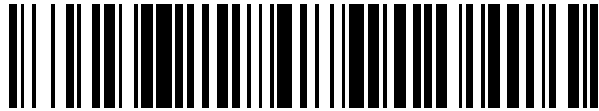


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 781 101**

51 Int. Cl.:

C07D 417/14 (2006.01)
C07C 65/26 (2006.01)
C07C 35/21 (2006.01)
C07C 69/92 (2006.01)
C07C 43/225 (2006.01)
C07D 207/452 (2006.01)
C07D 285/14 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2015 PCT/GB2015/051164**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **22.10.2015 WO15159098**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2015 E 15727031 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.03.2020 EP 3131898**

54 Título: **Derivados de fluoroalquilfluoreno**

30 Prioridad:

17.04.2014 GB 201406977

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

28.08.2020

73 Titular/es:

**LOMOX LIMITED (100.0%)
Bank House, Market Square, Congleton
Cheshire CW12 1ET, GB**

72 Inventor/es:

**KOCH, GENE CARL;
JUDD, LUKE WILLIAM y
ALDRED, MATTHEW PHILLIP**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 781 101 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

Derivados de fluoroalquilfluoreno

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a nuevos compuestos con propiedades electrónicas y fotoelectrónicas que los hacen útiles para la producción de dispositivos eléctricos. La invención se refiere además a dispositivos electrónicos que incorporan capas que comprenden estos compuestos en donde estos compuestos funcionan como materiales de transporte de carga o materiales fotoluminiscentes.

Antecedentes de la invención

Los diodos emisores de luz orgánicos (OLED) son diodos emisores de luz en los que el material electroluminiscente emisor es una película de material orgánico que emite luz en respuesta a una corriente eléctrica. La capa orgánica emisiva de un OLED se encuentra entre dos capas de contacto eléctrico. Para una mayor eficiencia, además de una capa emisora de luz, el dispositivo OLED puede incorporar capas de material de transporte de carga entre la capa emisora y la capa de contacto eléctrico. Estas capas de transporte de carga pueden comprender materiales de transporte de huecos o electrones. Estos materiales de transporte de carga pueden permitir que los huecos y electrones que transportan carga migren a través de la capa emisora, facilitando así su combinación para formar un estado unido llamado excitón. Los electrones en los excitones a su debido tiempo se relajan en un estado de energía más baja emitiendo radiación que, para un dispositivo OLED, es de una frecuencia más frecuente en la región visible.

Existe un interés continuo considerable en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades mejoradas que sean adecuadas para su uso en la fabricación de dispositivos OLED. Los materiales que, por ejemplo, funcionan como emisores, transportadores de electrones y transportadores de huecos son de particular interés. Se han desarrollado muchos materiales a lo largo de los años en un intento por producir dispositivos OLED mejorados y, en particular, dispositivos con salida de luz, eficiencia energética y vida útil óptimos. Además, otro objetivo notable es la realización de materiales que permitan simplificar el proceso de fabricación del dispositivo. A pesar de los materiales existentes, existe una necesidad continua de materiales que tengan propiedades como las identificadas anteriormente que posean una combinación superior de propiedades para la fabricación de dispositivos OLED y otros dispositivos electrónicos.

Se sabe que algunos mesógenos reactivos (materiales líquidos cristalinos capaces de ser reticulados químicamente en una matriz polimérica) de la fórmula general:

35



donde A representa un núcleo molecular aromático lineal que comprende un fluoreno sustituido con dos grupos alquilo en C-9, S representa unidades espaciadoras flexibles y B representa grupos de reticulación tales como grupos metacrilato, puede ser útil en la fabricación de dispositivos electrónicos orgánicos. Este es particularmente el caso si B representa un grupo fotoreticulable, ya que los materiales funcionan esencialmente como fotorresistente, es decir, las capas delgadas de estos materiales se pueden modelar en estructuras electrónicas útiles mediante la exposición modelada a la luz, particularmente a la luz UV.

Además, si el núcleo aromático lineal A es de naturaleza luminiscente, estos materiales mesogénicos reactivos se pueden modelar en las capas emisoras de luz activas en dispositivos electroluminiscentes tales como diodos orgánicos emisores de luz (OLEDs) y láseres de diodo orgánico. Sin embargo, los dispositivos OLED en funcionamiento de la estructura B-S-A-S-B han exhibido tiempos de vida decepcionantemente bajos.

Es un objeto de la presente invención proporcionar nuevos materiales que contienen fluoreno para su uso en dispositivos electrónicos que superen, o reduzcan sustancialmente, los problemas asociados con los derivados de fluoreno existentes.

El documento EP1220341 se refiere a dispositivos electroluminiscentes orgánicos y aparatos de visualización. El documento WO 2005004251 se refiere a un material conductor multifluorado para leds para mejorar el acoplamiento de la luz.

55

Resumen de la invención

La presente invención se define por las reivindicaciones adjuntas a la presente. La presente invención proporciona un compuesto 20 como se describe en la reivindicación 1 adjunta a la presente. Se proporciona un polímero de red como se describe en la reivindicación 6 adjunta a la presente. También se proporciona un dispositivo como se describe en la reivindicación 7 adjunta a la presente. La presente invención se refiere al uso del compuesto como se describe en la reivindicación 10 adjunta a la presente.

65 En un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto de Fórmula (I)

ES 2 781 101 T3

D-S¹-A-S²-B¹ Fórmula (I)

en donde:

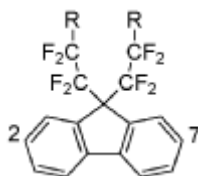
5 A representa -Ar¹- (FL-Ar²)_n- y comprende de 1 a 8 grupos FL;

Ar¹ y Ar² en cada caso se seleccionan independientemente del grupo que comprende Ar^a y un enlace;

10 Ar^a representa un dirradical que comprende 1 resto aromático, heteroaromático o FL, o 2, 3, 4 o 5 restos aromáticos, heteroaromáticos y/o FL conectados mutuamente por un enlace sencillo;

n es un número entero de 1 a 8;

15 FL es un resto fluoreno de la estructura



25 incorporado en la cadena a través de enlaces covalentes en C-2 y C-7;

los grupos R de cada resto FL son idénticos y se seleccionan del grupo que consiste en grupo C₁-C₁₄ alquilo, C₁-C₁₄ haloalquilo, o C₁-C₁₄ fluoroalquilo, C₂-C₁₄ alqueno, acirals ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 grupos CH₂ se reemplazan por un oxígeno siempre que en el grupo R no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico;

30 D representa un grupo reticulable o, cuando B¹ representa un hidrógeno, D representa -B²-S³-B³-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a}, -S³(B²)-B³-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a}, -S³(B²)(B³)-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a}, -S³(B²)(B³), o un grupo reticulable en donde el guion en el extremo izquierdo de la cadena representa el punto de unión a S¹;

35 B¹ representa un grupo reticulable o un átomo de hidrógeno;

B^{1a} representa un grupo reticulable o un átomo de hidrógeno;

40 B² y B³ cada uno representa un grupo reticulable;

S¹, S², S^{1a} y S^{2a} son grupos enlazadores flexibles, que en cada caso se seleccionan independientemente de grupos alquilo C₅-C₁₄ acirals ramificados o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 grupos metileno están sustituidos por un átomo de oxígeno, siempre que no esté presente peróxido, cetal o acetal, que esté conectado a A a través de un enlace o un éter, éster, carbonato, tioéter, amina o enlace amida 20 y que está conectado a través de una unión o un enlace éter, éster, carbonato, tioéter, amina o enlace amida a D, B¹, B², B³ o S³ según lo determinado por la naturaleza de D; y

S³ es un grupo espaciador.

50 En una modalidad, se proporciona un compuesto de la Fórmula Ia en donde los grupos R de cada resto FL son idénticos y se seleccionan del grupo que consiste en un grupo C₂-C₁₀ alquilo, C₂-C₁₀ haloalquilo, C₂-C₁₀ fluoroalquilo, C₂-C₁₀ alqueno, aciral ramificado o de cadena lineal opcionalmente en donde los grupos 1, 2 o 3 CH₂ se reemplazan por un oxígeno no acetal, cetal, peróxido o éter vinílico presente en el grupo R, además en donde D, B¹, B², B³, S, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, Ar¹, Ar², FL y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I).

55 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Ib en donde los grupos R de cada resto FL son idénticos y se seleccionan del grupo que consiste en un grupo C₂-C₁₀ alquilo, C₂-C₁₀ haloalquilo, C₂-C₁₀ fluoroalquilo, C₂-C₁₀ alqueno, de cadena lineal opcionalmente en donde 1, 2 o 3 grupos CH₂ se reemplazan por un oxígeno, ningún acetal, cetal, peróxido o éter vinílico está presente en el grupo R, además en donde D, B¹, B², B³, S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, Ar¹, Ar², FL y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I).

60 En una modalidad, se proporciona un compuesto de la Fórmula Ic en donde los grupos R de cada resto FL son idénticos y se seleccionan del grupo que consiste en un C₂-C₁₀ alquilo y C₂-C₁₀ fluoroalquilo aciral ramificado o de cadena lineal, además en donde D, B¹, B², B³, S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, Ar¹, Ar², FL y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I).

- 5 En una modalidad, se proporciona un compuesto de la Fórmula Id en donde los grupos R de cada resto FL son idénticos y se seleccionan del grupo que consiste en C₁-C₁₄ alquilo, C₂-C₁₀ alquilo, C₃-C₈ alquilo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo aciral ramificado o de cadena lineal, además en donde D, B¹, B², B³, S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, Ar¹, Ar², FL y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I).
- 10 En una modalidad, se proporciona un compuesto de la Fórmula Ie en donde los grupos R de cada resto FL son idénticos y se seleccionan del grupo que consiste en C₁-C₁₄ alquilo, C₂-C₁₀ alquilo, C₃-C₈ alquilo, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, de cadena lineal, además en donde D, B¹, B², B³, S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, Ar¹, Ar², FL y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I).
- 15 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Ig en donde n es un número entero de 1 a 6, opcionalmente de 3 a 6, además en donde D, B¹, B², B³, S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, Ar¹, Ar², FL y R se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id) o (Ie).
- 20 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Ih en donde Ar¹ y Ar² en cada caso se seleccionan independientemente del grupo que comprende Ar^a y un enlace, en donde Ar^a representa un dirradical que comprende 1 resto aromático, heteroaromático o FL, o 2 o 3 restos aromáticos, heteroaromáticos y/o FL conectados mutuamente por un enlace sencillo, además en donde D, B¹, B², B³, S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If) o (Ig).
- 25 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Ii en donde Ar¹ y Ar² en cada caso se seleccionan independientemente del grupo que comprende Ar^a y un enlace, en donde y Ar^a representa un dirradical que comprende 1 resto aromático, heteroaromático o FL, o 2 o 3 restos aromáticos, heteroaromáticos y/o FL conectados mutuamente por enlaces simples, y en donde los restos aromáticos y heteroaromáticos se seleccionan en cada caso independientemente del grupo que consiste en dirradicales 1,4-fenileno, bifenil-4,4'-diilo, terfenil-4,4"-diilo, naftaleno-1,4-diilo, naftaleno-2,6-diilo, tiofeno-2,5-diilo, pirimidina-2,5-diilo, piridina-2,5-diilo, perileno-3,10-diilo, pireno-2,7-diilo, 2,2'-ditiofeno-5,5'-diilo, oxazol-2,5-diilo, 1,3,4-oxadiazol-2,5-diilo, tieno[3,2-b]tiofeno-2,5-diilo, ditiieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno-2,6-diilo, dibenzotiofeno-3,7-diilo, benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1]benzotiofeno-3,9-diilo, tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-diilo, oxazol[5,4-d]oxazol-2,5-diilo, tiazol[5,4-d]oxazol-2,5-diilo, tiazol[4,5-d]tiazol-2,5-diilo, oxazol[4,5-d]oxazol-2,5-diilo, tiazol[4,5-d]oxazol-2,5-diilo, 2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diilo, 4-tien-2-il-2,1,3-benzotiazol-7,5'-diilo, 4,7-ditien-2-il-2,1,3-benzotiazol-5',5"-diilo, imidazo[4,5-d]imidazol-2,5-diilo, 4-alkil-1,2,4-triazol-3,5-diilo, 4-aryl-1,2,4-triazol-3,5-diilo, 4-fenil-1,2,4-triazol-3,5-diilo, 4-(p-terf-butilfenil)-1,2,4-triazol-3,5-diilo, di-1,2,4-triazol[4,5-f:4,5-q]-5,6, 12,13-tetrahidro-5,12-diazadibenz[a,h]antraceno-5,13-diilo, 9-alkilcarbazol-2,7-diilo, 6, 12-dialquilindol[2,3-b]carbazol-2,8-diilo, benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno-2,6-diilo, benzo[1,2-b:5,4-b']ditiofeno-2,6-diilo, [1]benzotieno[3,2-b][1]benzotiofeno-2,7-diilo, benzo[1,2-d:4,5-d']bisoxazol-2,6-diilo, benzo[1,2-d:5,4-d']bisoxazol-2,6-diilo, 5,5-dioxodibenzotiofeno-3,7-diilo, o 6, 12-dialquil-5,5-11, 11-tetraoxobenzo[1,2-b:4,5-b']bis[1]benzotiofeno-3,9-diilo, además en donde D, B¹, B², B³, S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If) o (Ig).
- 30 En una modalidad (por ejemplo, una modalidad en la que los compuestos se van a usar como materiales de transporte de huecos) se proporciona un compuesto de Fórmula Ij en donde Ar¹ y Ar² en cada caso se seleccionan independientemente del grupo que comprende Ar^a y un enlace, en donde y Ar^a representa un dirradical que comprende 1 resto aromático, heteroaromático o FL, o 2 o 3 restos aromáticos, heteroaromáticos y/o FL conectados mutuamente por enlaces simples, y en donde los restos aromáticos y heteroaromáticos se seleccionan en cada caso independientemente del grupo que consiste en dirradicales 1,4-fenileno, bifenil-4,4'-diilo, terfenil-4,4"-diilo, naftaleno-1,4-diilo, naftaleno-2,6-diilo, tiofeno-2,5-diilo, perileno-3, 10-diilo, pireno-2,7-diilo, 2,2'-ditiofeno-5,5'-diilo, tieno[3,2-b]tiofeno-2,5-diilo, ditiieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno-2,6-diilo, dibenzotiofeno-3,7-diilo, benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1]benzotiofeno-3,9-diilo, 9-alkilcarbazol-2,7-diilo, 6, 12-dialquilindol[2,3-b]carbazol-2,8-diilo, benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofeno-2, 6-diilo, benzo[1,2-b:5,4-b']ditiofeno-2,6-diilo, o [1]benzotieno[3,2-b][1]benzotiofeno-2,7-diilo, además en donde D, B¹, B², B³, S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If) o (Ig).
- 35 En una modalidad (por ejemplo, una modalidad en la que los compuestos deben usarse como materiales de transporte de electrones) se proporciona un compuesto de Fórmula Ik en donde Ar¹ y Ar² en cada caso se seleccionan independientemente del grupo que comprende Ar^a y un enlace, en donde y Ar^a representa un dirradical que comprende 1 resto aromático, heteroaromático o FL, o 2 o 3 restos aromáticos, heteroaromáticos y/o FL conectados mutuamente por enlaces simples, y en donde los restos aromáticos y heteroaromáticos se seleccionan en cada caso independientemente del grupo que consiste en dirradicales 1,4-fenileno, bifenil-4,4'-diilo, terfenil-4,4"-diilo, naftaleno-1,4-diilo, naftaleno-2,6-diilo, pirimidina-2,5-diilo, perileno-3, 10-diilo, pireno-2,7-diilo, oxazol-2,5-diilo, 1,3,4-oxadiazol-2,5-diilo, oxazol[4,5-d]oxazol-2,5-diilo, oxazol[5,4-d]oxazol-2,5-diilo, 4-alkil-1,2,4-triazol-3,5-diilo, 4-aryl-1,2,4-triazol-3,5-diilo, 4-fenil-1,2,4-triazol-3,5-diilo, 4-(p-terf-butilfenil)-1,2,4-triazol-3,5-diilo, di-1,2,4-triazol[4,5-f:4,5-q]-5,6, 12,13-tetrahidro-5,12-diazadibenz[a,h]antraceno-5,13-diilo, imidazo[4,5-d]imidazol-2,5-diilo, benzo[1,2-d:4,5-d']bisoxazol-2,6-diilo, benzo[1,2-d:5,4-d'] bisoxazol-2,6-diilo, 5,5-dioxodibenzotiofeno-3,7-diilo, o 6,12-dialquil-5,5-11, 11-tetraoxobenzo[1,2-b:4,5-

b)]bis[1]benzotiofeno-3,9-diilo y además en donde D, B¹, B², B³, S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If) o (Ig).

5 De acuerdo con la invención, se proporciona un compuesto de Fórmula II en donde S¹, S^{1a}, S² y S^{2a} en cada caso se seleccionan independientemente de grupos C₅-C₁₄ alquilo acirales ramificados o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 grupos metileno están sustituidos por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal o peróxido, que esté conectado a A a través de un enlace o un éter, éster, carbonato, tioéter, amina o amida y que está conectado a través de una unión o un enlace éter, éster, carbonato, tioéter, amina o amida a D, B¹, B², B³ o S³ según lo determinado por la naturaleza de D, además en donde D, B¹, B², B³, S³, Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij) o (Ik).

15 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Im en donde S¹, S^{1a}, S² y S^{2a} en cada caso se seleccionan independientemente entre un C aciral ramificado o de cadena lineal con grupos alquilo C₅-C₁₄, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 grupos metileno están sustituidos por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal o peróxido, que esté conectado a A a través de una unión o un enlace éter, éster o carbonato y que está conectado a través de un enlace, un enlace éter, éster o carbonato a D, B¹, B², B³ o S³ según lo determinado por la naturaleza de D, además en donde D, B¹, B², B³, S³, Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij) o (Ik).

20 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula In en donde S¹, S^{1a}, S² y S^{2a} en cada caso se seleccionan independientemente de grupos alquilo C₇-C₁₂ acirales ramificados o de cadena lineal, opcionalmente en donde los grupos metileno 1, 2, 3 o 4 están sustituidos por un átomo de oxígeno siempre que no se produzca acetal, cetal o peróxido, que esté conectado a A a través de un enlace o un éter, éster, carbonato, tioéter, enlace amina o amida y que está conectado a través de una unión, un enlace éter, éster, carbonato, tioéter, amina o amida a D, B¹, B², B³ o S³ según lo determinado por la naturaleza de D, además en donde D, B¹, B², B³, S³, Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij) o (Ik).

30 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Io en donde S¹, S^{1a}, S² y S^{2a} en cada caso se seleccionan independientemente de un grupos alquilo C₇-C₁₂ acirales ramificados o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3 o 4 grupos metileno se sustituyen por un átomo de oxígeno siempre que no se produzca acetal, cetal o peróxido, que esté conectado a A a través de una unión o un enlace éter, éster o carbonato y que está conectado a través de un enlace, un enlace éter, éster o carbonato a D, B¹, B², B³ o S³ según lo determinado por la naturaleza de D, además en donde D, B¹, B², B³, S³, Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij) o (Ik).

35 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Ip en donde B¹, B², B³, y D cuando representa un grupo de reticulación en cada caso representa independientemente un grupo de reticulación activado por radiación, opcionalmente un grupo de reticulación fotopolimerizable, además en donde S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In) o (Io).

40 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Iq en donde B¹, B², B³, y D cuando representa un grupo de reticulación en cada caso se selecciona del grupo que comprende grupos de reticulación de alquenos, además en donde S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In) o (Io).

45 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Ir en donde B¹, B², B³, y D cuando representa un grupo de reticulación en cada caso representa independientemente un grupo de reticulación de alqueno rico en electrones o pobre en electrones, además en donde S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In) o (Io).

50 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Is en donde B¹, B², B³, y D cuando representa un grupo de reticulación en cada caso representa independientemente un grupo de reticulación de alqueno fotopolimerizable, además en donde S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In) o (Io).

55 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula It en donde B¹, B², B³, y D cuando representa un grupo de reticulación en cada caso representa independientemente un grupo de reticulación de alqueno seleccionado del grupo que consiste en ésteres α , β -insaturados de cadena lineal y cíclica, amidas α , β -insaturadas, éteres de vinilo, dienos no conjugados además en donde S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³, Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In) o (Io).

60 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Iu en donde B¹, B², B³, y D cuando representa un grupo de reticulación en cada caso representa independientemente un grupo de reticulación de alqueno seleccionado del grupo que consiste en grupos metacrilato, etacrilato, etilmaleato, etilfumarato, N-maleimido, viniloxi, alquilviniloxi, vinilmaleato, vinilfumarato, N-(2-viniloximaleimido), 1,4-pentadien-3-ilo y 1,4-ciclohexadienilo, además en donde S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, S³,

Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (IL), (Im), (In) o (Io).

5 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Iv en donde S³ representa un grupo alquilo C₁-C₂₀, grupo haloalquilo C₁-C₂₀, un grupo cicloalquilo C₃-C₈, un grupo arilo C₆-C₁₆ o un grupo heteroarilo C₄-C₁₅ o una cadena que consiste en 1, 2, 3, 4 o 5 restos alquilo C₁-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₆ y/o heteroarilo C₄-C₁₅ cada uno conectado independientemente por un enlace, un enlace éter o un enlace éster y en donde S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, D, B¹, B², B³, Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (IL), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It) o (Iu).

10 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Iw en donde S³ representa un grupo C₁-C₁₄ alquilo, un grupo C₁-C₁₄ haloalquilo, un grupo C₅-C₆ cicloalquilo, un grupo C₆-C₁₄ arilo o una cadena que consiste en 1, 2, 3, 4 o 5 restos C₁-C₁₄ alquilo, haloalquilo C₁-C₁₄, cicloalquilo C₃-C₈ y/o arilo C₆-C₁₄ cada uno conectado independientemente por un enlace, un enlace éter o un enlace éster en donde S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, D, B¹, B², B³, Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (IL), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It) o (Iu).

20 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Ix en donde S³ representa un grupo alquilo C₂-C₁₀, un grupo haloalquilo C₂-C₁₀, un grupo cicloalquilo C₅-C₆, un grupo arilo C₆-C₁₄ o una cadena que consiste en 1, 2, 3, 4 o 5 alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₂-C₁₀, cicloalquilo C₃-C₈ y/o radicales arilo C₆-C₁₄ cada uno conectado independientemente por un enlace, un enlace éter o un enlace éster en el que S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, D, B¹, B², B³, Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (IL), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It) o (Iu).

25 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Iy en donde S³ representa un grupo que consiste de tres grupos alquilo C₂-C₁₂ y dos grupos arilo C₆-C₁₆ mutuamente conectados entre sí por un enlace, un enlace éter o un enlace éster; en donde cada grupo arilo C₆-C₁₆ está conectado i) al segundo grupo arilo C₆-C₁₆ por un grupo alquilo C₂-C₁₂, ii) a un reticulador B² o B³ por un grupo alquilo C₂-C₁₂ y iii) directamente a S¹ y S^{1a} y en donde S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, D, B¹, B², B³, Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (IL), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It) o (Iu).

