímeros

Los compuestos de Fórmula (I) pueden usarse como monómeros para producir oligómeros o polímeros conjugados fluorados mediante métodos que se conocen generalmente, por ejemplo, mediante acoplamiento de Suzuki o acoplamiento de Stille (Lu 2008). Los compuestos de Fórmula (I) tienen propiedades de aceptación de electrones muy fuertes y generalmente copolimerizan con uno o más comonómeros que tienen propiedades donadoras de electrones. Los grupos ilustrativos de comonómeros que tienen propiedades donadoras de electrones incluyen fenilos, tienos, fluorenos, carbazoles, benzoditiofenos, pirroles, indenofluorenos, indolocarbazoles, dibenzosiloles, ditienosiloles, benzo[1,2-b;3,4-b']ditiolenos, benzo[2,1-b:3,4-b']ditioleno, ciclopenta[2,1-b:3,4-b']ditioleno, tieno[3,2-b]tíoleno, tieno[3,4-b]tíoleno y ditieno[3,2-b:2',3'-d] pirroles sustituidos o no sustituidos, donde cualquier sustituyente puede ser uno o más de X<sub>1</sub> o X<sub>2</sub> como se definió anteriormente. Los ejemplos específicos de comonómeros que tienen propiedades donadoras de electrones incluyen 2,7-bis(4,4,5,5,-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-di(2-etilhexil)-fluoreno, fluoreno, carbazol y benzoditíoleno.

Además, además de copolimerizar con uno o más monómeros donadores de electrones, los compuestos de Fórmula (I) pueden copolimerizar, además, con uno o más de otros monómeros aceptores de electrones para producir oligómeros o polímeros que comprenden dos o más monómeros aceptores de electrones diferentes y uno o más monómeros donadores de electrones diferentes. Algunos ejemplos de otros monómeros aceptores de electrones incluyen benzotiadiazol sustituido o no sustituido, tienopirazina, quinoxalina, dihidropirrolol[3,4-]pirrol-1,4-diona, tieno[3,4-b]tíoleno, donde cualquier sustituyente puede ser uno o más de X<sub>1</sub> o X<sub>2</sub> como se definió anteriormente.

Los monómeros aceptores de electrones pueden copolimerizar con monómeros donadores de electrones en diversas proporciones para ajustar las propiedades electrónicas del oligómero o polímero resultante. La relación de monómero aceptor de electrones a monómero donador de electrones puede estar en un intervalo de 1:99 a 99:1 % en moles, preferentemente, de 40:60 a 60:40 % en moles. En oligómeros o polímeros en los que están presentes otros monómeros aceptores de electrones, la relación de monómeros entre los compuestos de Fórmula (I) y los otros monómeros aceptores de electrones es, preferentemente, de 99:1 a 10:90 % en moles.

Los oligómeros y polímeros de la presente invención tienen, preferentemente, de 2 a 20000 unidades monoméricas, con mayor preferencia de 10 a 10000 unidades monoméricas.

5 Los oligómeros y polímeros de la presente invención pueden moldearse como películas delgadas o membranas mediante métodos que se conocen generalmente en la técnica, por ejemplo, revestimiento por rotación, fundición o impresión, y finalmente se ensamblan en dispositivos electrónicos orgánicos.

Ejemplo 1: Síntesis del monómero fluorado (Monómero 2)

10 Etapa 1: Síntesis de 2,3-difluoro-1,4-dibromo-5,6-dinitro-benceno

15 El 2,3-difluoro-1,4-dibromo-benceno como materia prima de partida se sintetizó de acuerdo con métodos anteriores (Dunn 2006). En un matraz de 250 ml, se adicionó ácido sulfúrico concentrado (50 ml) y se enfrió a 0-5 °C en un baño de agua helada. Se adicionaron lentamente ácido nítrico fumante (50 ml) y 2,3-difluoro-1,4-dibromo-benceno (10 g, 36,8 mmol). Después, el matraz se calentó a 65 °C durante 14 h. La mezcla se precipitó después en agua helada. El sólido amarillo resultante se filtró y purificó mediante cromatografía en columna con una mezcla de hexano y diclorometano (1:4 v/v) para proporcionar 2,3-difluoro-1,4-dibromo-5,6-dinitro-benceno (3,5 g, 26 %). Los espectros de RMN <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F fueron los esperados.

20 Etapa 2: Síntesis de 2,3-difluoro-1,4-di(2-tienil)-5,6-dinitro-benceno

25 Se adicionaron 2,3-difluoro-1,4-dibromo-5,6-dinitro-benceno (3,62 g, 10,0 mmol), 2-tributylestannil-tiofeno (8,21 g, 22,0 mmol) y diclorobis(trifenilfosfina) paladio (0,28 g, 0,40 mmol) en un matraz de 250 ml equipado con un condensador. Después de desgasificar y purgar con Ar tres veces, se adicionaron 100 ml de tetrahidrofurano seco (THF). Después la mezcla se calentó a reflujo en Ar durante 54 h. El THF se eliminó mediante evaporación y el sólido restante se purificó mediante cromatografía en columna para proporcionar 2,3-difluoro-1,4-di(2-tienil)-5,6-dinitro-benceno como un polvo amarillo (3,0 g, 82 %). Los espectros de RMN <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F fueron los esperados.

30 Etapa 3: Síntesis de 2,3-difluoro-1,4-di(2-tienil)-5,6-diamino-benceno

35 Se agitaron 2,3-difluoro-1,4-di(2-tienil)-5,6-dinitro-benceno (3,0 g, 8,15 mmol), polvo de hierro (5,5 g, 98 mmol) y ácido acético (100 ml) a 45 °C durante 4 h. Después la mezcla se vertió en una solución fría de NaOH al 5 % (250 ml) y se extrajo con dietiléter tres veces. La fase de éter se lavó con una solución de NaHCO<sub>3</sub>, se secó sobre MgSO<sub>4</sub> y se concentró. La purificación mediante cromatografía de columna proporcionó 2,3-difluoro-1,4-di(2-tienil)-5,6-diamino-benceno como un polvo amarillo (2,1 g, 84 %). Los espectros de RMN <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F fueron los esperados.

Etapa 4: Síntesis de 5,6-difluoro-4,7-di(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol

40 Se adicionó 2,3-difluoro-1,4-di(2-tienil)-5,6-diamino-benceno (1,2 g, 3,9 mmol) a un pequeño matraz y se purgó con Ar tres veces. Después, se adicionó piridina seca (24 ml), N-tionilanilina (1,08 g, 7,8 mmol) y clorotrimetilsilano (0,76 g, 7,0 mmol). La mezcla se agitó a 80 °C durante 16 h antes de verterla en agua helada. Después el precipitado amarillo se filtró y se lavó con una mezcla de etanol y agua (1: 1 v/v) para proporcionar 5,6-difluoro-4,7-di(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol como un sólido amarillo (1,3 g, 98 %). Los espectros de RMN <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F fueron los esperados.

45 Etapa 5: Síntesis de 5,6-difluoro-4,7-di(5-bromo-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol

50 Se agitaron 5,6-difluoro-4,7-di(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol (1,07 g, 3,18 mmol), N-bromosuccinimida (1,132 g, 6,36 mmol) y o-dicloroenzono (20 ml) a 55 °C durante 3 h. Después se eliminó el o-diclorobenceno mediante destilación a vacío y el sólido restante se lavó con etanol y agua antes de la purificación adicional mediante recristalización en tolueno (45 ml) para proporcionar cristales amarillos de 5,6-difluoro-4,7-di(5-bromo-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol (monómero 2) (1,32 g, 84 %). Los espectros de RMN <sup>1</sup>H y <sup>19</sup>F fueron los esperados.

Ejemplo 2: Síntesis de otros monómeros

55 De manera similar a la síntesis del monómero 2 en el Ejemplo 1, se sintetizaron otros cuatro monómeros. La Tabla 1 enumera cinco ejemplos de monómeros que se sintetizaron de esta manera.