30 En una modalidad, se proporciona un compuesto de Fórmula Iz en donde S³ representa un grupo que consiste en cuatro grupos alquilo C₂-C₁₂ conectados a un grupo arilo C₆-C₁₆ central mutuamente conectado entre sí por un enlace, un enlace éter o un enlace éster en el que el extremo de cada grupo alquilo C₂-C₁₂ independiente no unido al grupo arilo C₆-C₁₆ central termina en una conexión a B², B³, S¹ y S^{1a} y en donde S¹, S^{1a}, S², S^{2a}, D, B¹, B², B³, Ar¹, Ar², FL, R y n se definen como anteriormente para los compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (IL), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It) o (Iu).

35 En una modalidad, se proporciona un polímero en red formado mediante la reticulación de una pluralidad de monómeros de la Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (IL), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It), (Iu), (Iv), (Iw), (Ix), (Iy) o (Iz).

40 También se describe un compuesto con una estructura de acuerdo con la Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (IL), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It), (Iu), (Iv), (Iw), 35 (Ix), (Iy) o (Iz) para usar en la fabricación de un dispositivo OLED.

45 También se describe un dispositivo OLED con una capa emisora que contiene dirradicales de 9,9-fluoroalquil fluoreno 2,7-disustituídos de la fórmula

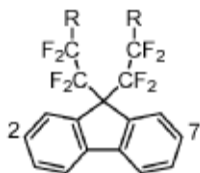


60 en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueno C₂-C₁₄ aciclico ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos.

65 En una modalidad, se proporciona un dispositivo OLED con una capa emisiva que contiene i) una pluralidad de compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (IL), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It), (Iu), (Iv), (Iw), (Ix), (Iy) o (Iz); o ii) un polímero de red formado (u obtenible) entrecruzando una pluralidad de monómeros de la

Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It), (Iu), (Iv), (Iw), (Ix), (Iy) o (Iz).

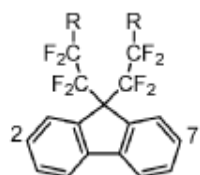
5 También se describe un dispositivo OLED con una capa emisora polimérica que contiene dirradicales de 9,9-fluoroalquil fluoreno 2,7-disustituidos de la fórmula



15 en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o un alqueno C₂-C₁₄ aciral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos, además en donde la capa emisora polimérica se forma (o es obtenible) exponiendo una pluralidad de monómeros a la radiación, opcionalmente en donde la radiación es luz ultravioleta.

20 En una modalidad, se proporciona un dispositivo OLED que contiene una capa emisora polimérica formada (u obtenible) al exponer una pluralidad de monómeros de la Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It), (Iu), (Iv), (Iw), (Ix), (Iy) o (Iz) a la radiación, opcionalmente en donde la radiación es luz ultravioleta.

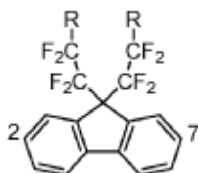
25 También se describe un dispositivo con una capa de transporte de carga que contiene dirradicales de 9,9-fluoroalquil fluoreno 2,7-disustituidos de fórmula



35 en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueno C₂-C₁₄ aciral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos.

40 En una modalidad, aquí se proporciona un dispositivo que contiene una capa de transporte de carga que contiene i) una pluralidad de compuestos de Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It), (Iu), (Iv), (Iw), (Ix), (Iy) o (Iz); o ii) un polímero de red formado (u obtenible) entrecruzando una pluralidad de monómeros de la Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik), (Il), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It), (Iu), (Iv), (Iw), (Ix), (Iy) o (Iz).

45 También se describe un dispositivo con una capa de transporte de carga polimérica que contiene dirradicales de 9,9-fluoroalquil-fluoreno 2,7-disustituidos de la fórmula

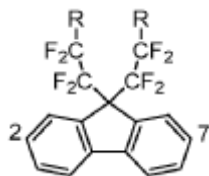


55 en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o un alqueno C₂-C₁₄ aciral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos, además en donde la capa emisora polimérica se forma (o es obtenible) exponiendo los monómeros a radiación, opcionalmente en donde la radiación es luz ultravioleta.

60 En una modalidad, se proporciona un dispositivo que contiene una capa de transporte de carga polimérica formada (u obtenible) exponiendo una pluralidad de monómeros de la Fórmula (I), (Ia), (Ib), (Ic), (Id), (Ie), (If), (Ig), (Ih), (Ii), (Ij), (Ik),

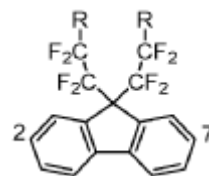
(IL), (Im), (In), (Io), (Ip), (Iq), (Ir), (Is), (It), (Iu), (Iv), (Iw), (Ix), (Iy) o (Iz) a la radiación, opcionalmente en donde la radiación es luz ultravioleta.

5 También se describe un dispositivo que comprende una capa de transporte de carga que contiene dirradicales de 9,9-fluoroalquil-fluoreno 2,7- disustituidos de la fórmula



15 en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alquenoilo C₂-C₁₄ aquiral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos.

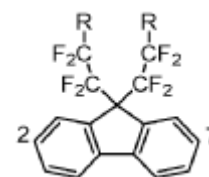
20 También se describe un dispositivo que comprende una interfaz entre una capa de transporte de huecos y una capa de transporte de electrones, en donde una o ambas de dichas capas es una capa que contiene dirradicales de 9,9-fluoroalquil fluoreno 2,7- disustituidos de la fórmula



30 en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alquenoilo C₂-C₁₄ aquiral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos.

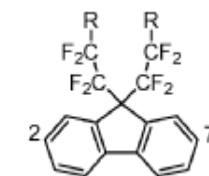
35 También se describe un dispositivo que comprende una interfaz entre una capa de transporte de huecos y una capa de transporte de electrones como se describió anteriormente, además en donde el dispositivo es un dispositivo fotovoltaico o un dispositivo de transistor de película delgada (TFT).

40 También se describe un dispositivo que contiene una pluralidad de capas que comprenden dirradicales de 9,9-fluoroalquil-fluoreno 2,7- disustituidos de la fórmula



50 en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alquenoilo C₂-C₁₄ aquiral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en el que 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos, además, en el que cada capa se forma (o es obtenible) mediante un proceso de deposición secuencial iterativo y polimerización in situ.

55 En una modalidad se proporciona un dispositivo que contiene una pluralidad de estructuras modeladas producidas (u obtenibles) exponiendo una pluralidad de capas de material que comprende dirradicales de 9,9-fluoroalquil-fluoreno 2,7- disustituidos de la fórmula



5 en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueno C₂-C₁₄ aciral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos, a un área de radiación modelada, como la luz ultravioleta, que hace que dicha capa de material se polimerice y luego elimine el material no expuesto y no polimerizado.

10 También se describe un dispositivo que contiene dos o más de las estructuras modeladas mencionadas anteriormente, las estructuras están compuestas de materiales que son de naturaleza electroluminiscente, en donde la longitud de onda de la electroluminiscencia emitida por una estructura modelada es diferente a la longitud de onda de la electroluminiscencia emitida por al menos otra estructura modelada.

También se describe una pantalla de matriz de puntos multicolor que comprende una multiplicidad de píxeles de múltiples colores, cada píxel comprende una o más de las estructuras modeladas mencionadas anteriormente.

15 También se describe un dispositivo que contiene dos o más de las estructuras modeladas mencionadas anteriormente, dichas estructuras están compuestas de materiales que son de naturaleza electroluminiscente, en donde dos o más de las estructuras modeladas mencionadas anteriormente se superponen en una pila, además en donde la longitud de onda electroluminiscente de dos o más de las estructuras modeladas en cada pila son diferentes.

20 También se describe un dispositivo que contiene un material cristalino líquido polimerizado que comprende dirradicales de 9,9-fluoroalquil fluoreno 2,7-disustituidos de la fórmula



30

35 en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueno C₂-C₁₄, aciral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos.

También se describe un dispositivo que contiene un vidrio formado (u obtenible) enfriando un material cristalino líquido que comprende dirradicales de 9,9-fluoroalquil-fluoreno 2,7-disustituidos de la fórmula



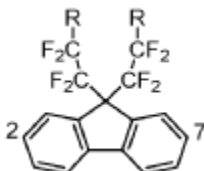
50 en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueno C₂-C₁₄, aciral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos.

55 También se describe un dispositivo que contiene un material cristalino líquido nemático polimerizado que comprende dirradicales de 9,9-fluoroalquil-fluoreno 2,7-disustituidos de la fórmula



en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueniilo C₂-C₁₄, aquiral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetel, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos.

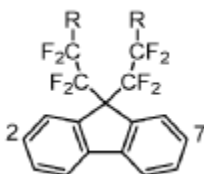
También se describe un dispositivo que contiene una matriz polimérica, formada (u obtenible) al exponer un fluido cristalino líquido que contiene moléculas que comprenden dirradicales de 9,9-fluoroalquil fluoreno 2,7-disustituidos de la fórmula



en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueniilo C₂-C₁₄, aquiral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetel, peróxido o éter vinílico, y derivados fluorados de estos grupos parcialmente o totalmente, a radiación, opcionalmente en donde la radiación es luz ultravioleta.

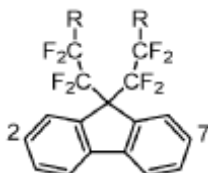
Como se describe en la presente descripción, el dispositivo OLED que contiene una matriz polimérica descrita anteriormente se caracteriza porque la matriz comprende una estructura cristalina líquida nemática que se ha bloqueado en su lugar.

También se describe un dispositivo OLED que contiene una capa emisora de luz que comprende un material con una estructura cristalina líquida uniformemente alineada que contiene moléculas que comprenden dirradicales de 9,9-fluoroalquil-fluoreno 2,7-disustituidos de la fórmula



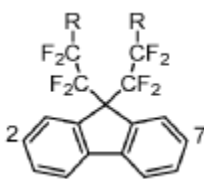
en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueniilo C₂-C₁₄, aquiral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en el que 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no haya acetal, cetel, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos de manera que dicha capa emisora de luz emite luz linealmente polarizada.

También se describe un método para formar un dispositivo que contiene una pluralidad de estructuras modeladas, comprendiendo dicho método exponer una pluralidad de capas de material que comprende dirradicales con 9,9-fluoroalquil-fluoreno 2,7-disustituidos de la fórmula



en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueniilo C₂-C₁₄, aquiral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetel, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos, a un área de radiación modelada, como la luz ultravioleta, que hace que dicha capa de material se polimerice y luego elimine el material no expuesto y no polimerizado.

También se describe una estructura que se fabrica (u obtiene) al exponer una capa de fluido cristalino líquido uniformemente alineado o un vidrio formado (u obtenible) enfriando un fluido cristalino líquido alineado uniformemente que contiene moléculas reticulables que comprenden dirradicales de 9,9-fluoroalquil fluoreno 2,7-disustituidos de la fórmula



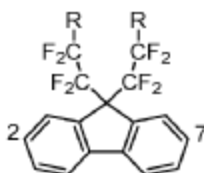
5

10

en donde R representa grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueno C₂-C₁₄, aquiral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en el que 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetel, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos, a un área de radiación modelada, como la luz ultravioleta, en la que dicha exposición a la radiación hace que dicha capa expuesta de material se polimerice y luego elimine el material no expuesto y no polimerizado.

15

También se describe una estructura de emisión de luz polarizada que se fabrica (u obtiene) exponiendo una capa de fluido cristalino líquido uniformemente alineado o un vidrio formado (u obtenible) enfriando un fluido cristalino líquido alineado uniformemente que contiene moléculas reticulables que comprenden dirradicales de 9,9-fluoroalquil fluoreno 2,7-disustituidos de fórmula



20

25

30

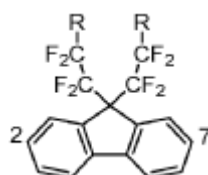
en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueno C₂-C₁₄, aquiral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en el que 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetel, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos, a un área de radiación modelada, opcionalmente luz ultravioleta, en donde dicha exposición a la radiación hace que dicha capa expuesta de material se polimerice, y luego elimine el material no expuesto y no polimerizado.

35

También se describe un dispositivo que comprende dos o más de las estructuras emisoras de luz polarizadas modeladas descritas anteriormente en donde al menos una primera estructura emisora de luz polarizada tiene un eje de polarización de emisión de luz que no está alineado con el de al menos una segunda estructura emisora de luz polarizada.

40

También se describe una pantalla 3D producida (u obtenible) por deposición secuencial de capas alineadas de fluido cristalino líquido uniformemente alineado o un vidrio formado (u obtenible) enfriando un fluido cristalino líquido alineado uniformemente que contiene moléculas reticulables que comprenden dirradicales de 9,9-fluoroalquil fluoreno 2,7-disustituidos de la fórmula



45

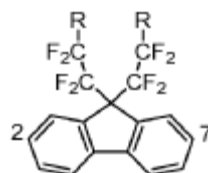
50

55

en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueno C₂-C₁₄, aquiral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en el que 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetel, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos, la polimerización secuencial de las áreas modeladas de cada capa, a su vez, y el lavado secuencial de las áreas no polimerizadas de cada capa, a su vez, para proporcionar estructuras emisoras de luz de modo que la alineación cristalina líquida y, por lo tanto, el eje de polarización de la emisión de luz de cada capa respectiva esté en un dirección diferente a la del eje de polarización de emisión de luz en las respectivas capas adyacentes.

60

También se describe un dispositivo que comprende un polímero que comprende unidades de repetición de 9,9- fluoroalquil fluoreno 2,7-disustituido

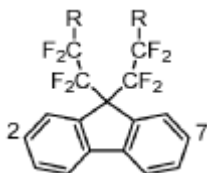


65

en donde R representa grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueno C₂-C₁₄, aciral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos.

5 También se describe un dispositivo OLED que comprende un polímero emisor de luz que comprende la unidad de repetición de 9,9-fluoroalquil fluoreno 2,7-disustituido

10



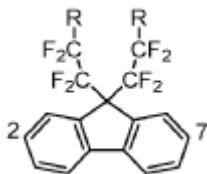
15

en donde R representa grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueno C₂-C₁₄, aciral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos.

20

También se describe un dispositivo OLED que contiene un polímero que comprende unidades de repetición de 9,9-fluoroalquil fluoreno 2,7-disustituido

25



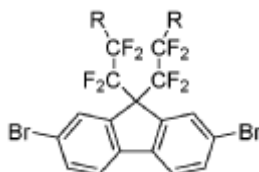
30

en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄ o alqueno C₂-C₁₄, aciral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en el que 1, 2, 3, 4 o 5 de los grupos metileno de R están reemplazados por un átomo de oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico, y derivados parcial o totalmente fluorados de estos grupos y en el que este polímero se utiliza como un dopante emisor de luz en un material huésped que tiene una estructura cristalina líquida.

35

En un aspecto, la invención se refiere al uso de un compuesto

40



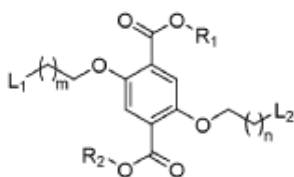
45

para la síntesis de un compuesto como se describe en la presente descripción en el que R en cada caso es un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄, fluoroalquilo C₁-C₁₄, alqueno C₂-C₁₄, aciral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde los grupos 1, 2, 3, 4 o 5 CH₂ se reemplazan por un oxígeno siempre que no haya acetal, cetal, peróxido o éter vinílico en el grupo R. En una modalidad preferente, R en cada caso es un grupo alquilo C₂-C₁₀ aciral ramificado o de cadena lineal. En una modalidad preferente, R en cada caso es un grupo alquilo C₂-C₁₀ aciral ramificado o de cadena lineal. En una modalidad preferente de estos compuestos, los grupos R son idénticos.

50

También se describe un proceso para hacer un material de estructura B¹-S²-A-S¹-S³(B²)(B³)-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a} que implica la etapa de alquilar un oxígeno fenólico con un compuesto de estructura

55



60

65 en donde R₁ y R₂ son independientemente alquilo C₁-₁₂, arilo C₆-₁₀ o heteroarilo C₅-₉;

L₁ y L₂ son grupos salientes seleccionados independientemente, opcionalmente seleccionados de Cl, Br, I, O-Tosilo, O-Mesilo u O-Trifilo; y m y n son un número entero de 1 a 10.

5 También se describe el dietil-2,5-di(bromohexil)oxitereftalato, dietil-2,5-di(clorohexil)oxitereftalato, dietil-2,5-di(yodohexil)oxitereftalato y compuestos análogos con grupos alquilo C₁-C₁₂, arilo C₆-C₁₀ o heteroaril éster C₅-C₉. También se describe el uso de oxitereftalato de dietil-2,5-di(bromohexil)oxitereftalato, dietil-2,5-di(clorohexil)oxitereftalato y dietil-2,5-di(yodohexil)oxitereftalato y compuestos análogos con grupos metilo, propilo, butilo, pentilo y hexil éster como intermedios para la elaboración de materiales reticulables con la estructura general S³ como se define para los
10 compuestos (I), (Iv), (Iw), (Ix) y (Iz) anteriores.

Descripción detallada de la invención

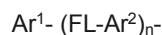
15 De acuerdo a un aspecto de la invención, se proporciona un compuesto del D-S¹-A-S²-B¹ en donde los grupos D, B¹, S¹, S² y A son los grupos químicos definidos en la presente descripción. A representa un grupo de la Fórmula -Ar¹- (FL-Ar²)_n. Las partes componentes del sistema están conectadas entre sí a través de enlaces covalentes.

Este grupo también puede presentarse como un compuesto de Fórmula 1



Fórmula 1

30 Para que la invención se entienda mejor la naturaleza de los grupos constituyentes y su función se define en la presente descripción.



35 Los compuestos de la invención comprenden un grupo -Ar¹- (FL-Ar²)_n-, abreviado como A, que forma un núcleo aromático del compuesto "sustancialmente lineal" o "similar al tornillo". En esta estructura FL es un dirradical de fluoreno de la estructura a continuación



que se incorpora a la cadena a través de enlaces covalentes en C-2 y C-7.

50 El número entero n en -Ar¹- (FL-Ar²)_n- es de 1 a 8. En total cada grupo -Ar¹- (FL-Ar²)_n- comprende de 1 a 8 grupos FL. En ciertos aspectos preferentes, el número de FL en cada grupo -Ar¹- (FL-Ar²)_n- se selecciona de 1 a 6, 1 a 3, 3 a 6, o 5, o 6.

55 En el aspecto preferente cuando los compuestos de la presente invención son adecuados para su uso como emisores de luz cada grupo -Ar¹- (FL-Ar²)_n- comprende entre 3 y 6 grupos FL. Esto se debe a que los valores de n más bajos conducen a moléculas con menor eficiencia de emisión de luz. En modalidades donde los compuestos de la presente invención son adecuados para usar como un transportador de huecos, un transportador de electrones o un huésped para un dopante emisor de luz, -Ar¹- (FL-Ar²)_n- se prefieren grupos con 1 a 3 grupos FL debido a su facilidad de síntesis, puntos de fusión más bajos y solubilidades más altas.

60 En esta estructura -Ar¹- (FL-Ar²)_n- o estructura A, los grupos R de cada FL individual son idénticos cuando n es mayor que 1 debido al potencial de múltiples isómeros del material que dificultan la purificación. Para materiales con n = 1 que tienen diferentes grupos R en diferentes grupos FL puede ser ventajoso porque esto puede hacer que se bajen los puntos de fusión. Los grupos R se seleccionan de un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄, fluoroalquilo C₁-C₁₄, alqueno C₂-C₁₄ aciclico ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en el que 1, 2, 3, 4 o 5 grupos CH₂ se reemplazan por un oxígeno de manera que no esté presente acetal, cetil, peróxido o éter vinílico. En otras palabras, si más de un grupo metileno es reemplazado por un átomo de oxígeno, estará separado del siguiente átomo de oxígeno en la cadena por al menos tres enlaces covalentes. Cuando los grupos R son grupos alqueno, se prefiere que el alqueno sea un alqueno terminal porque la viscosidad del producto puede reducirse incorporando un alqueno terminal en el grupo R.
65

Ar¹ y Ar² en cada caso se seleccionan independientemente del grupo que comprende Ar^a y un enlace. Ar^a representa un dirradical que comprende 1 resto aromático, heteroaromático o FL, o 2, 3, 4 o 5 restos aromáticos, heteroaromáticos y/o FL conectados mutuamente por un enlace sencillo.

5 La cadena Ar general¹- (FL-Ar²)_n es "sustancialmente lineal" y carece de ramificaciones significativas que destruirían su linealidad, su capacidad de alinearse con moléculas adyacentes y favorece la cristalinidad líquida. Ciertos elementos de la cadena pueden proyectarse desde la estructura lineal. Por ejemplo, cuando Ar¹ es un naftaleno-1,4-diilo, los carbonos 10 5 a 8 se proyectan desde el lado de la cadena a pesar de que la estructura de naftilo es integral a la cadena. Se puede apreciar que, aunque la cadena en su conjunto se describe como lineal, la naturaleza de los enlaces químicos que conectan las partes componentes de la cadena dicta que todos los enlaces químicos en la cadena no estarán exactamente alineados. Siempre que cualquier curvatura en la columna vertebral del núcleo molecular de las moléculas de los materiales no destruya la naturaleza cristalina líquida del material o al menos su capacidad de alinearse con moléculas 15 cristalinas líquidas, se permite dicha curvatura. De manera similar, también se permite la ramificación que preserve la naturaleza cristalina líquida del material.

R

20 Los grupos R se seleccionan del grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄, fluoroalquilo C₁-C₁₄, alquenilo C₂-C₁₄ acquiral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 grupos metileno (CH₂) se reemplazan por un oxígeno de manera que no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico. En otras palabras, si más de un grupo metileno es reemplazado por un átomo de oxígeno, estará separado del siguiente átomo de oxígeno en la cadena por al menos tres enlaces covalentes y ningún átomo de oxígeno está conectado a través de un enlace simple a un doble enlace carbono-carbono. En algunos aspectos los grupos R de cada fluoreno individual son idénticos. En otro aspecto los grupos R en 25 cada fluoreno en la cadena son idénticos.

30 En un aspecto preferente, los grupos R de cada resto FL son idénticos y se seleccionan del grupo que consiste en un grupo alquilo C₂-C₁₀, haloalquilo C₂-C₁₀, fluoroalquilo C₂-C₁₀, grupo alquenilo C₂-C₁₀ acquiral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en el que los grupos 1, 2 o 3 CH₂ se reemplazan por oxígeno siempre que no esté presente acetal, cetal o peróxido.

35 En un aspecto preferente, cada átomo de hidrógeno de cada grupo R puede estar sustituido independientemente por un átomo de flúor. Cuando un grupo R contiene al menos un sustituyente de flúor puede denominarse grupo fluoroalquilo. En un aspecto preferente, el grupo fluoroalquilo comprende al menos un átomo de hidrógeno. Los grupos haloalquilo incluyen grupos sustituidos con F, Cl, Br e I. Los grupos haloalquilo preferentes son grupos fluoroalquilo, cloroalquilo y fluorocloroalquilo.