Tabla 1

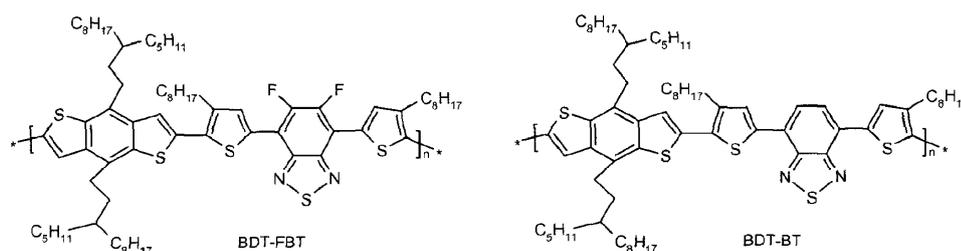
60

65

Compuesto	Estructura
Monómero 1	
Monómero 2	
Monómero 3	
Monómero 4	
Monómero 5	

Ejemplo 3: Síntesis del polímero conjugado fluorado BDT-FBT a partir del monómero 3

Se adicionaron 2,6-bis(trimetilestaño)-4,8-bis(3-pentil undecil)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófenos (0,289 g, 0,300 mmol), 5,6-difluoro-4,7-bis(5'-bromo-3,4'-dioctil-2,2'-bitiofen-5-il)-2,1,3-benzotiadiazol (0,205 g, 0,300 mmol) cuidadosamente purificados en un matraz pequeño y purgado con Ar varias veces. Después se adicionó  $(PPh_3)_4Pd(0)$  (1 % en moles) en una caja seca. Se adicionó tolueno (8 ml). La mezcla se agitó y se calentó a reflujo durante 24 h antes de verterse en metanol. El polímero similar a fibra resultante (BDT-FBT) se filtró y se lavó con hexano y acetona para proporcionar un sólido rojo (0,20 g, 57 %). Los espectros de RMN  $^1H$  y  $^{19}F$  fueron los esperados. Se sintetizó un polímero no fluorado (BDT-BT) de una manera similar excepto que se usó un monómero no fluorado (Lu 2008). Las estructuras de BDT-FBT y BDT-BT se muestran en el Esquema 4.



Esquema 4

## Ejemplo 4: Caracterización del polímero BDT-FBT

BDT-FBT y BDT-BT se caracterizaron por solubilidad, calorimetría de barrido diferencial (DSC), espectroscopía ultravioleta (UV) y voltametría cíclica (CV). Se fabricaron transistores de película delgada (TFT) basados en estos dos polímeros y se comparó su rendimiento.

El polímero no fluorado BDT-BT muestra cierta solubilidad en diclorobenceno (DCB) a temperatura ambiente mientras que el polímero fluorado BDT-FBT solo puede disolverse en DCB a una temperatura superior a 60 °C. Ambos polímeros muestran espectros de absorción UV similares en solución y como una película.

Con referencia a la Figura 1, la calorimetría de barrido diferencial (DSC) muestra que BDT-FBT tiene un máximo de fusión a una temperatura más alta (aproximadamente 340 °C) que BDT-BT (aproximadamente 300 °C) lo que indica una mayor capacidad de cristalización para BDT-FBT sobre la contraparte no fluorada. El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se llevó a cabo en un TA Instruments DSC 2920 bajo nitrógeno a una velocidad de calentamiento/enfriamiento de 10 °C/min.

Con referencia a la Figura 2, la voltametría cíclica (CV) en BDT-FBT y BDT-BT muestra que BDT-FBT tiene mayor estabilidad oxidativa que la contraparte no fluorada. Los resultados de CV indican que BDT-FBT tiene un HOMO y LUMO más bajo que BDT-BT en aproximadamente 0,15 eV. Las mediciones de voltametría cíclica se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos bajo argón mediante el uso de un electrodo de plata y sal  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  0,1 M en  $\text{CH}_3\text{CN}$  anhidro como electrolito de soporte.

Los transistores de película fina de contacto de fondo se fabricaron mediante el revestimiento por rotación de solución de BDT-BT y BDT-FBT a 60 °C en obleas de n-Si fuertemente dopadas con una sobrecapa de  $\text{SiO}_2$  (230 nm,  $C_i = 15 \text{ nF/cm}^2$ ). Después los electrodos de oro de drenaje y fuente se pulverizaron sobre la superficie de los polímeros. La longitud y el ancho del canal del transistor son 20  $\mu\text{m}$  y 10 mm, respectivamente. Las características del voltaje actual (*JV*) se midieron con un analizador de parámetros de semiconductores controlado por computadora (HP4145A) en una caja de balón de  $\text{N}_2$ . La movilidad del agujero se dedujo del régimen de saturación de las características del *JV*. Se encontró que las movilidades del agujero en las TFT eran BDT-BT =  $2,12 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  y BDT-FBT =  $4,88 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ .

## Ejemplo 5: Fabricación de una celda solar a partir del polímero BDT-FBT

Las celdas solares poliméricas se fabricaron con una estructura general de ITO/PEDOT:PSS/Polímero:PC<sub>71</sub>BM/LiF/Al. Los sustratos de vidrio de óxido de indio y estaño (ITO) modelados se limpiaron con detergente antes de la sonicación en acetona de grado CMOS e isopropanol durante 15 minutos. El residuo orgánico se eliminó adicionalmente de los sustratos mediante tratamiento con UV-ozono durante 10 min. Después se revistió por rotación una capa fina de PEDOT:PSS (Clevios P, HC Starck, 45 nm) y se secó durante 1 hora a 120 °C. El polímero BDT-FBT y PC<sub>71</sub>BM (ADS) (relación en peso 1:2) se disolvieron en 1,2,4-triclorobenceno a 80 °C. La solución se filtró y se revistió por rotación en la parte superior de la capa de PEDOT:PSS. El borde de la capa de PEDOT:PSS y la capa activa se eliminó mecánicamente antes de que se crearan capas de Al de 100 nm y LiF de 1,0 nm por evaporación térmica a través de una máscara de sombra a una presión de  $5 \times 10^{-7}$  mbar en un sistema Boc Edwards Auto 500.

Las características actuales de densidad-voltaje (J-V) de los dispositivos se midieron con un medidor de fuente digital Keithley 2400 bajo masa de aire simulada (AM) 1,5 con irradiación solar de 100 mW/cm<sup>2</sup> (Sciencetech Inc., SF150). La Fig. 3 representa una curva J-V típica que muestra una  $V_{oc}$  de 0,67 V, una densidad de corriente de cortocircuito ( $J_{sc}$ ) de 8,3 mA/cm<sup>2</sup> y un factor de relleno (FF) de 0,57. La eficiencia de conversión de potencia (PCE) alcanzó el 3,2 %.

## Referencias:

- Babudri F, Farinola GM, Naso F, Ragni R. (2007) Chem. Commun. 1003-1022.
- Burroughes J, Towns C, Pounds T, Halls J. (2002) publicación internacional de patente WO 02/059121 publicada el 1 de agosto de 2002.
- Dunn J, Elworthy TR, Stefanidis D, Sweenet ZK. (2006) publicación internacional de patente WO 2006/010545 publicada el 2 de febrero de 2006.
- Fauver JS, Fagerburg DR. (1995) Patente de Estados Unidos 5,386,069 concedida el 31 de enero de 1995.
- Heeney M, Farrand L, Giles M, Thompson M, Tierney S, Shkunov M, Sparrowe D, McCulloch I. (2004) Patente de Estados Unidos 6,676,857 concedida el 13 de enero de 2004.
- Inbasekaran M, Woo EP, Wu W, Bernius MT. (2000) publicación internacional de patente WO 00/46321 publicada el 10 de agosto de 2000.
- Kitamura C, Tanaka S, Yamashita Y. (1996) Chem. Mater. 8, 570-578.

Lu J, Liang F, Drolet N, Ding J, Tao Y, Movileanua R. (2008) Chem. Commun. 5315-5317.

Uno T, Takagi K, Tomoeda M. (1980) Chem. Pharm. Bull. 28(6), 1909-1912.

5

Zhang C. (2004) Patente de patente de Estados Unidos 2004/0229925 publicada el 18 de noviembre de 2004.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

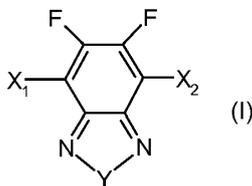
55

60

65

Reivindicaciones

1. Un compuesto de la Fórmula (I):



15 donde:  $X_1$  y  $X_2$  son iguales o diferentes y cada uno es independientemente Cl, Br, I, un grupo arilo sustituido o un grupo heteroarilo sustituido o no sustituido; y, Y es O, S, Se,  $NR_1$ ,  $R_1C-CR_2$  o  $R_1C=CR_2$ , en donde  $R_1$  y  $R_2$  son iguales o diferentes y cada uno es independientemente H o un grupo orgánico.

2. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los grupos arilo son grupos  $C_6-C_{18}$ -arilo y los grupos heteroarilo son grupos  $C_3-C_{14}$ -heteroarilo que tienen uno o más de N, O o S en el anillo.

- 20 3. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde los sustituyentes en el grupo arilo o heteroarilo son uno o más de halo, hidroxilo, oxo, amino, amido, carboxilo, nitro, tio,  $C_1-C_{20}$ -alquilo,  $C_2-C_{20}$ -alquenoilo,  $C_2-C_{20}$ -alquinoilo,  $C_6-C_{20}$ -arilo,  $C_7-C_{24}$ -alcarilo,  $C_1-C_{20}$ -alcoxi,  $C_2-C_{20}$ -alquenoxi,  $C_2-C_{20}$ -alquinoxi,  $C_6-C_{20}$ -ariloxi,  $C_1-C_{20}$ -alquilamino,  $C_2-C_{40}$ -dialquilamino,  $C_1-C_{20}$ -alcamido,  $C_2-C_{20}$ -carboxilo  $C_1-C_{20}$ -carbonilo.

- 25 4. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde los grupos arilo son fenilo, naftilo o antracilo y los grupos heteroarilo son piridinilo, piridazinilo, pirimidilo, pirazilo, triazinilo, pirrolilo, pirazolilo, imidazolilo, (1,2,3)-triazolilo, (1,2,4)-triazolilo, pirazinilo, pirimidinilo, tetrazolilo, furilo, tienilo, isoxazolilo, tiazolilo, isoxazolilo, oxazolilo, benzofuranilo, benzotiofenilo, indolilo, 1H-indazolilo, indolinilo, benzopirazolilo, 1,3-benzodioxolilo, benzoxazolilo, purinilo, tetralinilo, cumarinilo, cromonilo, quinolinilo, isoquinolinilo, bencimidazolilo, quinazolinilo, pirido[2,3-b]pirazinilo, pirido[3,2-c]piridazinilo, pirido[3,4-b]-piridinilo, 2(1H)-quinolonilo, 1(2H)-isoquinolonilo, 1,4-bencisoxazinilo, naftiridinilo, benzotiazolilo, quinoxalinilo, benzoxazinilo, ftalazinilo o cinolinilo.
- 30

5. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde  $X_1$  y  $X_2$  son iguales o diferentes y cada uno es independientemente Br, tienilo, tienilo bromado, tienilo sustituido con  $C_1-C_{20}$ -alquilo o tienilo bromado sustituido con  $C_1-C_{20}$ -alquilo.
- 35

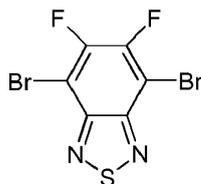
6. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, en donde  $X_1$  y  $X_2$  son iguales y son Br, tienilo bromado o tienilo bromado sustituido en octilo.

- 40 7. El compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde  $R_1$  y  $R_2$  son independientemente H,  $C_1-C_{20}$ -alquilo,  $C_2-C_{20}$ -alquenoilo,  $C_2-C_{20}$ -alquinoilo,  $C_6-C_{20}$ -arilo,  $C_7-C_{24}$ -alcarilo,  $C_1-C_{20}$ -alcoxi,  $C_2-C_{20}$ -alquenoxi,  $C_2-C_{20}$ -alquinoxi,  $C_6-C_{20}$ -ariloxi,  $C_1-C_{20}$ -alquilamino,  $C_2-C_{40}$ -dialquilamino,  $C_1-C_{20}$ -alcamido,  $C_2-C_{20}$ -carboxilo o  $C_1-C_{20}$ -carbonilo, o  $R_1$  y/o  $R_2$  tomados junto con Y forman un grupo  $C_6-C_{20}$ -carbocíclico o  $C_3-C_{24}$ -heterocíclico.