40 En un aspecto preferente, el grupo R es un grupo alquenilo. Los grupos alquenilo contienen un doble enlace carbono-carbono. Los grupos alquenilo preferidos contienen solo un doble enlace carbono-carbono. En un aspecto preferente, donde el grupo R es un grupo alquenilo, es un doble enlace carbono-carbono terminal. En un aspecto preferente, el alqueno terminal tiene la fórmula -CH=CH₂.

45 Como se indicó anteriormente, en algunos casos uno o dos o tres o cuatro o cinco grupos metileno en el grupo R pueden ser sustituidos por un átomo de oxígeno. Cuando este es el caso el grupo R es un éter o poliéter. El grupo metileno es un grupo CH₂. Cuando dos o más grupos metileno son reemplazados por un átomo de oxígeno hay al menos dos átomos de carbono en la cadena entre ellos. Esto se debe a que las unidades de peróxido, cetal, acetal y éter vinílico son potencialmente inestables y, por lo tanto, no están incluidas en la estructura de los compuestos de la invención.

50 La variación de la longitud del grupo R es útil porque el punto de fusión del compuesto puede ser modulado. Por ejemplo, cuando se requieren compuestos cristalinos líquidos, puede ser ventajoso usar grupos R con de 2 a 14 átomos de carbono y oxígeno en la cadena porque los derivados de C₁-hidrocarbilo a menudo exhiben puntos de fusión elevados. En aspectos preferentes, los grupos R contienen entre 2 y 10 átomos de carbono y oxígeno en la cadena.

55 La introducción de átomos de oxígeno en el grupo R puede usarse ventajosamente para modular la temperatura a la que el compuesto experimenta su transición vítrea y esto puede ser una ventaja para aplicaciones cuando se requieren materiales vítreos.

60 La introducción de un doble enlace carbono-carbono puede usarse ventajosamente para reducir la viscosidad del material y esto es especialmente interesante para los compuestos que se van a procesar en solución. La introducción de un doble enlace carbono-carbono en el extremo de la cadena es especialmente ventajosa para la modulación de la viscosidad del material.

65 Para la aplicación en dispositivos electrónicos se requiere material de alta pureza y se desaconseja la presencia de cualquier centro asimétrico en el grupo hidrocarbilo. Por esta razón, en los compuestos de la invención en donde el grupo R está ramificado, la ramificación no introduce un centro quiral. Esta ramificación acquiral evita ventajosamente los problemas de purificación que pueden asociarse con mezclas diastereoisoméricas de productos químicos. La introducción

de ramificación en el grupo R puede usarse ventajosamente para modular el punto de fusión de los compuestos de la invención.

A continuación, se presentan ejemplos seleccionados de la estructura FL con el grupo R completo.

5

10

15

20

25

30

35

40

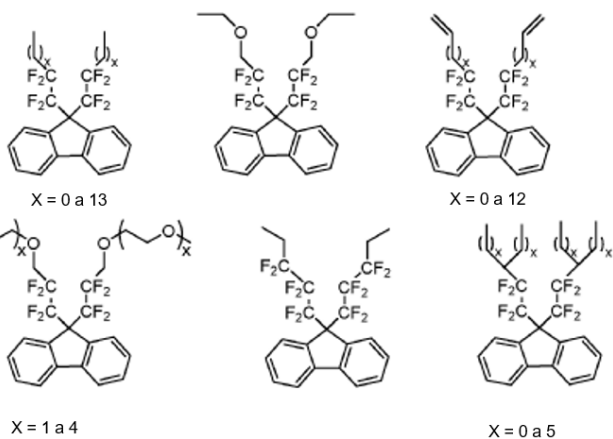
45

50

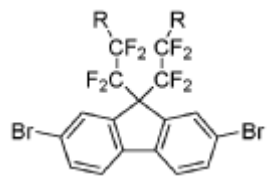
55

60

65



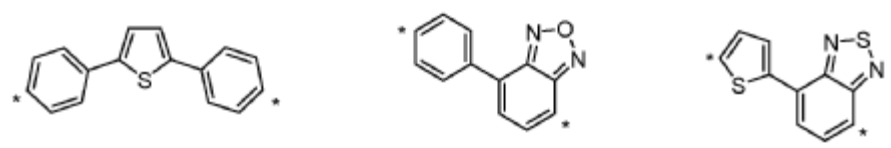
Compuestos de la estructura



son intermediarios preferidos para la síntesis de compuestos que contienen estos núcleos emisores de derivados de fluoroalquil fluoreno debido a su utilidad sintética.

Ar¹ y Ar²

Ar¹ y Ar² en cada caso se seleccionan independientemente del grupo que comprende Ar^a y un enlace. Ar^a representa un dirradical que comprende 1 resto aromático, heteroaromático o FL, o 2, 3, 4 o 5 restos aromáticos, heteroaromáticos y/o FL conectados mutuamente por enlaces simples. Los dirradicales son grupos que están unidos covalentemente a otros dos radicales dentro de la estructura general del compuesto, algunos ejemplos típicos se presentan a continuación, * denota el sitio típico de unión.



La naturaleza precisa de los grupos Ar^a seleccionados dependen de las propiedades deseadas en el sistema. Por ejemplo, si se requiere un compuesto emisor de luz, dos, tres, cuatro, cinco o seis grupos FL contiguos pueden aparecer en la estructura. Alternativamente, una alta proporción de grupos Ar^a, por ejemplo 50 % o más, pueden ser grupos FL.

El grupo aromático y heteroaromático constituyente compuesto por Ar^a se puede seleccionar del grupo de grupo aromático C₆-C₁₆ y heteroaromáticos C₄-C₁₂ que están opcionalmente sustituidos. Los sustituyentes opcionales pueden seleccionarse de los grupos alquilo o éter de C₁-C₁₀ que están opcionalmente ramificados de forma aquiral.

Los dirradicales aromáticos que son útiles como unidades estructurales Ar^a en los materiales de la invención incluyen, pero no se limitan a, 1,4-fenileno, bifenil-4,4'-diilo, terfenil-4,4''-diilo, naftaleno-1,4-diilo, naftaleno-2,6-diilo, tiofeno-2,5-diilo, pirimidina-2,5-diilo, piridina-2,5-diilo, perileno-3,10-diilo, pireno-2,7-diilo, 2,2'-ditiófeno-5,5'-diilo, oxazol-2,5-diilo, 1,3,4-oxadiazol-2,5-diilo, tieno[3,2-b]tiofeno-2,5-diilo, ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno-2,6-diilo, dibenzotiofeno-3,7-diilo, benzo[1,2-b:4,5-b']bis[1]benzotiofeno-3,9-diilo, tiazolo[5,4-d]tiazol-2,5-diilo, oxazolo[5,4-d]oxazol-2,5-diilo, tiazolo[5,4-d]oxazol-2,5-diilo, tiazolo[4,5-d]tiazol-2,5-diilo, oxazolo[4,5-d]oxazol-2,5-diilo, tiazolo[4,5-d]oxazol-2,5-diilo, 2,1,3-benzotiadiazol-4,7-diilo, 4-tien-2-il-2,1,3-benzotiazol-7,5'-diilo, 4,7-ditien-2-il-2,1,3-benzotiazol-5',5''-diilo, imidazo[4,5-d]imidazol-2,5-diilo, 4-

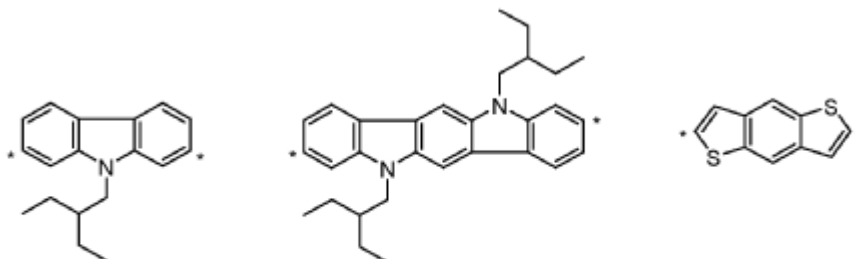
alquil-1,2,4-triazol-3,5-diilo, 4-aril-1,2,4-triazol-3,5-diilo, 4-fenil-1,2,4-triazol-3,5-diilo, 4-(p-terbutilfenil)-1,2,4-triazol-3,5-diilo, di-1,2,4-triazol[4,5-f:4,5-q]-5,6,12,13-tetrahidro-5,12-diazadibenz[a,h]antraceno-5,13-diilo, 9-alquilcarbazol-2,7-diilo, 6, 12-dialquilindolo[2,3-b]carbazol-2,8-diilo, benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófen-2,6-diilo, benzo[1,2-b:5,4-b']ditiófen-2,6-diilo, [1]benzotieno[3,2-b][1]benzotiofen-2,7-diilo, benzo[1,2-d:4,5-d']bisoxazol-2,6-diilo, benzo[1,2-d:5,4-d']bisoxazol-2,6-diilo, 5,5-dioxodibenzotiofen-3,7-diilo, o 6,12-dialquil-5,5-11,11-tetraoxobenzo[1,2-b:4,5-b']bis[1]benzotiofen-3,9-diil dirradicales,

5

Si se desean propiedades de transporte de huecos, entonces se pueden preferir radicales que contienen indol y tiofeno, como los presentados a continuación, * denota el sitio típico de unión.

10

15

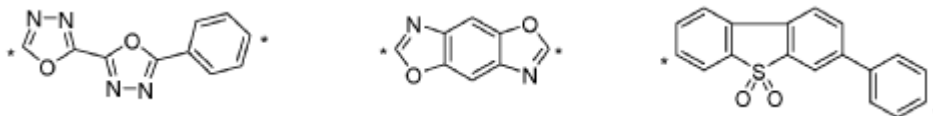


20

25

Si se desean propiedades de transporte de electrones, entonces se pueden preferir radicales que contienen oxazol tales como los presentados a continuación, * denota el sitio típico de unión.

30



35

En un aspecto preferente, el compuesto es un material emisor y n es de 1 a 6. En otro aspecto preferente n es de 3 a 6. En un aspecto preferente n es 5 o 6. En un aspecto preferente n es 5. En otro aspecto preferente n es 6. Se prefieren moléculas más largas porque la eficiencia energética del dispositivo aumenta al aumentar la longitud del núcleo aromático de la molécula. Según las mediciones del tiempo de caída de la luminiscencia, existe evidencia de que el aumento de la eficiencia energética se debe a la aniquilación de excitones triplete-triplete que ocurre en los núcleos moleculares más largos, pero es menos probable que ocurra en los núcleos moleculares más cortos. Se pueden lograr pequeños aumentos adicionales en la eficiencia energética alargando aún más los núcleos moleculares hasta n = 7 u 8, pero los aumentos en la eficiencia deben equilibrarse con el mayor costo de sintetizar tales moléculas.

40

Un aspecto preferente adicional de la invención es que los materiales emisores de la invención comprenden estructuras de núcleo molecular, A, que están terminadas con unidades FL. En el transporte de carga o en las moléculas del material huésped, la terminación de los núcleos moleculares con unidades Ar como el bifenil-4,4'-diilo puede ser ventajosa porque las propiedades cristalinas líquidas de los materiales se pueden mejorar y el transporte del portador de carga se puede mejorar mediante interacciones intermoleculares fuertes mediadas por interacciones $\pi - \pi$ entre los grupos terminales Ar. Sin embargo, en el caso de los materiales emisores, estas mismas interacciones pueden conducir al enfriamiento de la energía del excitón y de los grupos FL terminales con sustituyentes voluminosos relativos en las posiciones 9 por lo tanto se prefieren.

50

Grupos enlazadores flexibles S¹ S^{1a}, S² y S^{2a}

55

Cuando D representa un grupo reticulable, los compuestos de la invención contienen dos grupos enlazadores flexibles S¹ y S². Como se discute en la presente descripción, D también puede representar una estructura más compleja que contiene grupos enlazadores flexibles adicionales S^{1a} y S^{2a} que son análogos a los grupos S¹ y S². En cada caso S¹, S^{1a}, S² y S^{2a} se seleccionan independientemente de grupos alquilo Cs-Cn aciral ramificados o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 grupos metileno están sustituidos por un átomo de oxígeno, siempre que R no contenga grupos peróxido, cetal o acetal, que esté conectado a A a través de una unión o un enlace éter, éster, carbonato, tioéter, amina o amida y que está conectado a través de una unión o un enlace éter, éster, carbonato, tioéter, amina o amida a D, B¹, B², B³ o S³ según lo determinado por la naturaleza de D.

60

El enlazador flexible agrupa S¹, S^{1a}, S² y S^{2a} sirven para separar el sistema fluoróforo dentro de A de los grupos reticulables. Cuando el material se reticula en una matriz polimérica en red, el enlazador flexible aísla mecánica y electrónicamente el fluoróforo de la matriz polimérica. Así, cuando el material se reticula en una matriz polimérica, el enlazador flexible sirve para reducir el enfriamiento de excitones no emisivos, favoreciendo así la emisión eficiente de luz.

65

D, B¹, B^{1a}, B² y B³

5 D representa un grupo reticulable o, cuando B¹ representa un hidrógeno, D representa -B²-S³-B³-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a}, -S³(B²)-B³-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a}, -S³(B²)(B³)-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a}, -S³(B²)(B³) o un grupo reticulable en donde el guion en el extremo izquierdo de la cadena representa el punto de unión a S¹. B¹, B² y B³ cada uno representa independientemente un grupo de reticulación o un hidrógeno.

10 Por lo tanto, los compuestos de la invención comprenden un grupo de reticulación y forman, cuando se reticulan, polímeros de red. Esto se debe a que los grupos de reticulación preferentes reaccionan con otros dos grupos de reticulación para producir una reacción en cadena y una matriz polimérica.

15 En un aspecto preferente, los grupos de reticulación se seleccionan del grupo de grupos reticulables etilénicos, dieno, tiol y oxetano. Los grupos reticulables etilénicos son grupos reticulables que contienen un doble enlace carbono-carbono. En un aspecto preferente, todos los grupos de reticulación representan independientemente un grupo de reticulación etilénico. Los grupos de reticulación etilénica favorecidos incluyen grupos de reticulación etilénica ricos en electrones y pobres en electrones.

20 En un aspecto preferente, los grupos reticulables experimentan una reacción de reticulación al exponerse a la radiación. En un aspecto preferente, los grupos reticulables experimentan una reacción de reticulación al exponerse a la luz ultravioleta (UV).

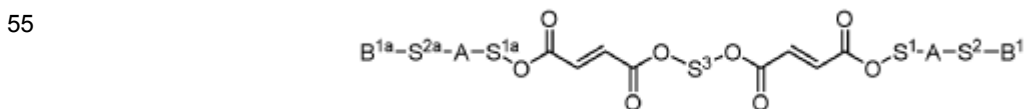
25 Ejemplos de grupos de reticulación preferentes son ésteres α,β-insaturados de cadena lineal y cíclica, amidas α,β-insaturadas, éteres vinílicos y grupos de reticulación de dieno no conjugado. Por lo tanto, los grupos de reticulación favorecidos incluyen grupos metacrilato, etacrilato, etilmaleato, etilfumarato, N-maleimido, viniloxi, alquilviniloxi, vinilmaleato, vinilfumarato, N-(2-viniloximaleimido), 1,4-pentadien-3-ilo y 1,4-ciclohexadienilo.

30 En un aspecto preferente, los grupos de reticulación son grupos reticulables etilénicos ricos en electrones. Los grupos reticulables etilénicos ricos en electrones contienen un grupo etileno sustituido con uno o más grupos donadores de electrones. El grupo donador de electrones puede comprender un heteroátomo tal como O, N o S. En un aspecto preferente, el grupo reticulable rico en electrones es un grupo viniloxi. Otros grupos de reticulación sustituidos con grupos donadores de electrones son éteres de 1-alqueniilo tales como grupos propen-1-iloxi y grupos buten-1-iloxi; éteres vinílicos cíclicos tales como ciclohexen-1-iloxi y ciclopenteno-1-iloxi; éteres vinílicos bicíclicos tales como grupos 2-norbornen-2-iloxi y grupos en los que la función de éter vinílico está conectada al enlazador o espaciador flexible (S¹, S^{1a}, S², S^{2a} o S³) a través de una estructura intermedia de hidrocarbilo tal como los grupos 4-viniloxifeniloxi y 2-viniloxietilo.

40 En un aspecto preferente, los grupos de reticulación son grupos etilénicos reticulables pobres en electrones. Los grupos reticulables etilénicos deficientes en electrones contienen un grupo etileno sustituido con uno o más grupos extractores de electrones. El grupo de extracción de electrones puede comprender un grupo carbonilo y puede ser, por ejemplo, un éster o una amida. En un aspecto preferente, el grupo reticulable deficiente en electrones comprende un grupo monoalquilmaleato, un grupo monoalquilfumarato, un grupo monoarilmaleato, un grupo monoarilfumarato o un grupo maleimida. Otros ejemplos de grupos de reticulación deficientes en electrones son grupos 4,4,4-trifluorocrotonato, grupos Z-4,4,4-trifluorobutenato, grupos 3-trifluorometil-4,4,4-trifluorocrotonato, cianoacrilatos Z- y E-3, cianometacrilatos de Z- y E-3, monoalquil ciclohexeno-1,2-dicarboxilatos y monoalquil ciclohexeno-1, 2-dicarboxilatos.

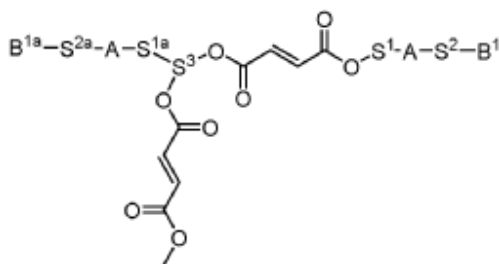
45 Como se indicó anteriormente, D representa un grupo reticulable o, cuando B¹ representa un hidrógeno, D puede representar -B²-S³-B³-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a}, -S³(B²)-B³-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a}, -S³(B²)(B³)-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a} o -S³(B²)(B³) o un grupo de reticulación en donde el guion en el extremo izquierdo de la cadena representa el punto de unión a S¹.

50 Así, en un aspecto D es de la estructura -B²-S³-B³-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a} y todos los elementos de D están conectados en una cadena lineal. Un ejemplo de esta disposición, en donde para fines de ilustración, los grupos reticulables B² y B³ son grupos de maleato de monometilo y B¹ y B^{1a} representan hidrógeno, la estructura general es el espaciador "tipo 1" S³ presentado a continuación.



60 Espaciador S³ "Tipo 1"

65 En un segundo aspecto, D es de la estructura -S³(B²)-B³-S¹-A-S^{2a}-B^{1a} y un grupo reticulable, B², forma una cadena lateral que se ramifica y se une a S³. Un ejemplo de esta disposición, en donde para fines de ilustración, los grupos reticulables B² y B³ son grupos de maleato de monometilo y B¹ y B^{1a} representan hidrógeno, la estructura general es el espaciador S³ "tipo 2" presentado a continuación.



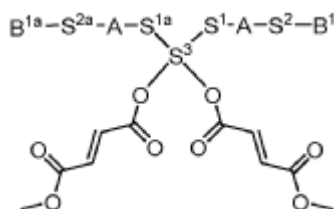
5

10

Espaciador S³ Tipo 2

15

En un tercer aspecto, D es de la estructura S³(B²)(B³)-S¹-A-S^{2a}-B^{1a} ambos grupos S¹ dentro de la estructura están unidos por el enlazador S^{3a} los que se adjuntan dos grupos reticulables y proyectos de. Un ejemplo de esta disposición, en donde, para fines de ilustración los grupos reticulables B² y B³ son grupos de maleato de monometilo y B^{1a} y B¹ representan hidrógenos, la estructura general es el espaciador S³ "tipo 3" presentado a continuación.



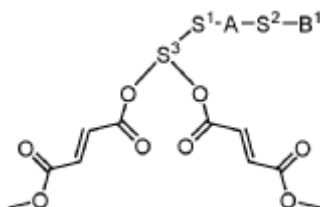
20

25

Espaciador S³ Tipo 3

30

En un cuarto aspecto, D es de la estructura -S³(B²)(B³). En esta estructura, el grupo espaciador S³ está decorado con dos grupos de reticulación. Un ejemplo de esta disposición, en donde, para fines de ilustración, los grupos reticulables B² y B³ son grupos de maleato de monometilo y B¹ representa un hidrógeno, la estructura general es el espaciador "tipo 4" S³ presentado a continuación.



35

40

Espaciador S³ Tipo 4

45

S³

50

D representa un grupo reticulable o, cuando B¹ representa un hidrógeno, D puede representar -B²-S³-B³-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a}, -S³(B²)-B³-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a}, -S³(B²)(B³)-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a} o -S³(B²)(B³) o un grupo de reticulación en donde el guion en el extremo izquierdo de la cadena representa el punto de unión a S¹ y donde B^{1a} representa un hidrógeno. En esta estructura un espaciador adicional S³ está presente.

55

S³ representa un grupo espaciador no cromóforo que puede ser rígido o flexible. S³ puede comprender un grupo alquilo C₁-C₂₀, grupo haloalquilo C₁-C₂₀, un grupo cicloalquilo C₃-C₈, un grupo arilo C₆-C₁₆ o un grupo heteroarilo C₄-C₁₅ o una cadena que consiste en 1, 2, 3, 4 o 5 restos de alquilo C₁-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₆ y/o heteroarilo C₄-C₁₅ cada uno conectado independientemente por un enlace, un enlace éter o un enlace éster. S³ está conectado a B² y/o B³ a través de un enlace, un enlace éter, éster o carbonato.

60

Ejemplos preferentes del espaciador S³ comprende un grupo alquilo C₂-C₁₂, un grupo cicloalquilo C₃-C₈ o un grupo arilo C₆-C₁₆ o una cadena que consiste en 1, 2, 3, 4 o 5 restos de alquilo C₁-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₆ y/o heteroarilo C₄-C₁₅ cada uno conectado independientemente por un enlace, un enlace éter o un enlace éster.

65

Ejemplos de grupos espaciadores tipo 1 S³ con B² y los grupos de reticulación B³ presentados para mayor claridad se presentan a continuación (la línea ondulada indica el punto de unión a S¹ y S^{1a}):

ES 2 781 101 T3

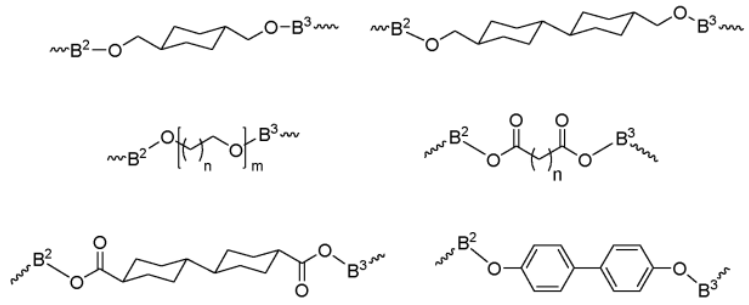
5



10



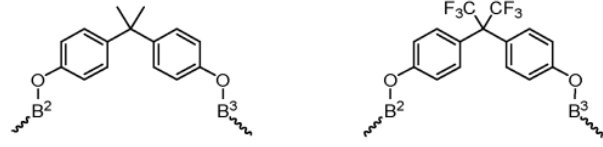
15



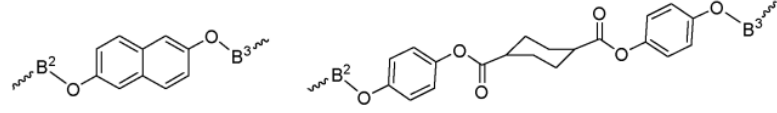
20



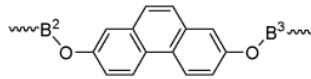
25



30

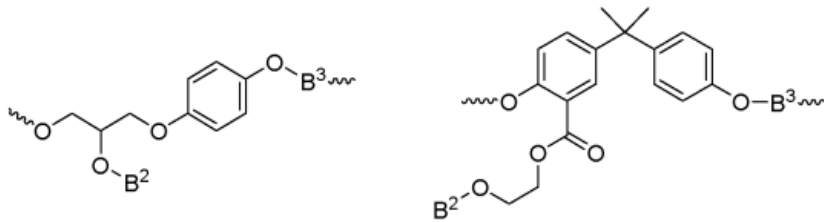


35



Ejemplos de grupos espaciadores S³ tipo 2 con B² y los grupos de reticulación B³ presentados para mayor claridad son (la línea ondulada indica el punto de unión a otros componentes de la cadena):

40



45

50

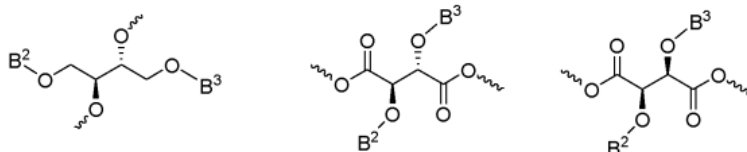
Ejemplos de grupos espaciadores S³ tipo 3 con B² y los grupos de reticulación B³ presentados para mayor claridad son (la línea ondulada indica el punto de unión a otros componentes de la cadena):

55

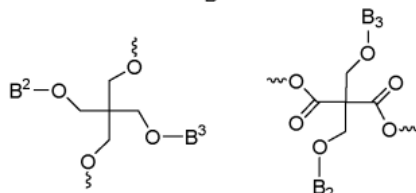
60

65

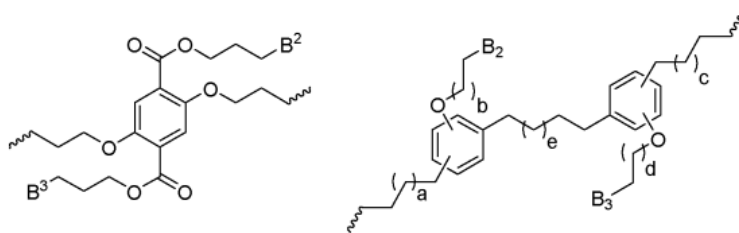
5



10

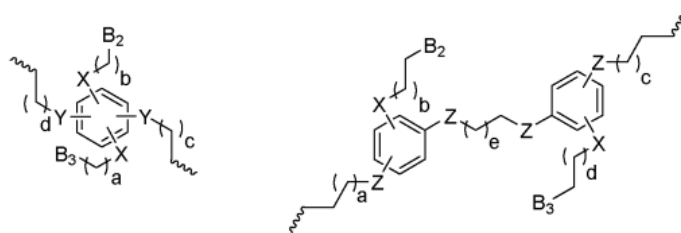


15



20

25



30

35

X, Y y Z se seleccionan independientemente de un enlace, éter (O) o enlace éster (-CO₂)
a,b,c,d y e son números enteros que proporcionan un enlace C₁ a C₂₀ (alquilo, haloalquilo)

40

Los grupos espaciadores S³ Tipo 3 son de particular interés, como lo son los intermedios químicos para incorporar estos grupos en la estructura general B¹-S²-A-S¹-S³(B²)(B³)-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a}. Ejemplos preferentes de grupos espaciadores S³ tipo 3 comprenden un grupo alquilo C₂-C₁₂, un grupo cicloalquilo C₃-C₈ o un grupo arilo C₆-C₁₆ o una cadena que consiste en 1, 2, 3, 4 o 5 restos de alquilo C₁-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₆ y/o heteroarilo C₄-C₁₅ cada uno conectado independientemente por un enlace, un enlace éter o un enlace éster. En un ejemplo preferente, el grupo espaciador Tipo 3 S³ comprende un grupo alquilo C₂-C₁₂, o un grupo arilo C₆-C₁₆ o una cadena que consiste en 1, 2, 3, 4 o 5 grupos alquilo C₂-C₁₂ y/o grupos arilo C₆-C₁₆ cada uno conectado independientemente por un enlace, un enlace éter o un enlace éster. En un ejemplo preferente, el grupo espaciador Tipo 3 S³ comprende 3, 4 o 5 grupos alquilo C₂-C₁₂ y/o grupos arilo C₆-C₁₆ cada uno conectado independientemente por un enlace, un enlace éter o un enlace éster.

50

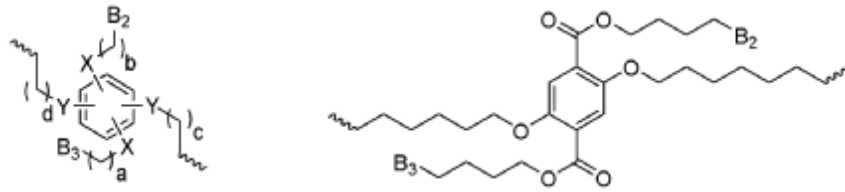
En un ejemplo preferente, el grupo espaciador S³ Tipo 3 comprende 5 grupos seleccionados de alquilo C₂-C₁₂ y grupos arilo C₆-C₁₆ que están cada uno independientemente conectados por un enlace, un enlace éter o un enlace éster. En los grupos espaciadores S³ tipo 3 se prefiere que los grupos de reticulación B² y B³ están conectados a grupos alquilo C₃-C₁₂, opcionalmente los grupos alquilo C₄-C₁₀, porque esta configuración proporciona una mayor flexibilidad estructural y facilita la eventual reacción de reticulación de B² y B³ con los grupos de reticulación presentes en moléculas adyacentes. Esto ofrece la posibilidad de reticulación en condiciones moderadas y minimiza y posible degradación.

55

En un ejemplo preferente, el grupo espaciador S³ Tipo 3 comprende cuatro grupos alquilo C₂-C₁₂ conectados a un grupo arilo central C₆-C₁₆ por un enlace, un enlace éter o un enlace éster. En tal espaciador S³ tipo 3 agrupa el otro extremo de cada grupos alquilo C independientemente a B²B³, S¹ y S^{1a}, respectivamente. Ejemplos de grupos espaciadores S³ tipo 3 de esta variedad preferente se presentan a continuación, en donde la línea ondulada indica el punto de unión a otros componentes de la cadena, S¹ y S^{1a}, los grupos X, Y y Z representan independientemente un enlace, un enlace éter o un enlace éster, a y d es en cada caso un número entero de 2 a 12 y a y c son en cada caso un número entero de 1 a 11.

65

5



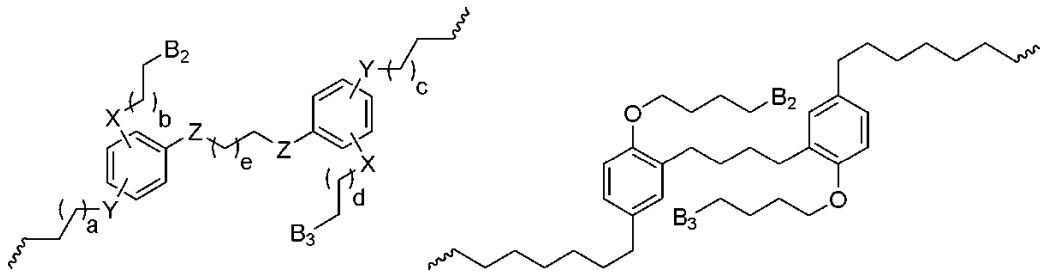
10

En otro ejemplo preferente, el grupo espaciador S^3 Tipo 3 comprende tres grupos alquilo C_2-C_{12} y dos grupos arilo C_6-C_{16} conectados entre sí mediante un enlace, un enlace éter o un enlace éster. En tales estructuras, cada grupo arilo C_6-C_{16} está conectado i) al segundo grupo arilo Cede por un grupo alquilo C_2-C_{12} , ii) a un reticulador B^2 o B^3 por un grupo alquilo C_2-C_{12} y iii) directamente a S^1 y S^{1a} . Ejemplos de grupos espaciadores S^3 tipo 3 de esta variedad preferente se presentan a continuación, en donde la línea ondulada indica el punto de unión a otros componentes de la cadena, S^1 y S^{1a} , los grupos X, Y y Z representan independientemente un enlace, un enlace éter o un enlace éster, b y d es un número entero de 1 a 11 y a y c es un número entero de 0 a 10.

15

20

25



30

Ejemplos de estructuras que incorporan el grupo espaciador preferente tipo 3 S^3 se presentan a continuación.

35

40

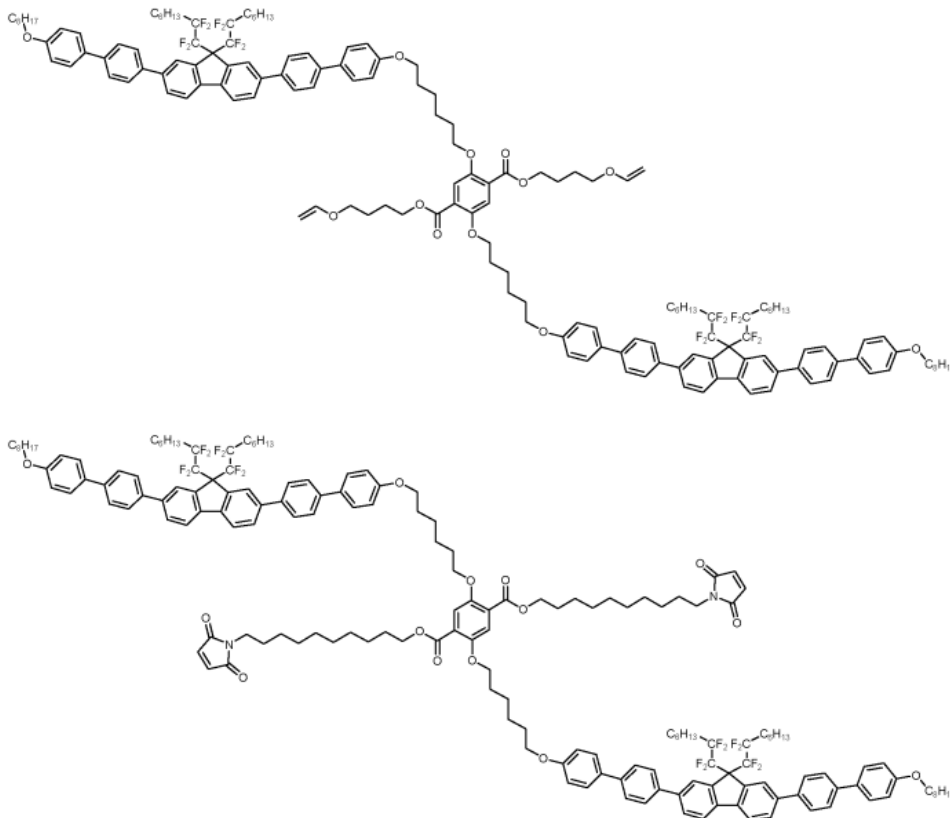
45

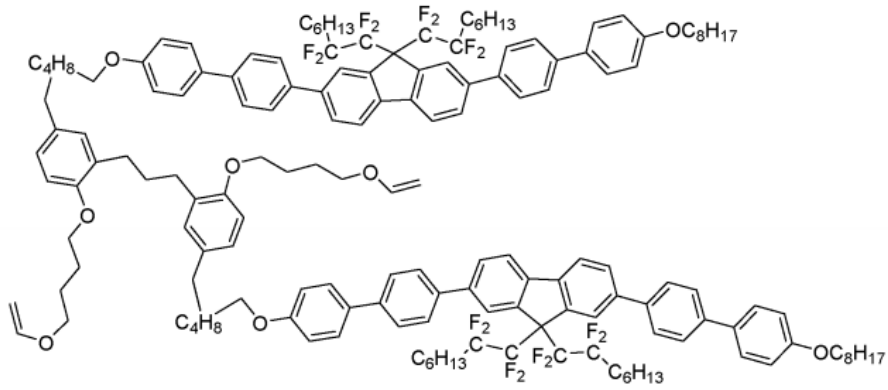
50

55

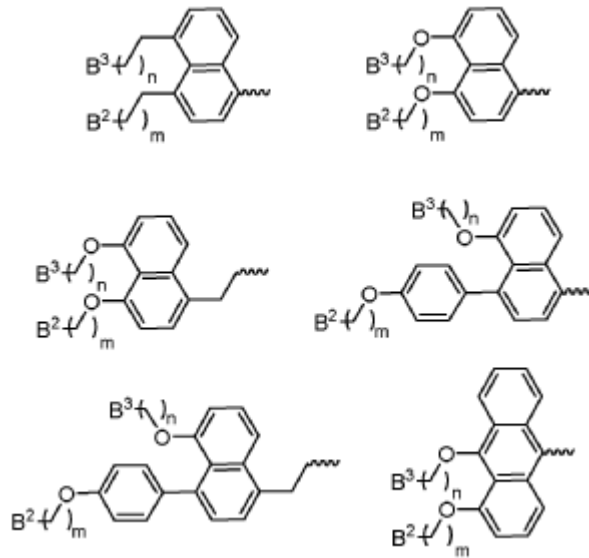
60

65

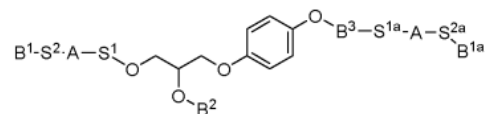
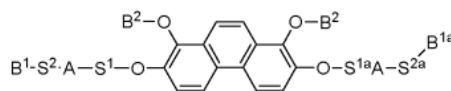
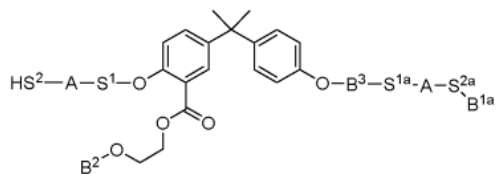




Ejemplos de grupos espaciadores S^3 tipo 4 con los grupos de reticulación B^2 y B^3 presentados para mayor claridad son (la línea ondulada indica el punto de unión a S^1):

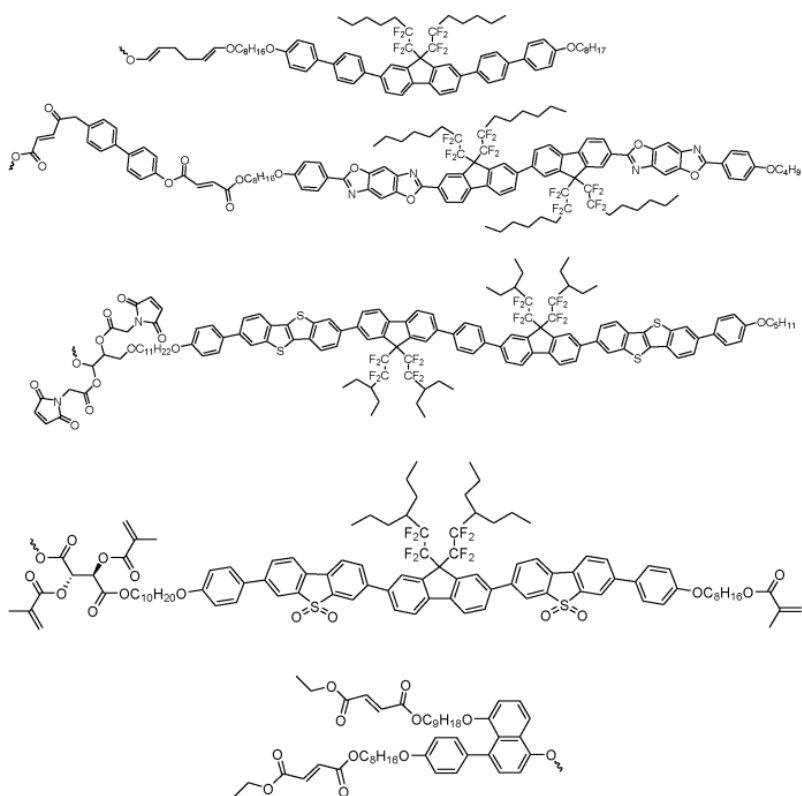


Por lo tanto, se puede apreciar que el grupo D en algunos casos es de los tipos estructurales generales presentados a continuación.



en donde B^1 y B^{1a} representan hidrógenos.

Más ejemplos de estructuras D de los materiales de la invención se proporcionan a continuación para ilustración. La ramificación en el grupo R puede usarse para modular el punto de fusión del material.



Propiedades del material

Los materiales de la presente invención son particularmente útiles tanto por su transporte de carga como por sus propiedades de emisión de luz. Como tales, los materiales descritos en la presente descripción son útiles en la fabricación de dispositivos electrónicos, por ejemplo, diodos emisores de luz orgánicos y dispositivos fotovoltaicos.

Una propiedad ventajosa de los materiales oligoméricos de la presente invención es que son solubles en disolventes orgánicos comunes. Esto es significativo ya que las propiedades de solubilidad de los oligómeros proporcionan una clara ventaja en términos de fabricación del dispositivo con respecto a, por ejemplo, materiales poliméricos. Con más detalle, este material oligomérico puede usarse para fabricar dispositivos mediante un enfoque de procesamiento de solución. En resumen, esto implica primero disolver el material, aplicar esta solución a un sustrato y luego evaporar para generar un recubrimiento de película sobre el sustrato.

Una vez que el material se deposita como una película, el material se puede polimerizar in situ. Esta polimerización puede iniciarse por exposición a radiación, por ejemplo, luz ultravioleta, lo que hace que los grupos reticulables de una molécula se entrecrucen con los de una molécula adyacente para formar un polímero en red. Las regiones de la película depositada pueden enmascararse de la radiación iniciadora para dar zonas de material no reticulado mientras que las zonas expuestas a la radiación sufren polimerización. Si se desea, el material no reticulado, no expuesto, se puede lavar para dejar una estructura modelada de material reticulado debido a que el material reticulado tiene una solubilidad despreciable o reducida con respecto a la del monómero. Los ciclos iterativos de deposición de solución y polimerización pueden usarse para generar estructuras con arquitecturas complejas.

Las estructuras polimerizadas depositadas secuencialmente pueden ensamblarse una al lado de la otra o apiladas/en capas. En un ejemplo, la deposición secuencial y la polimerización de material emisor rojo, verde y azul de forma paralela se pueden utilizar para generar píxeles para pantallas en color. En otro ejemplo, se puede usar una pila de materiales emisores rojos, verdes y azules para dar una fuente de luz blanca. En otro ejemplo, dos o más estructuras emisoras se pueden disponer en una pila para dar una fuente de luz coloreada.

La capacidad de producir de manera barata y económica dispositivos multicapa en los que las capas adyacentes tienen diferentes niveles de orbitales moleculares de energía más altos ocupados o más bajos desocupados (HOMO y LUMO), así como diferentes movilidades de portadores de carga es de utilidad general en la electrónica de plástico. Por ejemplo, el equivalente de uniones p-n puede formarse usando los materiales y procesos de esta invención y estos pueden encontrar utilidad en diodos, transistores y dispositivos fotovoltaicos. La propensión de los materiales de la invención a tener un estampado foto litográfico permite fabricar grandes conjuntos de dispositivos electrónicos de plástico de prácticamente cualquier tamaño y descripción.

5 Los materiales de acuerdo con esta invención pueden mezclarse entre sí para formar mezclas cristalinas líquidas. Esto puede ser muy ventajoso desde el punto de vista de optimizar las propiedades del material para la aplicación prevista. Por ejemplo, los compuestos individuales de la invención pueden tener una temperatura de transición de cristal líquido a líquido isotrópico muy por debajo de sus puntos de fusión (fases cristalinas líquidas monotrópicas). En aplicaciones de fabricación de dispositivos esto puede conducir a películas líquidas vítreas o super enfriadas de los materiales que son termodinámicamente suficientemente inestables como para conducir al peligro de cristalización dentro de la película y la posterior destrucción de propiedades electrónicas útiles. La mezcla de compuestos de múltiples componentes juntos puede deprimir el punto de fusión de las mezclas resultantes debajo del cristal líquido a temperaturas de transición de líquido isotrópico o al menos suprimir suficientemente la cristalización para eliminar este problema.

10 Otra ventaja asociada con el uso de mezclas de los materiales de la invención es que puede permitir que se usen materiales con propiedades de aplicación de dispositivo de otro modo muy útiles, aunque tengan una propiedad particular que los haga inutilizables como material puro. Por ejemplo, puede desearse preparar una película de polímero emisor de luz que tenga una estructura cristalina líquida nemática. Un compuesto de la invención puede ser un material emisor de luz de muy alta eficiencia y poseer otras propiedades útiles, pero al mismo tiempo se puede encontrar que posee una fase cristalina líquida esméctica en lugar de nemática. Al disolver dicho compuesto deseable en una mezcla de otros compuestos de la invención que tienen fases nemáticas, puede resultar una mezcla que tiene las propiedades de emisión de luz del primer material altamente deseable combinado con una estructura de fase nemática.

15 Una ventaja adicional asociada con el uso de materiales cristalinos líquidos o mezclas de materiales es que pueden formarse estructuras direccionales organizadas o anisotrópicas. Este orden direccional se puede fijar en su lugar mediante la reticulación de los componentes de las películas depositadas, por ejemplo, exponiendo la película depositada a radiación como la luz ultravioleta.

20 En un caso preferente, se puede depositar una película cristalina líquida sobre un sustrato que está recubierto con una capa de alineación tal como una capa de fotoalineación. Los componentes de una capa de fotoalineamiento forman estructuras ordenadas direccionalmente en la exposición a la luz. Este orden direccional en la capa de alineación puede luego transferirse a la película cristalina líquida depositada formada en su superficie, lo que conduce a una estructura de dispositivo altamente ordenada que puede bloquearse en su lugar al polimerizar el oligómero componente exponiendo la película ordenada depositada a radiación como la luz ultravioleta.

25 El potencial para obtener estructuras de dispositivos altamente ordenadas puede explotarse para generar estructuras emisoras de luz polarizadas en las que los núcleos emisores están alineados en la misma dirección y por lo tanto emiten luz en la misma dirección. En última instancia, las propiedades de los materiales descritos en la presente descripción ofrecen la posibilidad de fabricar pantallas 3D a través de la deposición secuencial de capas alineadas de fluido cristalino líquido o vidrio uniformemente alineados, polimerización secuencial de áreas modeladas de cada capa a su vez, y lavar secuencialmente áreas no polimerizadas de cada capa a su vez para proporcionar estructuras emisoras de luz de manera que la alineación cristalina líquida y, por lo tanto, el eje de polarización de emisión de luz de cada capa respectiva esté en una dirección diferente.