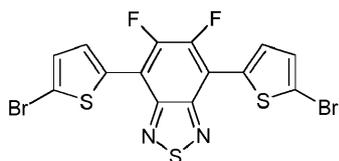
- 45 8. El compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde Y es S.

9. El compuesto de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde Y es Se.

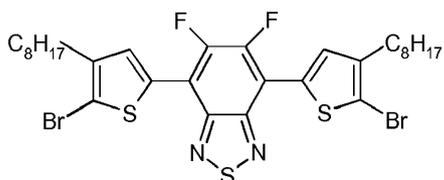
- 50 10. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, el compuesto tiene la estructura



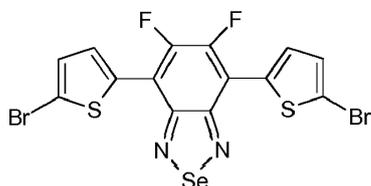
- 60 11. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, el compuesto tiene la estructura



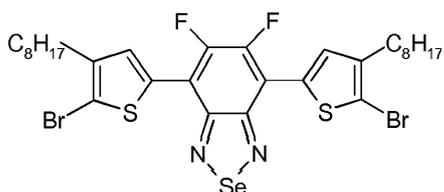
12. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, el compuesto tiene la estructura



13. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, el compuesto tiene la estructura



14. El compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, el compuesto tiene la estructura



15. Un oligómero o polímero que comprende un monómero aceptor de electrones de Fórmula (I) como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, copolimerizado con un comonómero donador de electrones.

- 40
- 45
16. El oligómero o polímero de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el comonómero donador de electrones es uno o más de un fenilo, tieno, fluoreno, carbazol, benzoditiofeno, pirrol, indenofluoreno, indolocarbazol, dibenzosilol, ditiensilol, benzo[1,2-b; 3,4-b]ditiiofeno, benzo[2,1-b:3,4-b']ditiiofeno, ciclopenta[2,1-b:3,4-b']ditiiofeno, tieno[3,2-b]tiofeno, tieno[3,4-b]tiofeno o ditiio[3,2-b:2',3'-d]pirrol sustituido o no sustituido, donde el sustituyente, si está presente, es uno o más de Cl, Br, I, un grupo arilo sustituido, un grupo heteroarilo o un grupo heteroarilo sustituido, en donde los sustituyentes en el grupo arilo o heteroarilo son uno o más de halo, hidroxí, oxo, amino, amido, carboxi, nitro, tio, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquenilo, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquinilo, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-arilo, C<sub>7</sub>-C<sub>24</sub>-alcarilo, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alcoxi, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquenoxi, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-alquinoxí, C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub>-ariloxi, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alquilamino, C<sub>2</sub>-C<sub>40</sub>-dialquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-alcamido, C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>-carboxi o C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-carbonilo.

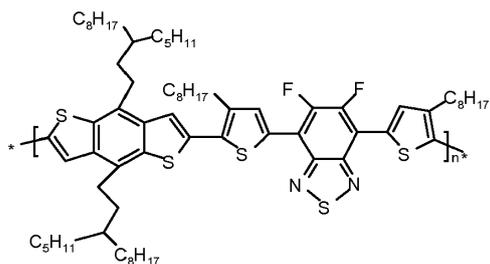
- 50
17. El oligómero o polímero de acuerdo con la reivindicación 15, en donde el comonómero donador de electrones es fluoreno, carbazol o benzoditiofeno.

18. El oligómero o polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 17, que comprende, además, uno o más monómeros aceptores de electrones distintos del monómero de Fórmula (I).