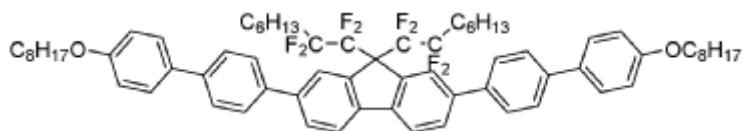
30 Los materiales de la presente invención también poseen una serie de propiedades deseables adicionales que los hacen útiles para la producción de dispositivos electrónicos tales como OLED. En dispositivos emisores de luz orgánicos, a menudo también es deseable reducir la autoabsorción de la luz emitida por materiales luminiscentes orgánicos. Esta autoabsorción ocurre porque la absorbancia espectral y las bandas de emisión de materiales orgánicos luminiscentes se superponen en mayor o menor medida en varios materiales. Una solución a este problema bien conocido, por ejemplo, en el campo de los láseres de tinte es disolver el material luminiscente en un huésped que absorba la luz a una longitud de onda más corta que el soluto luminiscente. Si la solución es diluida, por ejemplo, del uno al dos por ciento, la autoabsorción del soluto luminiscente se suprime casi por completo. La fácil miscibilidad mutua de los diversos compuestos de esta invención hace que la preparación de soluciones de este tipo sea muy fácil. Los materiales de la presente invención, por lo tanto, son útiles como materiales huésped, así como materiales emisores de luz.

35 En aplicaciones de dispositivos orgánicos emisores de luz, es necesario que haya una transferencia de energía de excitación fácil desde el material huésped al material soluto luminiscente. Esto se debe a que los portadores de carga (electrones y huecos) deben transportarse a través del medio huésped para recombinarse y formar los excitones (estados orbitales moleculares excitados eléctricamente) que irradian luz. En una mezcla compuesta principalmente de moléculas huésped componentes esta recombinación y formación de excitones ocurrirá principalmente en las moléculas huésped. La energía de excitación necesita ser transferida de las moléculas del huésped a las moléculas de soluto luminiscentes. Es un requisito para esta transferencia de energía que la(s) banda(s) de emisión luminiscente espectral del material huésped se superpongan a la banda de absorción del soluto luminiscente. Así un aspecto importante de la invención es la preparación de mezclas de los compuestos de la invención que tienen esta relación espectral entre los componentes constituyentes. Por ejemplo, un compuesto que emite en la región azul del espectro puede servir como huésped para un compuesto que es un emisor de luz verde. Una película de polímero preparada por la reticulación inducida por UV de una solución de compuesto emisor azul al 5 % en compuesto emisor verde exhibirá considerablemente menos autoabsorción de la luz verde emitida por el emisor verde que una película preparada por reticulación UV de emisor verde puro.

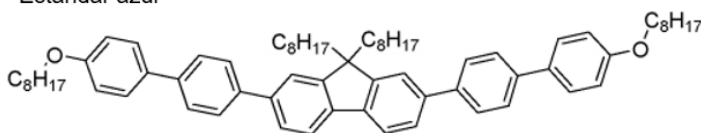
65

Para demostrar la utilidad del material de la invención, se incorporaron emisores azules y verdes ejemplares ("Lomox azul" y "Lomox Green" como se presentan a continuación) en dispositivos OLED simples no optimizados sin reticulación. En estos dispositivos la capa emisora consiste en uno de los emisores seleccionados basados en fluoroalquil fluoreno dopados en polivinil carbazol (PVK), un material huésped estándar. La estructura general de los dispositivos fue ITO (125 nm) / PEDOT:PSS (50 nm) / PVK:Emisor (70 nm) / TPBI (30 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm). PEDOT:PSS es un material estándar de inyección de huecos, y TPBI es un material estándar de transporte de electrones. Se utilizó Óxido de Estaño Indio (ITO) como el ánodo, mientras que el cátodo consiste en fluoruro de litio y aluminio. PEDOT: las capas emisoras y PSS se depositaron sobre un sustrato de vidrio/ITO pre-modelado mediante recubrimiento por rotación, mientras que la capa de transporte de electrones TPBI y las capas de cátodo se depositaron posteriormente por evaporación térmica.

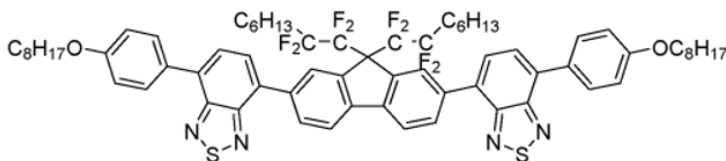
Lomox azul



Estándar azul



Lomox verde



Los datos de corriente, voltaje y de luminancia para estos dispositivos se muestran en la Figura 2, que se muestra en el primer gráfico: J- V (izquierda) y en el segundo L-V (derecha) datos de dispositivos que incorporan los emisores de la presente invención como dopantes en un huésped PVK.

Para un dispositivo de la presente invención con un emisor azul que se muestra aquí, la relación de dopaje fue de 100:5 PVK:Emisor, mientras que para el dispositivo verde la relación fue de 100: 15. Los dispositivos que incorporan el emisor azul alcanzaron una luminancia máxima de 165 cd m⁻² a un voltaje de 15 V, mientras que para el emisor verde la luminancia máxima fue de 700 cd m⁻² a un voltaje de 14 V.

Además, se han fabricado dispositivos que utilizan el emisor azul como material huésped para el emisor verde, lo que demuestra que este material también se puede utilizar como huésped. Este dispositivo incorporó una capa de PVK como una capa intermedia de bloqueo de transporte de huecos/electrones, para una estructura general del dispositivo de ITO (125 nm) / PEDOT:PSS (50 nm) / PVK (30 nm) / Lomox azul:Lomox verde (50 nm) / TPBI (30 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm). La relación entre el huésped Lomox azul y el emisor Lomox verde en el dispositivo que se muestra fue 85: 15.

Los datos de corriente, voltaje y de luminancia para este dispositivo se muestran en la Figura 3. La luminancia máxima alcanzada para este dispositivo fue de 595 cd m⁻² a un voltaje de 14.5 V.

El espectro de electroluminiscencia de este dispositivo se muestra en la Figura 4, que muestra una emisión predominantemente verde del emisor dopante, mientras que se puede ver un pico más débil de emisión azul del material huésped entre 350 y 450 nm.

Otra ventaja más de usar mezclas de los materiales de la invención es que permite el uso de mezclas de materiales mesógenos reactivos en los que se usan interacciones donador/aceptor de electrones fotoiniciados en oposición a la iniciación iónica o de radicales libres para iniciar la polimerización. Esto puede dar como resultado materiales mesógenos reactivos mucho más estables (en términos de vida útil) que, en los sistemas basados en metacrilato, mientras que al mismo tiempo mantiene bajas fluencias de reticulación UV. En estas mezclas al menos uno de los materiales mesógenos reactivos está sustituido con grupos de reticulación ricos en electrones, mientras que al menos otro material mesógeno reactivo componente está sustituido con grupos reticulantes deficientes en electrones. La radiación ultravioleta incidente en el material promueve los grupos de reticulación deficientes en electrones en algunas moléculas mesógenas reactivas en estados excitados electrónicamente. El estado excitado, los grupos de reticulación deficientes en electrones luego abstraen los electrones de los grupos de reticulación ricos en electrones (donador de electrones) en otras moléculas mesógenas reactivas que inician la reacción de reticulación de copolimerización. Se pueden encontrar descripciones de

este modo de fotopolimerización en, por ejemplo, "Polimerización radical fotoiniciada de sistemas de viniléter-maleato", Polymer 38, (9) pp. 2229-37 (1997); y "Copolimerización de Maleimidias y Éteres Vinílicos: Un Estudio Estructural", Macromolecules 1998, (31) pp. 5681-89.

5 Los grupos de reticulación deficientes en electrones incluyen maleimidias, maleatos, fumaratos y otros ésteres insaturados. Los grupos donadores de electrones incluyen éteres vinílicos, propenil éteres y otros alquenal éteres similares. Las mezclas como estas son ventajosas porque los componentes individuales son térmicamente y fotoquímicamente estables con una excelente vida útil. Sin embargo, cuando se combinan los materiales, la mezcla tiene una alta sensibilidad fotoquímica y requiere solo una dosis UV relativamente pequeña para la reticulación.

10 Los materiales reticulables según la presente invención se han usado como capa emisora en dispositivos OLED. Las mediciones de los dispositivos demuestran que la luz emitida se origina en la capa de Lomox reticulada.

15 La estructura de los dispositivos era ITO (150 nm) / PEDOT:PSS (50 nm) / PVK (30 nm) / Materiales emisores Lomox (65 nm sin enjuagar) / TPBI (30 nm) / LiF (1 nm) / Al (70 nm). Se fabricaron dos dispositivos (cada uno de 4 píxeles de área de 4 x 4 mm) con esta arquitectura.

20 La capa emisora consistía en un huésped azul dopado con un emisor verde en la relación azul:verde 90:10. Esta relación final se logró con una mezcla de fluoróforo azul (A, compuesto 43) con unidad reticuladora de maleimida y fluoróforo azul (B, compuesto 41) con unidad reticuladora de éter vinílico como material huésped, dopado con fluoróforo verde (C, compuesto 58) con reticuladores de éter vinílico mezclados en una relación 50:40:10 A: B:C.

25 La solución procesable PEDOT:PSS, PVK y capas emisoras se depositaron en un sustrato de vidrio/ITO pre-estampado mediante recubrimiento por rotación. El recubrimiento por centrifugación de los materiales emisores de Lomox de una solución de tolueno de 20 mg/ml a 2500 rpm durante 60 segundos da como resultado películas uniformes de buena calidad con un espesor de 65 nm.

30 Después del recubrimiento por rotación, la capa emisora se expuso a una lámpara de haluro metálico con una amplia emisión de 280 - 450 nm (Dymax BlueWave 200) a una densidad de potencia de 5 W/cm² durante 15 segundos en una atmósfera de argón para reticular el material. Esta fuente de luz de amplio espectro cubre el rango de longitudes de onda de excitación de 350 - 380 nm en el que se descubrió que el proceso de reticulación es el más rápido para los materiales Lomox usados en estos dispositivos. Después de la reticulación, un dispositivo se enjuagó por centrifugación con tolueno para eliminar cualquier material no reticulado, y un dispositivo se dejó sin enjuagar para comparación. La capa de transporte de electrones TPBI y las capas de cátodo se depositaron posteriormente por evaporación térmica.

35 Los datos de corriente, voltaje y de luminancia para estos dispositivos simples no optimizados se muestran en la Figura 5. El dispositivo con una capa reticulada y enjuagada tiene un voltaje de encendido de 7.5 V, por encima del cual el dispositivo emite con una luminancia superior a 10 cd/m², y alcanza un pico de luminancia de 804 cd/m² a 16.5 V. Esto demuestra que la reticulación de estos materiales da como resultado una película emisiva insoluble adecuada para la aplicación en dispositivos OLED. La corriente y el brillo son más altos para los dispositivos enjuagados ya que la capa enjuagada es más delgada.

45 Los espectros de electroluminiscencia de estos dispositivos se muestran en la Figura 6, junto con el espectro de fotoluminiscencia del material verde dopado en el huésped azul en una película delgada reticulada. Estos espectros muestran claramente que la emisión es verde y, por lo tanto, surge del emisor Lomox verde en la capa emisora. Es probable que el cambio espectral en la emisión al enjuagar sea un efecto óptico ya que la capa enjuagada es más delgada.

50 La estabilidad del núcleo emisor de fluoreno sustituido los 9,9'-(tetrafluoroalquilo) en relación con el núcleo correspondiente de 9,9'-alquilfluoreno se evaluó exponiendo una solución de cada compuesto ("Lomox azul" y "Estándar azul" como se presentó anteriormente) a irradiación con una fuente de luz de xenón de 150 W y medir la reducción de la intensidad de fluorescencia con el tiempo. Los resultados de este estudio (Figuras 7 y 8) mostraron que la vida media del emisor de fluoreno sustituido 9,9'-(tetrafluoroalquilo) era aproximadamente 5 veces más larga que la del correspondiente 9,9'-alquilfluoreno. Por lo tanto, es evidente que la sustitución con 9,9'-(tetrafluoroalquilo) proporciona una mayor estabilidad.

55 Otros estudios establecieron que las propiedades de absorción y emisión del núcleo emisor de fluoreno sustituido con 9,9'-(tetrafluoroalquilo) y el núcleo correspondiente de 9,9'-alquilfluoreno eran similares y que las cadenas de fluoroalquilo en la posición 9 de fluoreno no tiene un efecto perjudicial sobre la eficiencia de fluorescencia del fluoróforo respectivo en solución.

60 El rendimiento cuántico de fluorescencia (0F) es la relación de fotones absorbidos a fotones emitidos a través de fluorescencia. Refleja la probabilidad de que el estado excitado se desactive por fluorescencia en lugar de un mecanismo no radiativo. En general, cuanto mayor sea el 0F mejor, ya que da como resultado un dispositivo OLED más eficiente. Se cree que la vida útil de fluorescencia corta puede ser más deseable para los OLED debido al período de tiempo más corto en que la molécula permanece en el estado excitado y, por lo tanto, hay menos posibilidades de que la molécula experimente una desintegración no radiativa no deseada y una disminución en la eficiencia de fluorescencia. El compuesto

Lomox azul demostró tener una vida útil de fluorescencia en solución de tolueno de 15 ns, que es significativamente más corta que la observada para el Estándar azul que mostró una vida útil de fluorescencia en solución de tolueno de 75 ns, lo que sugiere que los sistemas de fluoroalquil fluoreno tienen más ventajas a este respecto.

5 Tabla 1 . Comparación de Φ_F en el estado sólido de Estándar azul y Lomox azul

Compuesto	Excitación λ	Ancho de hendidura	Φ_F
Esáandar Azuk	350 nm	2,5	0,84
Lomox azuk	m		0,95

15 Los compuestos de la invención exhiben un Φ_F alto en solución y estado sólido (se usó una esfera integradora para las mediciones de Φ_F en estado sólido) y también exhibieron estabilidad electroquímica eficiente y reversibilidad en solución DCM cuando se estudiaron por voltametría cíclica.

Figuras

20 La Figura 1 demuestra que los compuestos de acuerdo con la invención pueden ser de naturaleza cristalina líquida. Esta imagen de microscopía óptica polarizante del compuesto 23 a 110 °C muestra Schlieren con texturas de hilo e indica que la molécula adopta una mesofase nemática.

25 Figura 2 que muestra en el primer gráfico: $J-V$ (izquierda) y en el segundo $L-V$ (derecha) datos de dispositivos que incorporan los emisores de la presente invención como dopantes en un huésped PVK.

La Figura 3 muestra un espectro de electroluminiscencia normalizado de dispositivos que incorporan los emisores Lomox como dopantes en un huésped PVK. El espectro de un dispositivo PVK simple se incluye para comparación.

30 La Figura 4 muestra un espectro de electroluminiscencia normalizado del dispositivo que incorpora el emisor Lomox verde como dopante y el emisor Lomox azul como material huésped.

La Figura 5 muestra gráficos de datos de densidad de corriente frente a voltaje $J-V$ (izquierda) y $L-V$ (derecha) de dispositivos con una capa emisiva que consiste en materiales reticulados de acuerdo con la presente invención.

35 La Figura 6 muestra un espectro de electroluminiscencia normalizado de dispositivos con una capa emisora que consiste en materiales Lomox reticulados, así como el espectro de fotoluminiscencia del emisor Lomox verde dopado en el huésped Lomox azul en una película delgada reticulada para comparación.

40 La Figura 7 muestra los espectros de fluorescencia para Lomox azul/compuesto 1 (Figura 7A) y Estándar azul/compuesto 2 (Figura 7B) en solución de tolueno después de diferentes longitudes de exposición a la luz de una fuente de luz de xenón de 150 W.

45 La Figura 8 muestra la intensidad de fluorescencia restante del pico de fluorescencia a 391 nm para Lomox azul/compuesto 1 (naranja) y Estándar azul/compuesto 2 (azul) en solución de tolueno con respecto al tiempo irradiado por una fuente de luz de xenón de 150 W.

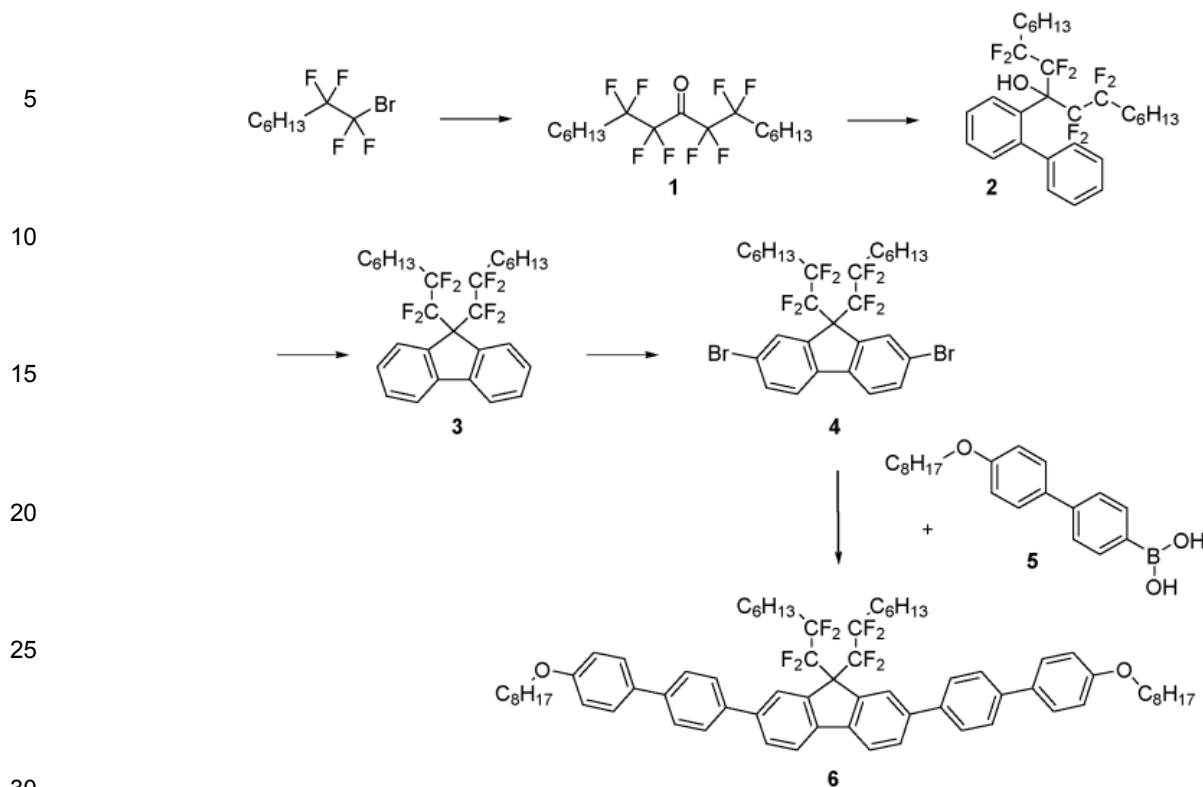
Ejemplos Sintéticos (los compuestos 4, 23, 28, 29, 33, 34, 35, 41, 43, 50 y 58 están de acuerdo con la presente invención)

50 Los compuestos de la presente invención pueden sintetizarse mediante técnicas comunes en síntesis orgánica bien conocidas por los expertos en la materia. A continuación, se presentan ejemplos ilustrativos de cómo se pueden sintetizar estos compuestos. Como se puede apreciar, la naturaleza de estos materiales permite adoptar un enfoque modular para la síntesis y el núcleo de fluoroalquil fluoreno se puede integrar en una gama de materiales mediante técnicas químicas estándar. De esta manera, la naturaleza de todos los componentes de los materiales, por ejemplo, el núcleo A, los diversos grupos flexibles de enlace/espaciador (S^1 , S^{1a} , S^2 , S^{2a} y S^3) y los diversos reticuladores y estructuras que contienen reticuladores (D , B^1 , B^2 y B^3) se puede ajustar fácilmente para ajustar las propiedades de los materiales a granel, como el punto de fusión, la cristalinidad líquida y las propiedades de emisión de luz.

60 Los ejemplos proporcionados a continuación son solo a modo de ejemplo y de ninguna manera limitan el alcance de la invención.

Esquema 1 Síntesis de derivados de 9,9-difluoroalquilfluoreno-2,7-bifenilo

65



Cetona octafluorada 1

Se añadió gota a gota complejo de bromuro de metilitio y litio (6,6 ml, 9,9 mmol, 1,5 mM en éter dietílico) durante 10 minutos a una solución agitada de carbonato de dietilo (1,0 ml, 8,3 mmol) y 1-bromo-1, 1,2,2- tetrafluorooctano (3,2 ml, 20,5 mmol) en éter dietílico seco (150 mL) bajo argón a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. La mezcla de reacción se agitó a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos, después de lo cual se añadió gota a gota otra parte alícuota de complejo de bromuro de litio y metilitio (6,6 ml, 9,9 mmol, 1,5 mM en éter dietílico) durante 10 minutos a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. La mezcla de reacción se dejó agitar a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante una hora más. La reacción se enfrió luego con HCl concentrado (6 ml) a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la mezcla se dejó calentar a temperatura ambiente. La solución se lavó con HCl 2 M (100 ml) y la capa acuosa se extrajo con éter dietílico (2 x 50 ml). Los orgánicos combinados se secaron (MgSO_4), se filtraron y el disolvente se evaporó a presión reducida. La mezcla del producto bruto se purificó por destilación al vacío. El producto deseado 1 se obtuvo como un aceite incoloro (160 $^{\circ}\text{C}$, 1,3 mbar, 2,0 g, 5,0 mmol, 61 %). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3), δ = 0,90 (6 H, t, J = 7 Hz, CH_3), 1,29-1,41 (12 H, m, CH_2), 1,54-1,62 (4 H, m, CH_2), 1,98-2,11 (4 H, m, OH_2); ^{13}C RMN (100 MHz, CDCl_3), δ = 14,1 (CH_3), 20,3 (t, J = 3,3 Hz, CH_2), 22,6 (CH_2), 29,0 (CH_2), 30,6 (t, J = 22,3 Hz, CH_2), 31,5 (CH_2), 110,6 (t, J = 38,5 Hz, CF_2), 113,3 (t, J = 38,5 Hz, CF_2), 184,5 (m, $\text{C}=\text{O}$); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3), δ = - 118,3 (CF_2), - 113,2 (CF_2).

Alcohol terciario octafluorado 2

Se añadió n-BuLi (520 μL , 1,30 mmol, 2,5 M en hexanos) gota a gota durante 30 minutos a una solución agitada de 2-yodobifenilo (0,18 ml, 1,00 mmol) en hexano seco (10 ml) en argón a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. La mezcla se agitó a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 30 minutos y luego se dejó calentar a temperatura ambiente. La mezcla se agitó entonces a temperatura ambiente durante 30 minutos antes de enfriarse a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. La cetona octafluorada (0,50 g, 1,26 mmol) se disolvió en hexano seco (10 ml) y luego se añadió a la mezcla de reacción a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 16 h. Por la mañana la mezcla de reacción se inactivó con HCl al 5 % (30 ml), las capas se separaron y la capa acuosa se extrajo con éter dietílico (2 x 30 ml). Los orgánicos combinados se lavaron con HCl al 5 % (30 ml) y agua (30 ml). Luego se secaron (MgSO_4), se filtró y el disolvente se evaporó a presión reducida. El producto bruto se purificó por cromatografía instantánea (hexano a EtOAc al 5 % en hexano), que produjo el producto 2 como un aceite incoloro (0,48 g, 0,87 mmol, 87 %). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3), δ = 0,90 (6 H, t, J = 7 Hz, CH_3), 1,26-1,33 (12 H, m, CH_2), 1,43-1,51 (4 H, m, CH_2), 1,90-2,03 (4 H, m, CH_2), 3,20 (1 H, s, OH), 7,09-7,12 (1 H, m, Ar-H), 7,33-7,36 (2 H, m, Ar-H), 7,39-7,42 (5 H, m, Ar-H), 7,80 (1 H, br s, Ar-H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3), δ = -114,9 (2 F, d, J = 286 Hz, CF_2), - 113,8 (2 F, d, J = 284 Hz, CF_2), - 110,8 (2 F, d, J = 260 Hz, CF_2), - 108,8 (2 F, d, J = 260 Hz, CF_2), MS (ASAP+): 535,2 (100, $[\text{M} - \text{H}_2\text{O} + \text{H}]^+$), 553,3 (30, $[\text{M} + \text{H}]^+$).

9,9-bis(1,1,2,2-tetrafluorooctano) fluoreno 3

El alcohol terciario octafluorado (2,0 g, 3,62 mmol) se disolvió en una mezcla de cloruro de tionilo (7,9 ml, 109 mmol) y piridina (1,6 ml, 19,5 mmol). La mezcla de reacción se agitó bajo argón a 100 °C durante 3 días, después de lo cual la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y se añadió gota a gota a agua helada (200 mL). El producto se extrajo luego con éter dietílico (3 x 100 mL). Los orgánicos combinados se secaron (MgSO₄), se filtraron y el disolvente se evaporó a presión reducida. El producto bruto se purificó por cromatografía ultrarrápida (hexano a EtOAc al 5 % en hexano), lo que produjo el producto 3 como un aceite incoloro (0,3 g, 0,56 mmol, 15 %). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ = 0,80 (6 H, t, J = 7 Hz, CH₃), 1,06-1,30 (16 H, m, CH₂), 1,46-1,58 (4 H, m, CH₂), 7,33 (2 H, td, J = 7,7 Hz, 1,2 Hz, Ar-H), 7,50 (2 H, td, J = 7,5 Hz, 1,0 Hz, Ar-H), 7,75 (2 H, br d, J = 7,5 Hz, Ar-H), 7,79 (2 H, br d, J = 7,8 Hz, Ar-H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃), - 109,7 (CF₂), - 107,9 (CF₂).

2,7-dibromo-9,9-bis(1, 1,2,2-tetrafluorooctano) fluoreno 4

Se añadió N-bromosuccinimida (0,23 g, 1,31 mmol) a una solución agitada de 9,9-bis(1,2,2-tetrafluorooctil) fluoreno (0,35 g, 0,66 mmol) en 12 mL de un 5: 1 ácido acético, solución concentrada de ácido sulfúrico. La mezcla de reacción se agitó durante 16 h a 65 °C. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió en una solución de NaOH al 10 % (100 mL) y el producto se extrajo de la solución acuosa con éter dietílico (3 x 50 mL). Los orgánicos combinados se lavaron con solución de NaOH al 10 % (50 mL) y agua (50 mL). La capa orgánica luego se secó (MgSO₄), se filtró y el solvente se eliminó a presión reducida. La mezcla del producto bruto se purificó por cromatografía instantánea (hexano). Esto produjo el producto 4 como un sólido cristalino blanco (0,22 g, 0,32 mmol, 48 %). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ = 0,83 (6 H, t, J = 7,0 Hz, CH₃), 1,13-1,26 (16 H, m, CH₂), 1,62-1,76 (4 H, m, CH₂), 7,57 (2 H, d, J = 8,2 Hz, Ar-H), 7,62 (2 H, dd, J = 8,2, 1,7 Hz, Ar-H), 7,88 (2 H, br d, J = 1,7 Hz, Ar-H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃), δ = - 109,1 (4 F, t, J = 19 Hz, CF₂), - 107,2 (4 F, s, C₂).

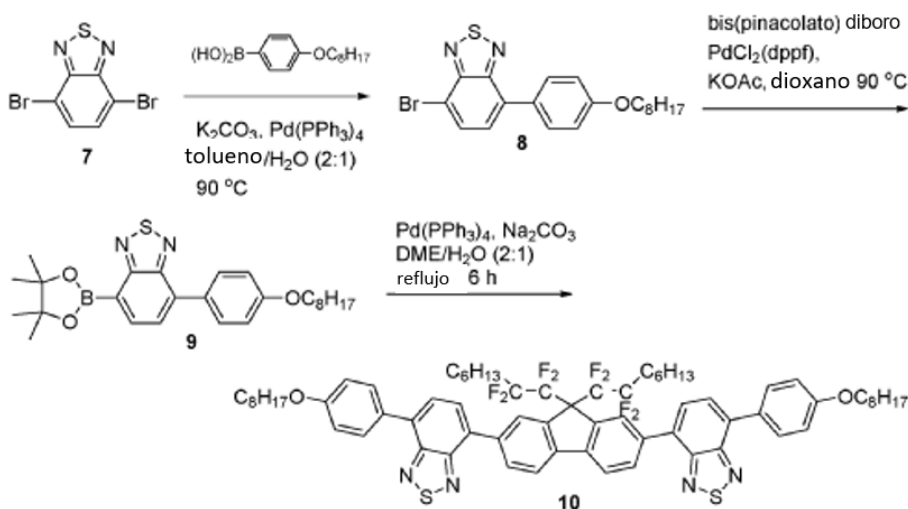
Ácido 4'-octiloxibifenil-4-borónico 5

Se añadió carbonato de potasio (9,43 g, 68,3 mmol) en porciones a una solución agitada de 4-bromo-4'-hidroxibifenilo (10,0 g, 40,1 mmol) y 1-bromooctano (9,0 ml, 52,2 mmol) en butanona (100 mL). La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 16 horas. Por la mañana la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y el sólido blanco se eliminó por filtración. Las aguas madres se evaporaron a sequedad a presión reducida y el producto bruto se purificó por recristalización en etanol. Esto produjo el producto como un sólido blanco (1 1,6 g, 32,2 mmol, 80 %). El 4-bromo-4'-octiloxibi fenilo (4,0 g, 1 1,1 mmol) se disolvió en THF seco (100 mL) y se enfrió a -78 °C. Se añadió gota a gota n-BuLi (5,3 ml, 13,3 mmol, 2,5 M en hexanos) a esta solución y la mezcla de reacción se agitó en argón a -78 °C durante 1 h. Luego se añadió borato de trimetilo (2,47 ml, 22,1 mmol) gota a gota a -78 °C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se agitó durante 18 h. Por la mañana se añadió una solución de HCl 2 M (10 mL) y la mezcla se agitó durante 1 h. El producto se extrajo con éter dietílico (2 x 30 mL) y los orgánicos combinados se secaron (MgSO₄), se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. El producto bruto se trituró en hexanos para producir el producto 5 como un sólido blanco (1,88 g, 5,8 mmol, 52 %). ¹H NMR (400 MHz, SO (CD₃)₂), δ = 0,86 (3 H, t, J = 7,0 Hz, CH₃), 1,26-1,45 (10 H, m, CH₂), 1,72 (2 H, quin, J = 6,6 Hz, CH₂), 3,99 (2 H, t, J = 6,5 Hz, CH₂), 7,00 (2 H, dt, J = 8,9, 2,1 Hz, Ar-H), 7,57-7,62 (4 H, m, Ar-H), 7,84 (2 H, d, J = 8,3 Hz, Ar-H), 8,03 (2 H, br s, OH).

Compuesto 6

Se añadió tetraquis(trifenilfosfina)paladio (37 mg, 10 % en moles) a una solución agitada de 2,7-dibromo-9,9-bis(tetrafluorooctil)fluoreno (0,22 g, 0,32 mmol) y ácido 4'-octiloxibifenil-4-borónico (0,26 g, 0,79 mmol) en 1,2-dimetoxietano desgasificado (15 mL) y una solución de Na₂CO₃ al 20 % desgasificada en agua (8 mL). La mezcla de reacción se agitó bajo argón a reflujo por 18 h. Una vez completada la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el 1,2-dimetoxietano se eliminó a presión reducida. La capa acuosa se diluyó con agua (100 mL) y luego se extrajo con diclorometano (100 mL, 2 x 50 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con salmuera (70 mL), se secaron (MgSO₄), se filtraron y se evaporaron a sequedad a presión reducida. La mezcla del producto bruto se purificó por cromatografía instantánea (diclorometano al 20 % en hexano) y luego se recristalizó en diclorometano y etanol para producir el producto 6 como un sólido microcristalino blanco (0,25 g, 0,23 mmol, 72 %). ¹H NM R (400 M Hz, CDCl₃), δ = 0,78 (3 H, t, J = 7,0 Hz, CH₃), 0,90 (3 H, t, J = 7,0 Hz, CH₂), 1,06-1,53 (36 H, m, CH₂), 1,56-1,65 (4 H, m, CH₂), 1,82 (4 H, quin, J = 6,8 Hz, CH₂), 4,02 (4 H, t, J = 6,5 Hz, CH₂), 7,01 (4 H, dt, J = 8,8, 2,1 Hz, Ar-H), 7,58 (4 H, dt, J = 8,8, 2,1 Hz, Ar-H), 7,67 (4 H, d, J = 8,6 Hz, Ar-H), 7,72 (4 H, d, 8,6 Hz, Ar-H), 7,79 (2 H, dd, J = 8,0, 1,6 Hz, Ar-H), 7,84 (2 H, d, J = 8 Hz, Ar-H), 8,08 (2 H, br s, Ar-H); ¹³RMN C (100 MHz, CDCl₃), δ = 14,1 (CH₃), 14,3 (CH₃), 20,3, 22,5 (CH₂), 22,8 (CH₂), 26,2 (CH₂), 28,8 (CH₂), 29,4 (CH₂), 29,5 (2 x CH₂), 31,4 (CH₂), 32,0 (CH₂), 68,3 (CH₂), 115,0, 120,3, 127,3, 127,6, 128,2, 128,7, 133,1, 139,1, 140,1, 140,3, 141,1, 159,0; ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃), δ = - 109,4 (C₂), - 107,7 (C₂); HRMS (ASAP+): m/z calculado para [M + H]⁺ = 1095,6266, encontrado 1095,6240.

Esquema 2 Síntesis de derivados de 9,9-difluoroalquilfluoreno-2,7-benzo[c]-1,2,5-tiadiazol



4-Bromo-7-(4-octiloxifenil)-2,1,3-benzotiadiazol 8

Ácido 4-octiloxifenilborónico (1,02 g, 0,0041 mol), 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol (compuesto 7, 1,20 g, 0,0041 mol), K_2CO_3 (1,12 g, 0,0082 mol), se añadieron tolueno (30 ml) y agua (15 ml) a un matraz de fondo redondo de 3 bocas y el sistema se evacuó, con la ayuda de una bomba de vacío, y se llenó de nitrógeno 3 veces. Posteriormente, $Pd(PPh_3)_4$ se añadió (0,24 g, 0,20 mmoles) y la mezcla de reacción se calentó a 90 °C durante la noche. La mezcla de reacción se vertió en un embudo de separación, en el que se añadió agua (10 ml) y más tolueno (10 ml). La capa orgánica se concentró a presión reducida con posterior secado azeotrópico usando tolueno. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna de gravedad (gel de sílice) usando elución en gradiente (30 % de CH_2Cl_2 en hexanos al 50 % de CH_2Cl_2 en hexanos) para producir 8 como un polvo amarillo (0,65 g, 38 %). 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 0,89 (t, 3H), 1,26-1,52 (m, 10H), 1,82 (quint, 2H), 4,04 (t, 2H), 7,05 (d, 2H), 7,53 (d, 1 H), 7,85 (d, 2H), 7,90 (d, 1 H).

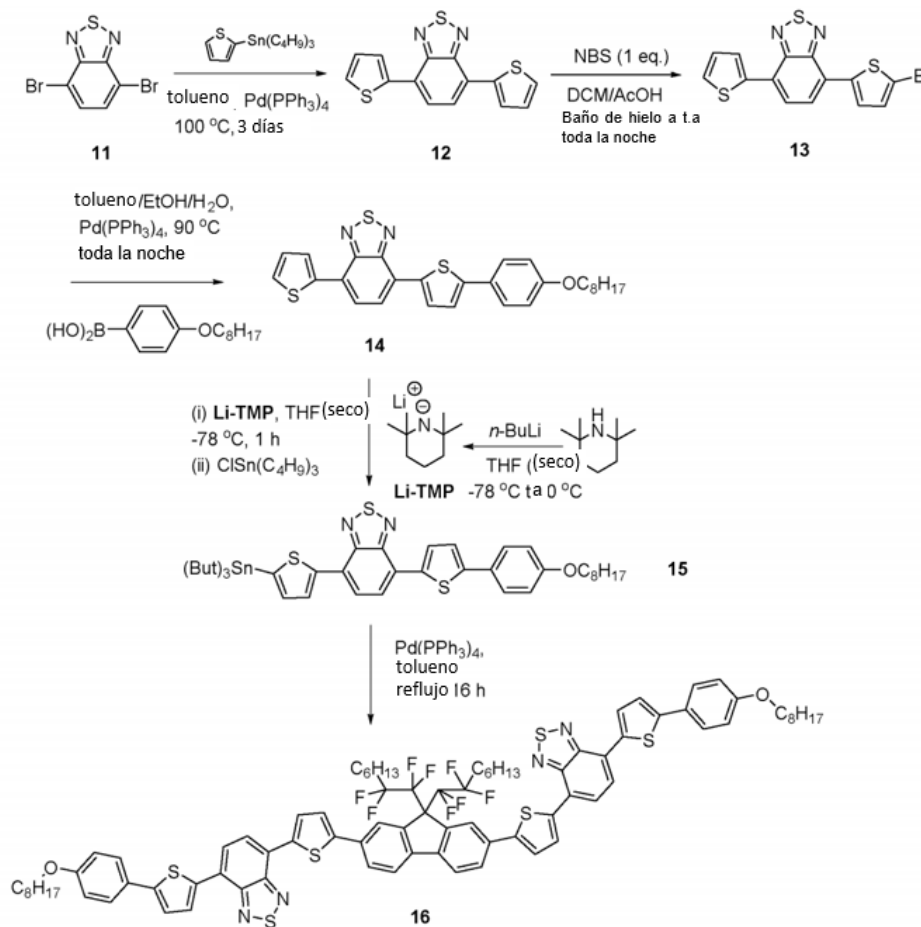
4-(4-(Octiloxi)fenil)-7-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-2,1,3-benzotiadiazol 9

Compuesto 8 (0,60 g, 0,0014 mol), bis(pinacolato)diboro (0,40 g, 0,0016 mol), acetato de potasio (0,42 g, 0,0043 mol) y $PdCl_2(dppf)$ (0,06 g, 0,07 mmol) se añadieron a un matraz de fondo redondo y se purgaron con nitrógeno. Se añadió dioxano seco desgasificado (15 ml) con una jeringa y la mezcla de reacción se calentó a 80 °C durante 14 horas. La mezcla de reacción se filtró y el dioxano se eliminó usando un evaporador rotativo. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna de gravedad (gel de sílice) usando gradiente de elución (CH_2Cl_2 y acetato de etilo al 5 % en CH_2Cl_2) para producir 9 un sólido amarillo-marrón (0,34 g, 51 %). 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 0,92 (t, 3H), 1,28-1,54 (m, 10H), 1,48 (s, 12H), 1,85 (quint, 2H), 4,06 (t, 2H), 7,08 (d, 2H), 7,68 (d, 1 H), 7,94 (d, 2H), 8,26 (d, 1 H).

Compuesto 10

Se añadió tetraquis(trifenilfosfina) paladio (10 mg, 8,7 μ mol) a una solución agitada de 2,7-dibromo-9,9-(1'1'2'2'-tetrafluoroetil)fluoreno (61 mg, 87,7 μ mol) y compuesto 9 (90 mg, 0,19 mmol) en 1,2-dimetoxietano desgasificado (15 mL) y solución de Na_2CO_3 al 20 % desgasificada (8 mL). La mezcla se agitó bajo argón a reflujo durante la noche. Una vez completada la mezcla se dejó enfriar a temperatura ambiente y el 1,2-dimetoxietano se eliminó a presión reducida. La capa acuosa se extrajo luego con diclorometano (100 mL, 2 x 50 mL) y los orgánicos combinados se lavaron con salmuera (70 mL), se secaron ($MgSO_4$), se filtraron y se evaporaron a presión reducida. La mezcla del producto bruto se purificó por cromatografía instantánea (diclorometano al 30 % en hexano) y luego se recristalizó en una mezcla de diclorometano etanol. Esto produjo el producto 10 como un sólido cristalino amarillo (69 mg, 57,0 μ mol) m.p. 120 °C. 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 0,75 (t, J = 7,0 Hz, 6 H), 0,91 (t, J = 6,9 Hz, 6 H), 1,06-1,16 (m, 12 H), 1,20-1,27 (m, 4 H), 1,29-1,41 (m, 16 H), 1,51 (quin, J = 7,2 Hz, 4 H), 1,58-1,69 (m, 4 H), 1,85 (quin, J = 7,0 Hz, 4 H), 4,07 (t, J = 6,6 Hz, 4 H), 7,10 (td, J = 8,8, 2,5 Hz, 4 H), 7,79 (d, J = 7,4 Hz, 2 H), 7,87 (d, J = 7,4 Hz, 2 H), 7,95 (td, J = 8,8, 2,4 Hz, 4 H), 7,98 (d, J = 8,0 Hz, 2 H), 8,28 (dd, J = 8,0, 1,5 Hz, 2 H) 8,40 (br s, 2 H); Masa (MALDI)= 1210,5 (M^+).

Esquema 3 Síntesis de derivados de 9,9-difluoroalquilfluoreno-2,7-tiofeno/benzo[c]-1,2,5-tiadiazol



4,7-Di-2-tienil-2,1,3-benzotiadiazol 12

Una solución con una mezcla de reacción de 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol (compuesto 11, 2,00 g, 0,0068 mol), 2-(tributilstani)lthiopheno (5,59 g, 0,0150 mol) y tolueno (30 ml) se burbujeó con nitrógeno para desoxigenar el disolvente. Bajo atmósfera de nitrógeno Pd(PPh₃)₄ se añadió (0,50 g, 0,43 mmol) y se calentó a 90 °C con agitación durante 3 días. El tolueno se eliminó a presión reducida y el producto bruto se purificó por cromatografía en columna de gravedad (gel de sílice) usando eluyente 30 % CH₂Cl₂ en hexanos seguido de 2 x recristalización en hexano para producir 12 como cristales rojos brillantes (1,21 g, 59 %). ¹H NMR (400 MHz, CDC): δ (ppm) 7,20 (dd, 2H), 7,45 (dd, 2H), 7,88 (s, 2H), 8,12 (dd, 2H).

4-(5-bromo-2-tienil)-7-(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol 13

Se añadió lentamente N-bromosuccinimida (recristalizada en agua, 0,59 g, 3,3 mmol) a una solución del compuesto 12 (1,00 g, 3,3 mmol) en DCM seco (40 ml) y ácido acético (20 ml) en un baño de agua con hielo con agitación. La mezcla de reacción resultante se agitó durante la noche a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se añadió a DCM (500 ml) y se añadió una solución acuosa saturada de NaHCO₃ (100 ml). La capa orgánica se lavó con agua (2 x 200 ml), se secó (MgSO₄), se filtró y se concentró a presión reducida. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna de gravedad (gel de sílice) usando CH₂Cl₂ al 20 % en hexanos para producir 13 como un polvo rojo (0,75 g, 60 %). ¹H NMR (400 MHz, CDC): δ (ppm) 7,16 (d, 1 H), 7,22 (dd, 1 H), 7,47 (dd, 1 H), 7,79-7,82 (m, 2H), 7,87 (d, 1 H), 8,13 (dd, 1 H).

4-(5-(4-octiloxifenil)-2-tienil)-7-(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol 14

Ácido 4-octiloxifenilborónico (0,69 g, 2,77 mmol), compuesto 13 (0,70 g, 1,85 mmol), K₂CO₃ (1,27 g, 9,23 mmol), tolueno (40 ml), etanol (5 ml) y agua (20 ml) fueron todos se añadió a un matraz de fondo redondo de 3 bocas y el sistema se evacuó, con la ayuda de una bomba de vacío, y se llenó con nitrógeno 3 veces. Posteriormente, Pd(PPh₃)₄ (0,10 g, 0,09 mmol) se añadió y la mezcla de reacción se calentó a 90 °C durante la noche. La mezcla de reacción se vertió en un embudo de separación, en el que se añadió agua (10 ml) y más tolueno (10 ml). La capa orgánica se concentró a presión reducida con el posterior secado azeotrópico. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna instantánea (gel de sílice) usando CH₂Cl₂ al 30 % en hexanos como eluyente para producir 14 como un polvo rojo (0,55 g, 59 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0,92 (t, 3H), 1,28-1,40 (m, 8H), 1,48 (quint, 2H), 1,83 (quint., 2H), 4,03 (t, 2H), 6,97 (d, 2H), 7,24 (dd, 1 H), 7,33 (d, 1 H), 7,48 (dd, 1 H), 7,65 (d, 2H), 7,90 (d, 2H), 8,12 (d, 1 H), 8,15 (dd, 1 H).