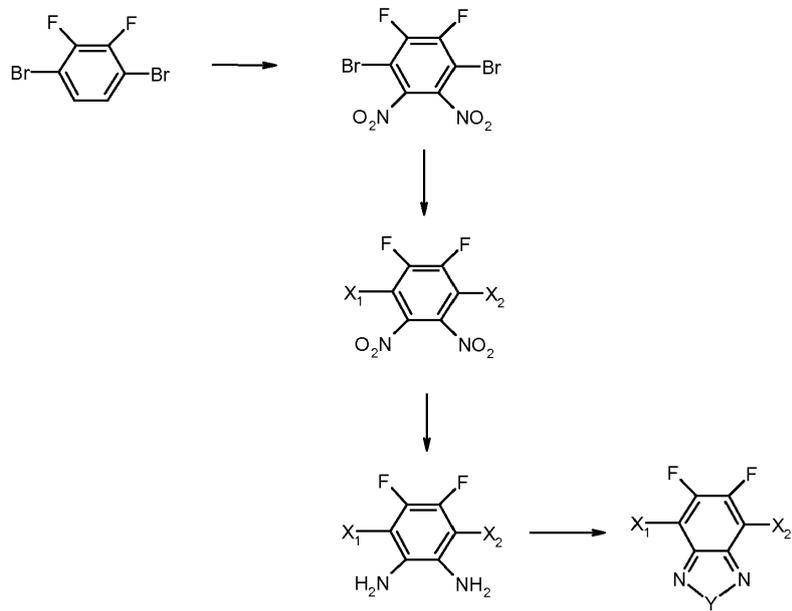
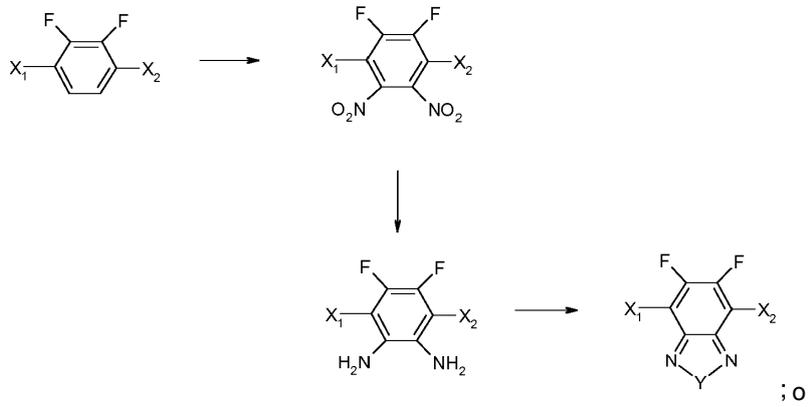
- 55
- 60
19. El oligómero o polímero de acuerdo con la reivindicación 18, en donde uno o más monómeros aceptores de electrones distintos del monómero de Fórmula (I) es un benzotiadiazol, tienopirazina, quinoxalina, dihidropirrolol[3,4-]pirrol-1,4-diona, tieno[3,4-b]tiofeno sustituido o no sustituido, donde el sustituyente, si está presente, es uno o más de Cl, Br, I, un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>-arilo o un grupo C<sub>3</sub>-C<sub>14</sub>-heteroarilo que tiene uno o más de N, O o S en el anillo.

20. El oligómero o polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19 que tiene una relación de monómero aceptor de electrones con respecto a comonómero donador de electrones en un intervalo de 1:99 a 99:1 % en moles.

21. El oligómero o polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 19 que tiene una relación de monómero aceptor de electrones con respecto a comonómero donador de electrones en un intervalo de 40:60 a 60:40 % en moles.
22. El oligómero o polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 21, que comprende de 2 a 20000 unidades monoméricas.
23. El oligómero o polímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 21, que comprende de 10 a 10000 unidades monoméricas.
24. El oligómero o polímero de acuerdo con la reivindicación 15, el oligómero o polímero tiene la estructura



25. Una película o membrana que comprende el oligómero o polímero como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 15 a 24.
26. Uso de la película o membrana como se define en la reivindicación 25 en un dispositivo electrónico orgánico.
27. El uso de acuerdo con la reivindicación 26, en donde el dispositivo es un dispositivo optoelectrónico, un dispositivo de electroluminiscencia o un transistor de efecto de campo.
28. El uso de acuerdo con la reivindicación 26, en donde el dispositivo es un sensor óptico o un dispositivo fotovoltaico.
29. El uso de acuerdo con la reivindicación 26, en donde el dispositivo es una celda solar.
30. Un proceso para producir un compuesto de Fórmula (I) como se definió en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 que comprende:



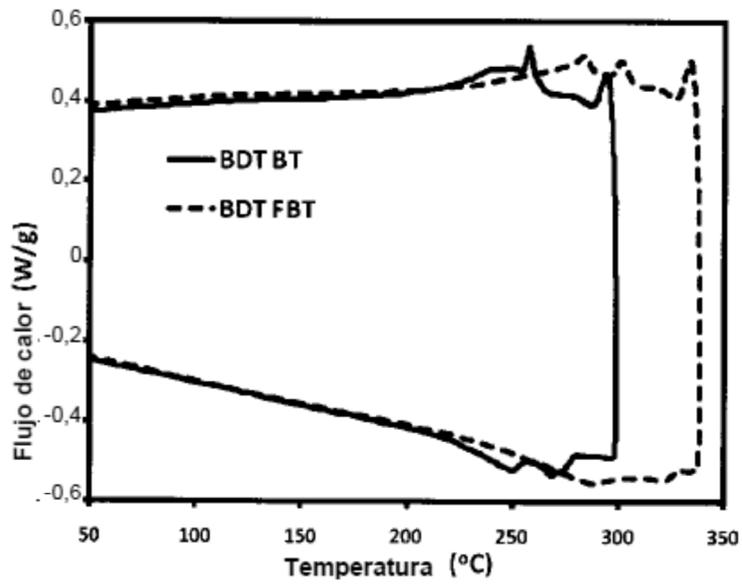


Figura 1

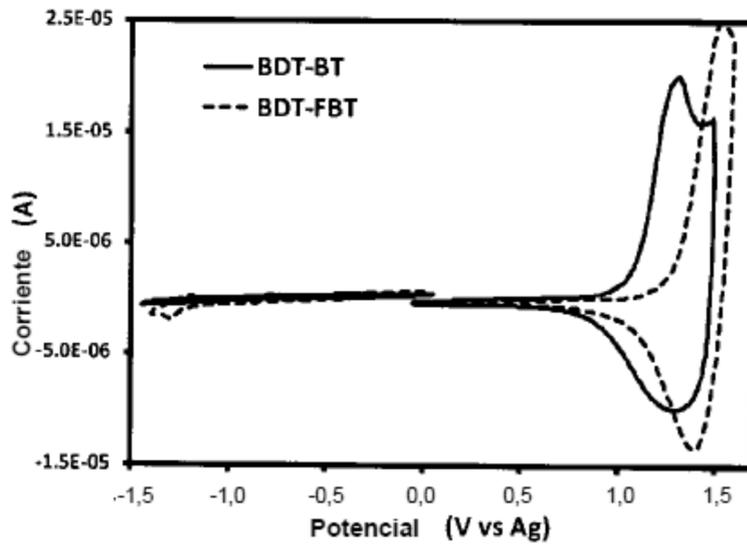


Figura 2

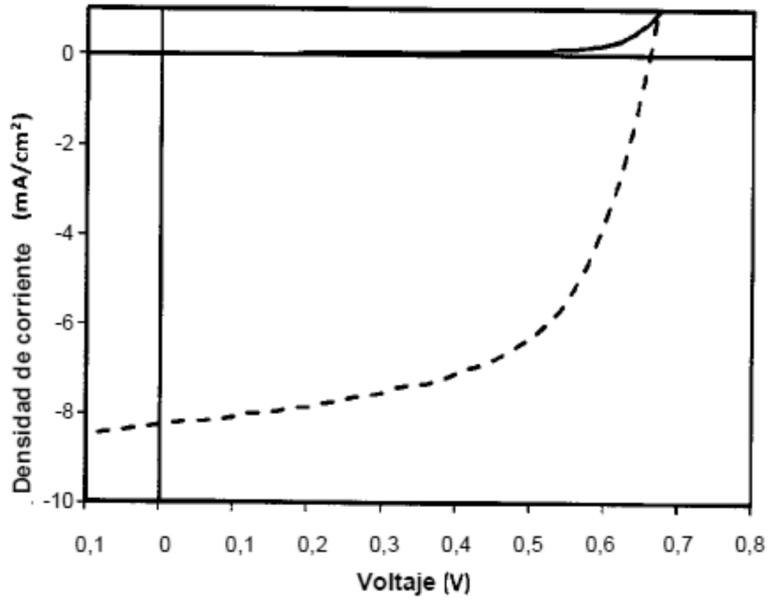


Figura 3