4-(5-(4-octiloxifenil-2-tienil)-7-(5-(tributilstanil)-2-tienil)- 2, 1,3-benzotiadiazol 15

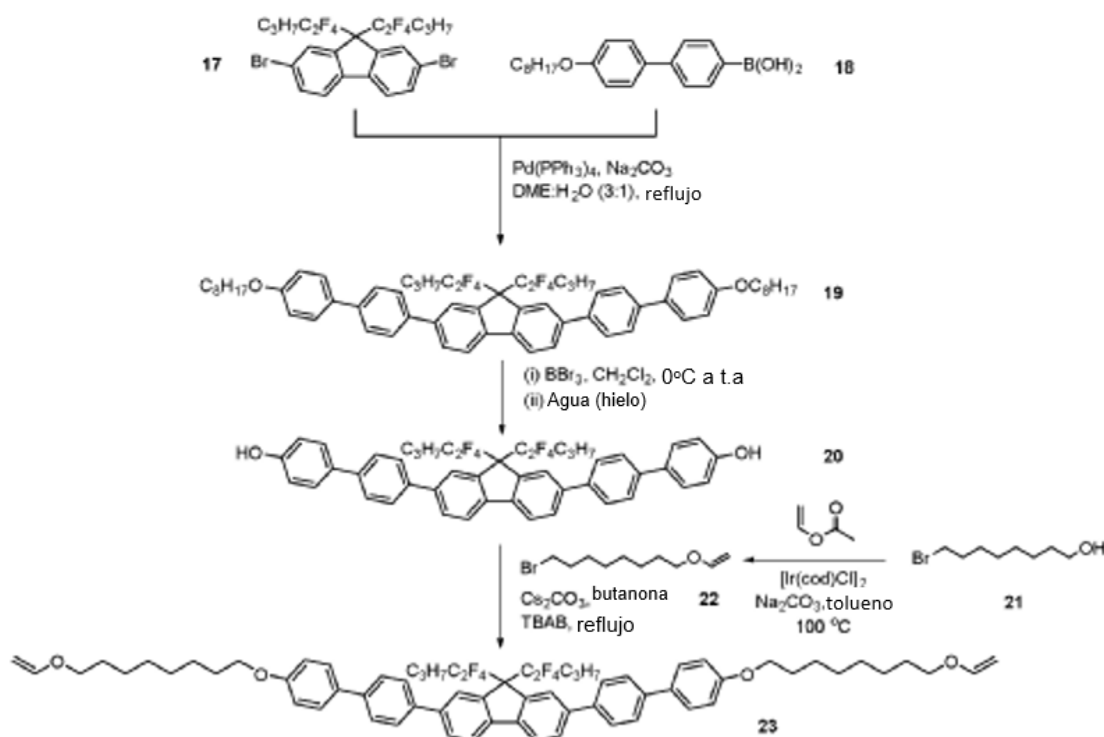
Todos los artículos de vidrio se colocaron en un horno caliente durante la noche antes de su uso y se enfriaron a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadió lentamente n-BuLi (2,5 M en hexanos, 0,17 ml, 0,41 mmol) gota a gota a una solución de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina (0,07 g, 0,50 mmol) en THF seco (5 ml) a -78 °C y se agitó durante 15 minutos. La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente retirando el baño de hielo seco/acetona y se agitó a temperatura ambiente durante 15 minutos, y nuevamente se enfrió nuevamente a -78 °C. Se añadió gota a gota una solución del compuesto 14 (0,20 g, 0,40 mmol) en THF seco (15 ml) a la sal de litio y se agitó durante 1 hora a -78 °C. Finalmente, la reacción se inactivó con cloruro de tributilestaño (0,15 g, 0,13 ml, 0,46 mmol) y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. Se añadió agua y se realizó un tratamiento utilizando CH₂Cl₂, secado (K₂CO₃), filtrado y concentrado a presión reducida. El producto crudo 15 se usó en la siguiente etapa sin purificación adicional o caracterización.

Compuesto 16

Se añadió tetraquis(trifenilfosfina) paladio (5 mg, 10 % en moles) a una solución agitada de 2,7-dibromo-9,9-bis(1'1'2'2'-tetrafluorooctil)fluoreno (35 mg, 50 μmol) y el compuesto 15 (100 mg, 0,13 mmol) en tolueno desgasificado (5 ml). La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante la noche. Por la mañana la mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y luego se lavó con agua (20 ml) y la capa acuosa se lavó con diclorometano (2 x 20 ml). Los orgánicos combinados se secaron (MgSO₄), se filtraron y el disolvente se eliminó a presión reducida. El producto bruto se purificó por cromatografía instantánea (5 %-40 % de diclorometano en hexano) que produjo el producto 16 como un sólido rojo oscuro (34 mg, 44 %).

¹H NMR (400 MHz, CDC): δ (ppm) 0,78 (t, J = 7,0 Hz, 6 H), 0,90 (t, J = 6,9 Hz, 6 H), 1,09-1,40 (m, 32 H), 1,44-1,52 (m, 4 H), 1,62-1,75 (m, 4 H), 1,81 (quin, J = 7,0 Hz, 4 H), 4,00 (t, J = 6,6 Hz, 4 H), 6,95 (td, J = 8,8, 2,5 Hz, 4 H), 7,31 (d, J = 3,9 Hz, 2 H), 7,52 (d, J = 3,9 Hz, 2 H), 7,63 (td, J = 8,8, 2,5 Hz, 4 H), 7,77 (d, J = 8,1 Hz, 2 H), 7,84-7,93 (m, 6 H), 8,11-8,16 (m, 6 H); Transiciones líquido cristalina (°C): [Cr vidrio N 170 I]. Masa (MALDI) = 1538,4 (M⁺).

Esquema 4 Síntesis del derivado de fluoroalquilfluoreno 23 con un reticulador rico en electrones



2,7-Bis(4-octiloxifenil-4'-il)-9,9-di(1, 1,2,2 tetrafluoropentano) fluoreno 19

Ácido 4-octiloxifenil-4'-il borónico (compuesto 18, 0,52 g, 1,59 mmol), 2,7-dibromo-9,9-di(1, 1,2,2 tetrafluoropentano)fluoreno (compuesto 17, 0,42 g, 0,69 mmol), K₂CO₃ (0,48 g, 3,45 mmol), DME (15 ml) y agua (5 ml) se añadieron a un matraz de fondo redondo de 3 bocas y el sistema se evacuó, con la ayuda de una bomba de vacío, y se llenó de nitrógeno 3 veces. Posteriormente, Pd (PPh₃)₄ (0,08 g, 0,07 mmol) se añadió y la mezcla de reacción se agitó a reflujo durante una noche. La mezcla de reacción se vertió en un embudo de separación, en el que se añadieron agua

(100 ml) y CH_2Cl_2 (100 ml), la capa de agua se lavó con CH_2Cl_2 (50 ml) y las capas orgánicas combinadas se lavaron con agua (100 ml) y se secaron (MgSO_4). Después de filtrar el MgSO_4 el producto bruto se purificó por cromatografía en columna de gravedad (gel de sílice) usando elución en gradiente (20% de CH_2Cl_2 en hexanos a 50 % de CH_2Cl_2 en hexanos) para producir 19 un polvo blanco (0,45 g, 64 %). Transiciones cristalinas líquidas ($^\circ\text{C}$): [Cr 151 (N 144) I]. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0,77 (trip., 6H), 0,92 (trip., 6H), 1,24-1,55 (m, 24H), 1,64 (quint., 4H), 1,85 (quint., 4H), 4,04 (trip., 4H), 7,03 (d, 4H), 7,61 (d, 4H), 7,68-7,87 (m, 12H), 8,10 (s, 2H). Transiciones cristalinas líquidas ($^\circ\text{C}$): [Cr 151 (N 144) I].

2,7-Bis(4-hidroxifenil-4'-il)-9-9-di(1, 1,2,2 tetrafluoropentano)fluoreno 20

Se añadió lentamente tribromuro de boro (0,50 g, 0,19 ml, 1,98 mmol) a una solución del compuesto 19 (0,40 g, 0,40 mmol) en CH_2Cl_2 seco (10 ml) en un baño de hielo/sal/agua. La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y se agitó toda la noche. Después de que la TLC indicara la desalquilación total, la mezcla de reacción se vertió en una mezcla de hielo-agua (50 ml) y se agitó durante una hora más. La capa acuosa se lavó con más CH_2Cl_2 (2 x 50 ml) y los extractos orgánicos combinados se lavaron con agua, se secaron (MgSO_4) y se filtraron. Después de concentrar a presión reducida, se proporcionó 20 como un polvo blanquecino (0,25 g, 80,6 %). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0,77 (t, 6H), 1,29 (quint., 8H), 4,85 (s, 2H), 6,97 (d, 4H), 7,57 (d, 4H), 7,67-7,87 (m, 12H), 8,10 (s, 2H).

8-Bromo-1-viniloxi octano 22

Un matraz de fondo redondo de un cuello equipado con un condensador de agua se secó al vacío usando una pistola de calor. Después de enfriar a temperatura ambiente, 8-bromo-1-octanol (compuesto 21), acetato de vinilo (seco y destilado), Na_2CO_3 (se secaron a 80°C al vacío durante 5 horas) y se añadieron tolueno seco (20 ml) y se purgaron con gas nitrógeno. Se añadió el catalizador $[\text{Ir}(\text{cod})\text{Cl}]_2$ y la mezcla de reacción se agitó a 100°C durante 2 horas. La mezcla de reacción se enfrió a 50°C y el tolueno se eliminó a alto vacío (bomba de aceite) y el producto bruto se purificó mediante un tapón de gel de sílice corto usando DCM al 20 % en hexanos como disolvente para producir un aceite amarillo (1,50 g, 60 %). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 1,30-1,45 (m, 8H), 1,65 (quint., 2H), 1,85 (quint., 2H), 3,40 (t, 2H), 3,67 (t, 2H), 3,97 (dd, 1 H), 4,16 (dd, 1 H), 6,46 (dd, 1 H).

Compuesto 23

Compuesto 20 (0,25 g, 0,32 mmol), compuesto 22 (0,19 g, 0,79 mmol), Cs_2CO_3 (0,52 g, 1,59 mol) y bromuro de tetrabutilamonio (punta de espátula) en butanona (10 ml) se agitaron a reflujo durante una noche bajo una atmósfera de nitrógeno. Las sales se filtraron, la butanona se eliminó a presión reducida y el producto bruto se dejó durante una semana para cristalizar. El sólido resultante se lavó con etanol y se filtró para producir 23 como un polvo blanco (0,18 g, 51,4 %). Transiciones cristalinas líquidas ($^\circ\text{C}$): [Cr 85 N 121 I]. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0,77 (trip., 6H), 1,30 (quint., 8H), 1,35-1,55 (m, 16H), 1,69 (quint., 4H), 1,85 (quint., 4H), 3,71 (trip., 4H), 4,00 (dd, 2H), 4,04 (trip., 4H), 4,20 (dd, 2H), 6,50 (dd, 2H), 7,03 (d, 4H), 7,61 (d, 4H), 7,68-7,87 (m, 12H), 8,10 (s, 2H).

Esquema 5 Síntesis de derivado de fluoreno reticulable con reticuladores de maleimida (pobres en electrones)

45

50

55

60

65

5

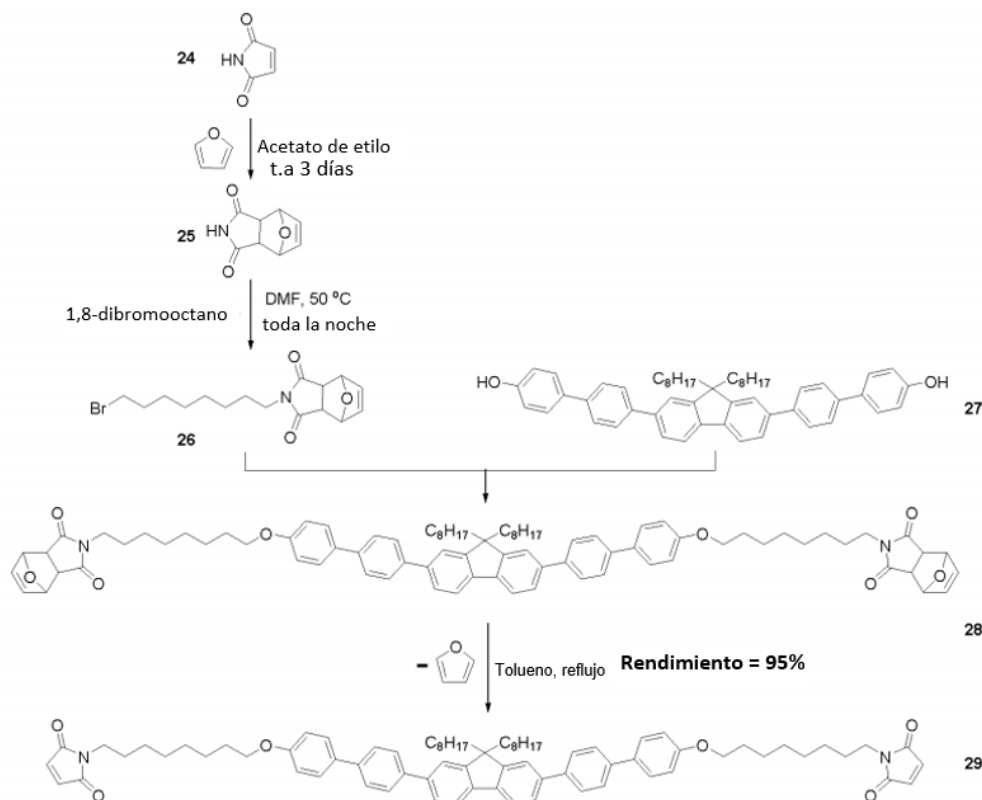
10

15

20

25

30



3,6-endo, exo-oxo- Δ^4 -tetrahydroftalimida 25

35

Una solución de maleimida (24, 2,50 g, 0,0258 mol) y furano (10 ml) en acetato de etilo (20 ml) se agitó a temperatura ambiente durante 3 días. El precipitado resultante se filtró y se secó al vacío para obtener un polvo blanco (3,00 g, 71 %). El producto 25 se obtuvo como una mezcla de aductos endo y exo (1,6:1). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) producto endo: 3,6 (s, 2H), 5,35 (s, 2H), 6,6 (s, 2H), producto exo: 2,9 (s, 2H), 5,35 (s, 2H), 6,6 (s, 2H).

40

8-(3,6-exo-oxo- Δ^4 -tetrahydroftalimida) bromooctano 26

45

Compuesto 25 (0,76 g, 0,0046 mol), 1,8-dibromooctano (5,00 g, 0,0184 mol), K_2CO_3 (3,18 g, 0,0230 mol) y DMF (10 ml) se agitó a 55 °C bajo una atmósfera de nitrógeno durante la noche. El DMF se eliminó a presión reducida y se añadió DCM y las sales se filtraron. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna (gel de sílice, acetato de etilo al 30 % en hexano a acetato de etilo al 50 % en hexano) para dar 26 como líquido viscoso que cristalizó durante la noche (0,40 g, 24 %). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) producto exo: 1,20-1,60 (m, 10H), 1,85 (quint., 2H), 2,9 (s, 2H), 3,40 (trip., 2H), 3,50 (trip, 2H), 5,35 (s, 2H), 6,6 (s, 2H).

50

Compuesto 28

55

El compuesto 26 (0,30 g, 0,83 mmol), el compuesto 27 (0,20 g, 0,28 mmol), TBAB (punta de espátula) y Cs_2CO_3 (0,45 g, 1,38 mmol) en butanona (20 ml) se agitaron a temperatura ambiente durante 3 días y luego 50 °C durante 5 horas bajo una atmósfera de nitrógeno. Las sales se filtraron, la butanona se eliminó a presión reducida y el producto bruto se sometió a cromatografía en columna (gel de sílice, acetato de etilo al 50 % en hexano a acetato de etilo al 100 %) para producir 28 como un líquido viscoso (0,25 g, 71 %). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) producto exo: 0,70-0,85 (m, 10H), 1,10-1,60 (m, 40H), 1,85 (quint., 4H), 2,10 (m, 4H), 2,85 (s, 4H), 3,50 (trip., 4H), 4,00 (trip., 4H), 5,35 (s, 4H), 6,6 (s, 4H), 7,00 (d, 4H), 7,60-7,90 (m, 18H).

60

Compuesto 29

65

El compuesto 5 (0,30 g, 0,23 mmol) se calentó a reflujo en tolueno (10 ml) durante una noche para eliminar completamente el furano. El tolueno se eliminó a presión reducida para producir un líquido viscoso que cristaliza lentamente (0,27 g, 100 %). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3): δ (ppm) 0,71-0,84 (m, 10H), 1,04-1,65 (m, 40H), 1,83 (quint., 4H), 2,08 (m, 4H), 3,55 (trip, 4H), 4,04 (trip., 4H), 6,71 (s, 4H), 7,02 (d, 4H), 7,59-7,82 (m, 18H). Transiciones cristalinas líquidas (°C): [Cr 74 N 102 I]. Masa (MALDI) = 1 140,6 (M^+).
Esquema 6 Síntesis del derivado de fluoreno reticulable 33 con reticuladores cruzados de maleato (pobre en electrones)

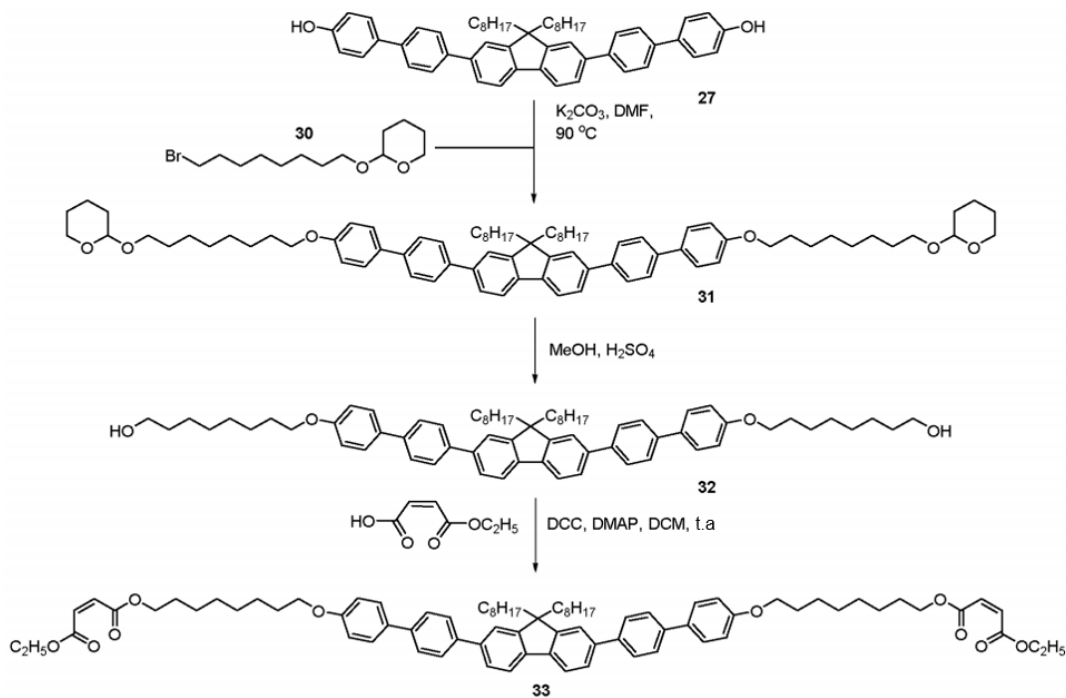
5

10

15

20

25



30

Compuesto 32

35

Una mezcla de reacción de 2-(8-bromooctyloxy)tetrahydro-2H-pirano (compuesto 30, 0,97 g, 3,30 mmol), compuesto 27 (0,80 g, 1,10 mol) y K_2CO_3 (0,76 g, 5,50 mol) en DMF seco (10 ml) se agitó a 100 °C durante la noche. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y DMF se eliminó a presión reducida. El producto bruto se disolvió en DCM y las sales se separaron por filtración. Después de eliminar DCM, el producto bruto (compuesto 31) se disolvió en metanol (20 ml) y se calentó a reflujo con cono, ácido sulfúrico (1 ml). Después de una hora la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el precipitado formado se filtró y se lavó con grandes cantidades de agua. Después de secar al vacío, el producto deseado 32 era un polvo blanco (0,80 g, 74 %, en dos etapas). 1H RMN (400 MHz, $CDCl_3$): δ (ppm) 0,71-0,84 (m, 10H), 1,06-1,74 (m, 40H), 1,85 (quint., 4H), 2,08 (m, 4H), 3,69 (trip., 4H), 4,05 (trip., 4H), 7,02 (d, 4H), 7,60-7,82 (m, 18H), -OH protones no detectados.

40

Compuesto 33

45

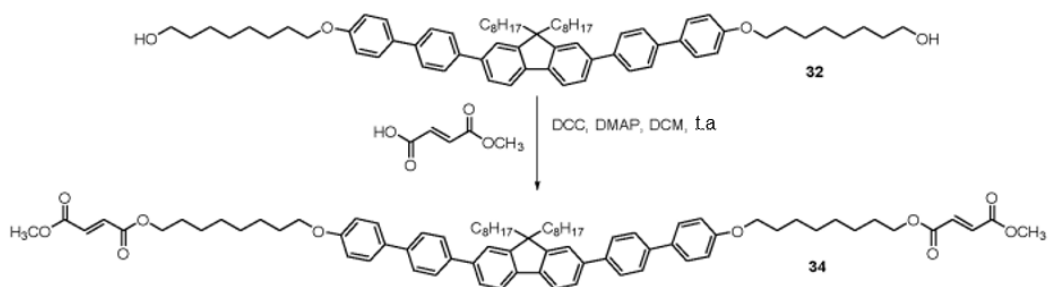
Se añadió DCC (0,24 g, 1,16 mmol) en porciones a una solución enfriada (0 °C) del compuesto 32 (0,20 g, 0,20 mmol), maleato de monoetilo (0,37 g, 2,8 mmol) y DMAP (0,10 g, 0,82 mmol) en CH_2Cl_2 seco (6 ml) en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó durante 20 h y el DCU formado se filtró y el CH_2Cl_2 se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se purificó por elución en gradiente de cromatografía en columna (gel de sílice) (acetato de etilo al 10 % en hexanos a acetato de etilo al 20 % en hexanos) para producir un aceite viscoso que cristalizó lentamente en un sólido blanco de bajo punto de fusión (0,10 g, 40 %). 1H RMN (400 MHz, CDC): δ (ppm) 0,70-0,83 (m, 10H), 1,05-1,56 (m, 42H), 1,72 (quint., 4H), 1,85 (quint., 4H), 2,08 (m, 4H), 4,04 (t, 4H), 4,22 (t, 4H), 4,28 (quint., 4H), 6,26 (s, 4H) 7,02 (d, 4H), 7,60-7,82 (m, 18H). Transiciones cristalinas líquidas (°C): [Cr 43 N 78 I]. Masa (MALDI) = 1234,7 (M^+)

50

Esquema 7 Síntesis del derivado de fluoreno reticulable 34 con reticuladores de fumarato (pobres en electrones)

55

60

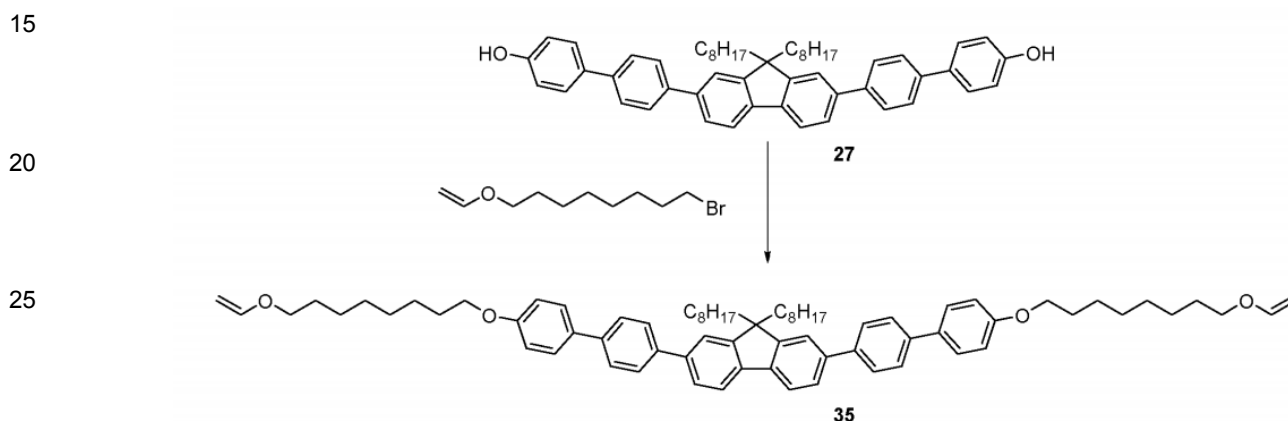


65

Compuesto 34

Se añadió DCC (0,24 g, 1,16 mmol) en porciones a una solución enfriada (0 °C) del compuesto 32 (0,20 g, 0,20 mmol), monometilfumarato (0,26 g, 2,03 mmol) y DMAP (0,10 g, 0,82 mmol) en DCM seco (6 ml) en atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se agitó durante la noche y el DCU formado se filtró y el DCM se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se purificó por elución en gradiente de cromatografía en columna (gel de sílice, acetato de etilo al 10 % en hexanos a acetato de etilo al 20 % en hexanos) para producir un aceite viscoso que cristalizó lentamente durante unos pocos días. Luego, el producto se trituró con hexano y se filtró para dar 34 como un polvo blanco (0,15 g, 60 %). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0,72-0,84 (m, 10H), 1,06-1,56 (m, 36H), 1,72 (quint., 4H), 1,85 (quint., 4H), 2,08 (m, 4H), 3,84 (s, 6H), 4,05 (t, 4H), 4,24 (t, 4H), 6,89 (s, 4H) 7,03 (d, 4H), 7,59-7,83 (m, 18H). Masa (MALDI) = 1206,7 (M⁺). Transiciones cristalinas líquidas (°C): [Cr 76 N 107 1].

Esquema 7 Síntesis del derivado de fluoreno reticulable 35 con reticuladores de éter vinílico (rico en electrones)

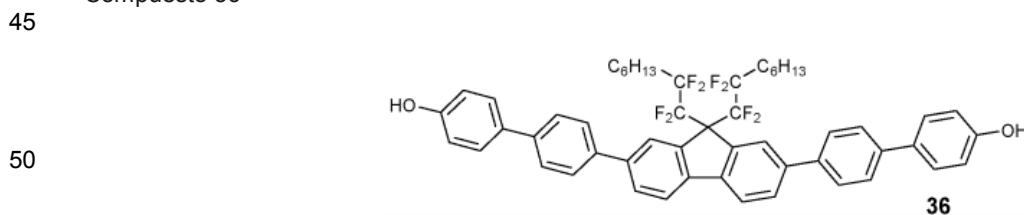


Compuesto 35

35 El compuesto 27 (0,21 g, 0,29 mmol), 2-(8-bromooctiloxi) vinil éter (0,16 g, 0,66 mmol) y K₂CO₃ (0,20 g, 1,44 mmol) en DMF (10 ml) se agitaron a 90 °C durante la noche bajo una atmósfera de nitrógeno. Las sales se filtraron, el DMF se eliminó a presión reducida y el producto bruto se sometió a cromatografía en columna (gel de sílice, DCM al 20 % en hexanos) para producir 35 como un polvo blanco (0,05 g, 16,6 %). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0,74-0,84 (m, 10H), 1,07-1,56 (m, 36H), 1,71 (quint., 4H), 1,85 (quint., 4H), 2,08 (m, 4H), 3,72 (t, 4H), 4,00 (dd, 2H), 4,04 (t, 4H), 4,20 (dd, 2H), 6,50 (dd, 2H), 7,02 (d, 4H), 7,60-7,82 (m, 18H). Masa (MALDI) = 1034,7 (M⁺); Transiciones cristalinas líquidas (°C): [Cr 82 N 155 I].

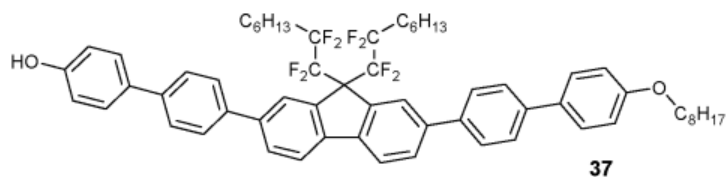
Síntesis de derivados de fluoroalquilfluoreno reticulables con grupos de reticulación de éter vinílico y maleimida

Compuesto 36



55 Síntesis de C₈-diol (compuesto 36); Se añadió tribromuro de boro (1,3 ml, 13,5 mmol) gota a gota a una solución agitada de C₈-8 (compuesto 6, 2,94 g, 2,68 mmol), en diclorometano seco (50 ml) a 0 °C. La mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y luego se agitó durante 16 h bajo argón. Luego se añadió agua helada (50 ml) a la mezcla de reacción y se agitó durante una hora adicional, después de lo cual las capas se separaron y la capa acuosa se extrajo con diclorometano (2 x 100 ml). Los orgánicos combinados se secaron (MgSO₄), se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. El residuo se purificó por trituración en hexano que produjo el producto 36 como un sólido blanco (2,01 g, 2,31 mmol, 86 %). ¹H NM R (400 M Hz, CDCl₃), δ = 0,78 (6 H, t, J = 7,0 Hz, CH₃), 1,06-1,24 (14 H, m, CH₂), 1,52-1,65 (4 H, m, CH₂), 4,77 (2 H, s, OAT), 6,95 (4 H, dt, J = 8,7, 2,1 Hz, Ar-H), 7,55 (4 H, dt, J = 8,6, 2,1 Hz, Ar-H), 7,66 (4 H, d, J = 8,4 Hz, Ar-H), 7,73 (4 H, d, J = 8,4 Hz, Ar-H), 7,80 (2 H, dd, J = 8,0, 1,5 Hz, Ar- H), 7,84 (2 H, d, J = 8,0 Hz, Ar-H), 8,07 (2 H, br s, Ar-H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃), δ = -109,0 (CF₂), -107,2 (CF₂).

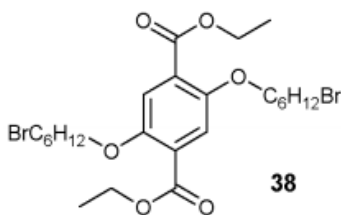
Compuesto 37



10 Síntesis de C₈-mono octano (compuesto 37); Se añadió K₂CO₃ (0,64 g, 4,60 mmol) en porciones a una solución agitada de C₈-diol (2,00 g, 2,30 mmol) y 1-bromooctano (0,44 g, 2,30 mmol) en 2-butanona (100 ml). La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 18 h. La mezcla de reacción se dejó enfriar a temperatura ambiente y el K₂CO₃ restante y la sal se separaron por filtración y se lavaron con diclorometano (50 mL). El filtrado se evaporó hasta sequedad a presión reducida y la mezcla del producto bruto se purificó por cromatografía ultrarrápida (acetato de etilo al 15-30 % en hexano). Esto produjo el producto 37 como un sólido blanco (0,86 g, 0,87 mmol, 38 %) y el material de partida 36 como un sólido blanquecino (1,09 g, 1,25 mmol, 54 %). La reacción se llevó a cabo nuevamente usando el material de partida recuperado 36 que trajo el rendimiento global de 37 a 1,41 g, 1,43 mmol, 62 %.

15 ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃), δ = 0,79 (6 H, t, J = 7,0 Hz, CH₃), 0,90 (3 H, t, J = 7,0 Hz, CH₃), 1,05-1,66 (30 H, m, CH₂), 1,83 (2 H, quin, J = 6,8 Hz, CH₂), 4,02 (2 H, t, J = 6,6 Hz, CH₂), 4,84 (1 H, s, OH), 6,95 (2 H, dt, J = 8,6, 2,1 Hz, Ar-H), 7,01 (2 H, dt, J = 8,8, 2,1 Hz, Ar-H), 7,56 (2 H, dt, J = 8,6, 2,1 Hz, Ar-H), 7,59 (2 H, dt, J = 8,8 Hz, 2,1 Hz, Ar-H), 7,65-7,68 (4 H, m, Ar-H), 7,72-7,74 (4 H, m, Ar-H), 7,78-7,81 (2 H, m, Ar-H), 7,84 (2 H, d, J = 8,0 Hz, Ar-H), 8,08 (2 H, br s, Ar-H); ¹⁹F NMR (376 MHz, CDCl₃), δ = -108,9 (CF₂), -107,2 (CF₂).

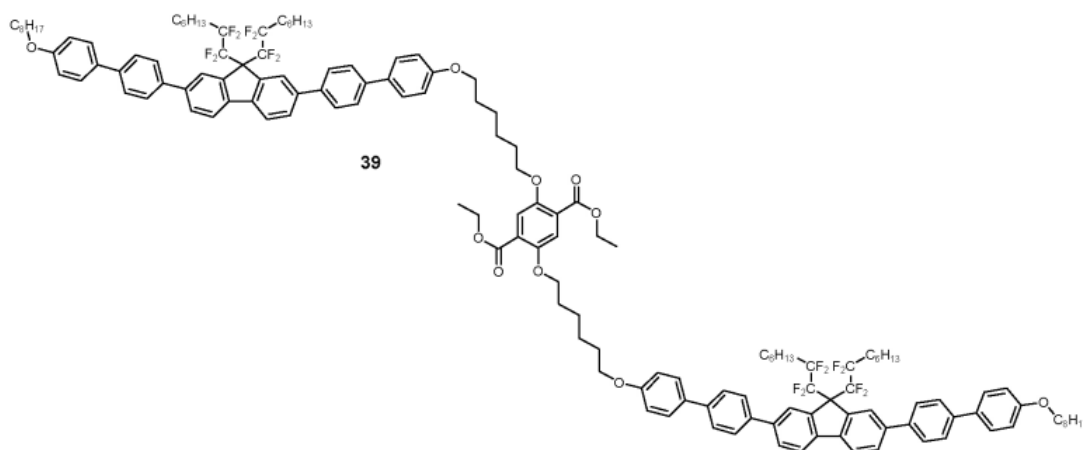
20 Compuesto 38



30 Síntesis de dietil-2,5-di(bromohexil)oxitereftalato (compuesto 38); Se añadió K₂CO₃ (3,26 g, 23,6 mmol) en porciones a una solución agitada de dietil-2,5-dihidroxitereftalato (1,00 g, 3,93 mmol) y 1,6-dibromohexano (6,1 mL, 39,3 mmol) en 2-butanona (20 mL). La mezcla de reacción se agitó a reflujo durante 16 h, después de lo cual el K₂CO₃ y la sal se separaron por filtración y se lavaron con diclorometano (20 mL). El filtrado se evaporó a sequedad a presión reducida y el producto bruto se purificó por cromatografía instantánea (acetato de etilo al 10 % en hexano). Esto produjo el producto 38 como un sólido blanco (1,91 g, 3,29 mmol, 84 %).

35 ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃), δ = 1,39 (6 H, t, J = 7,1 Hz, CH₃), 1,50-1,52 (8 H, m, CH₂), 1,79-1,93 (8 H, m, CH₂), 3,42 (4 H, t, J = 6,8 Hz, CH₂), 4,01 (4 H, t, J = 6,4 Hz, CH₂), 4,37 (4 H, q, J = 7,1 Hz, CH₂), 7,34 (2 H, s, Ar-H).

40 Compuesto 39



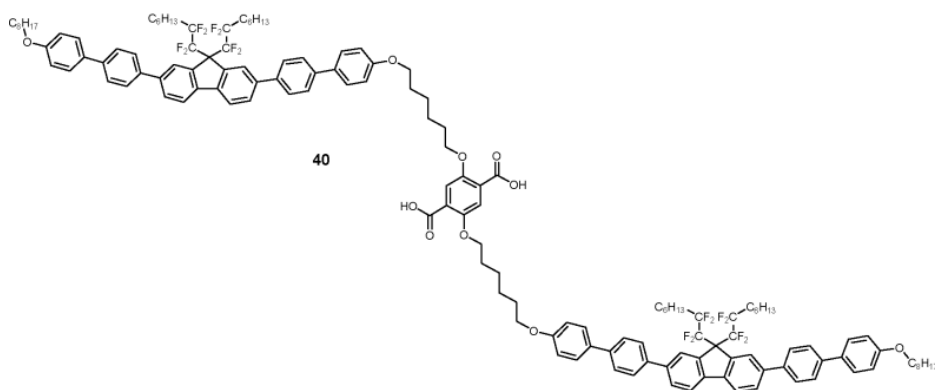
50 Síntesis de G8-8-dietiléster (compuesto 39); Se añadió Cs₂CO₃ (1,26 g, 3,88 mmol) en porciones a una solución agitada de dietil-2,5-di(bromohexil)oxitereftalato 38 (0,38 g, 0,65 mmol) y C₈-mono octano 37 (1,40 g, 1,42 mmol) en DMF seco (25 mL). La mezcla de reacción se agitó bajo argón a 90 °C durante 18 h, después de lo cual la mezcla de reacción se

55

60

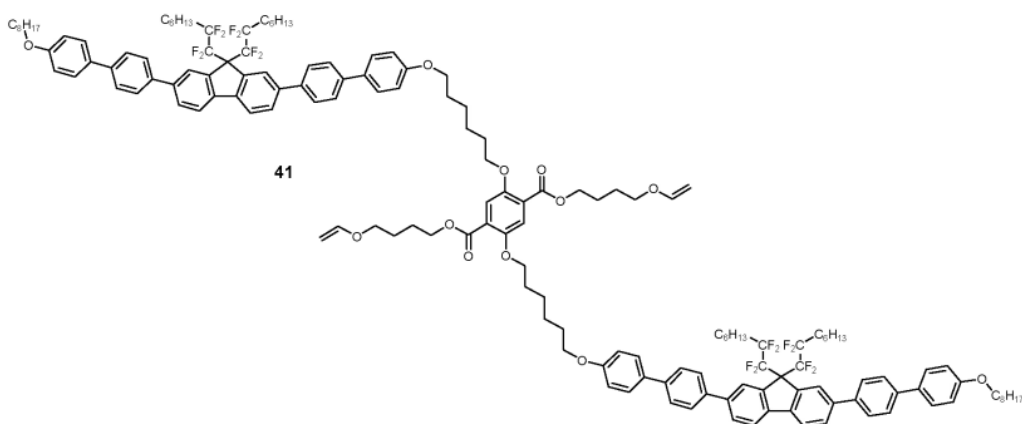
dejó enfriar a temperatura ambiente. El Cs_2CO_3 y la sal se filtraron y se lavaron con diclorometano (50 mL). El filtrado se evaporó a presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía instantánea (diclorometano). Esto produjo el producto 39 como un sólido blanco (1,15 g, 0,49 mmol, 75 %). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3), δ = 0,78 (12 H, t, J = 7,0 Hz, CH_2), 0,90 (6 H, t, J = 6,9 Hz, CH_3), 1,06-1,66 (74 H, m, CH_2 + CH_3), 1,79-1,90 (12 H, m, CH_2), 4,00-4,06 (12 H, m, CH_2), 4,38 (4 H, q, J = 7,1 Hz, CH_2), 6,99-7,01 (8 H, m, Ar-H), 7,36 (2 H, s, Ar-H), 7,57-7,59 (8 H, m, Ar-H), 7,66-7,68 (8 H, m, Ar-H), 7,71-7,73 (8 H, m, Ar-H), 7,78-7,84 (8 H, m, Ar-H), 8,07 (4 H, br s, Ar-H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3), δ = -108,84 (C_2), -107,21 (C_2); MS (MALDI +): m/z calculado para $[\text{M} + \text{H}]^+$ = 2384,2, encontrado = 2384,5.

Compuesto 40



Síntesis de diácido G8-8 (compuesto 40); Se añadió una solución acuosa 1 M de NaOH (10 ml) a una solución agitada de G8-8-diethylester 39 (1,15 g, 0,49 mmol) en tetrahidrofurano (12 mL). La mezcla de reacción se agitó a 50 °C por 3 días. Al finalizar la solución se acidificó con HCl 2 M y luego se extrajo con diclorometano (3 x 50 mL). Los orgánicos combinados se secaron (MgSO_4), se filtraron y el disolvente se eliminó a presión reducida para dar el producto deseado 40 como un sólido blanquecino (1,04 g, 0,45 mmol, 91 %). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3), δ = 0,78 (12 H, t, J = 7,0 Hz, CH_2), 0,90 (6H, t, J = 6,9 Hz, CH_3), 1,06-1,66 (68 H, m, CH_2), 1,79-2,02 (12 H, m, CH_2), 4,00-4,06 (8 H, m, CH_2), 4,33 (4 H, t, J = 6,6 Hz, CH_2), 6,98-7,01 (8 H, m, Ar-H), 7,57-7,59 (8 H, m, Ar-H), 7,66-7,73 (16 H, m, Ar-H), 7,78-7,84 (8 H, m, Ar-H), 7,89 (2 H, s, Ar-H), 8,08 (4 H, br s, Ar-H), 1,109 (2 H, br s, OH); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3), δ = -108,93 (C_2), -107,20 (C_2).

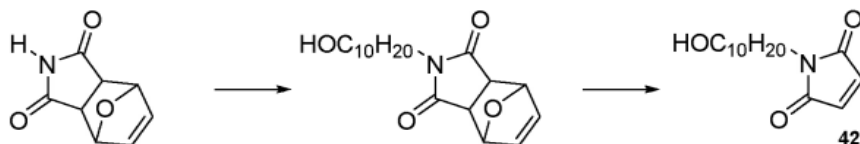
Compuesto 41



Síntesis de G8-8-VE (compuesto 41); Se añadió *N,N'*-diciclohexilcarbodiimida (0,16 g, 0,76 mmol) a una solución agitada de G8-8-diácido 40 (0,45 g, 0,19 mmol) y 4-dimetilaminopiridina (9,3 mg, 0,076 mmol) en diclorometano seco (7 mL) a 0 °C. La mezcla se agitó luego bajo argón a 0 °C durante 1 hora, después de lo cual se añadió el 1,4-butanodiol éter vinílico (0,089 g, 0,76 mmol) en diclorometano seco (3 mL) y la mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se dejó agitar bajo argón durante 18 h. Después de lo cual la solución se diluyó con diclorometano (60 mL) y luego se lavó con NaHCO_3 saturado (2 x 50 mL) y agua (50 mL). La capa orgánica luego se secó (MgSO_4), se filtró y el solvente se eliminó a presión reducida. El producto bruto se purificó por cromatografía instantánea (diclorometano). Esto produjo el producto deseado 41 como un sólido blanco (0,25 g, 0,098 mmol, 51 %). ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3), δ = 0,78 (12 H, t, J = 7,0 Hz, CH_2), 0,90 (6 H, t, J = 6,9 Hz, CH_3), 1,06-1,65 (68 H, m, CH_2), 1,79-1,92 (20 H, m, CH_2), 3,74 (3 H, t, J = 6,0 Hz, CH_2), 3,98-4,05 (14 H, m, CH_2 + CH_2), 4,18 (2H, dd, J = 14,4, 2,0 Hz, = CH_2), 4,36 (4 H, t, J = 6,2 Hz, CH_2), 6,47 (2 H, dd, J = 14,4, 6,8 Hz, = CH), 6,99-7,01 (8H, m, Ar-H), 7,37 (2 H, s, Ar-H), 7,57-7,59 (8 H, m, Ar-H), 7,65-7,73 (16 H, m, Ar-

H), 7,78-7,84 (8 H, m, Ar-H), 8,07 (4 H, br s, Ar-H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3), $\delta = -108,93$ (CF_2), $-107,21$ (CF_2); MS (MALDI +): m/z calculado para $[\text{M} + \text{H}]^+ = 2524,3$, encontrado = 2524,8.

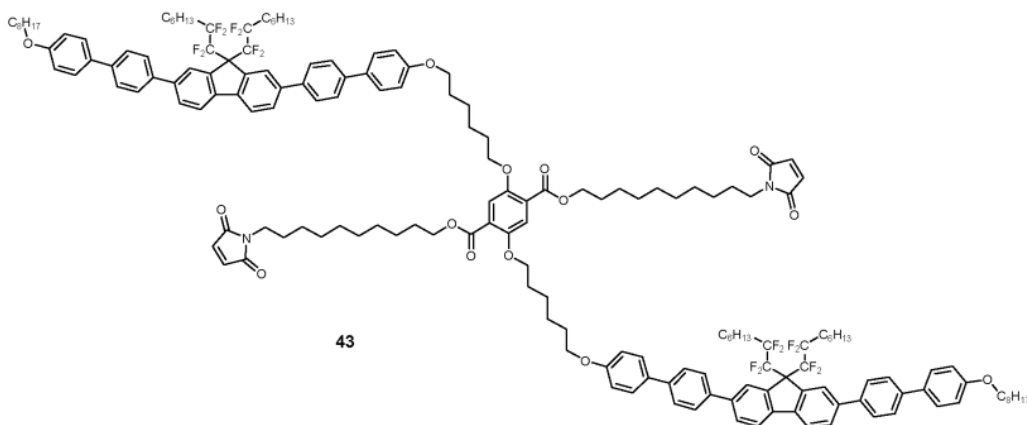
Compuesto 42



Síntesis de N-decanol-maleimida (compuesto 42); Se añadió una solución de 10-bromo-1-decanol (2,9 g, 12,4 mmol) en DMF seco (10 ml) a una suspensión agitada de maleimida protegida con furano (2,1 g, 12,4 mmol, como una mezcla de isómeros endo y exo) y K_2CO_3 (1,7 g, 12,4 mmol) en DMF seco (40 mL) bajo argón. La mezcla de reacción se agitó entonces a 50 °C bajo argón durante 16 h (la reacción se volvió de color rojo oscuro durante la noche). Después de lo cual la mezcla de reacción se vertió en agua (100 mL) y se extrajo con acetato de etilo (3 x 50 mL). Los orgánicos combinados se lavaron con agua (100 ml) y salmuera (2 x 50 mL). La capa orgánica luego se secó (MgSO_4), se filtró y el solvente se eliminó a presión reducida. El residuo oleoso se trituró con la ayuda de sonicación bajo hexano que luego se decantó. Este proceso se repitió dos veces para eliminar cualquier bromo-decanol sin reaccionar. El residuo oleoso se disolvió luego en éter dietílico y se filtró. El filtrado se evaporó hasta sequedad a presión reducida para producir el producto como un aceite incoloro que solidificó al dejar reposar durante la noche a temperatura ambiente (2,3 g, 7,2 mmol, 58%).

La mezcla de maleimida protegida con endo/exo N-decanol-furano (1,2 g, 3,6 mmol) se calentó a reflujo en tolueno (20 mL) y se agitó a reflujo durante 18 h. Después de lo cual, el disolvente se eliminó a presión reducida y el producto bruto se purificó por cromatografía instantánea (acetato de etilo al 30-50 % en hexano). Esto produjo el producto 42 como un sólido blanco (0,52 g, 2,1 mmol, 58 %). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3), $\delta = 1,22-1,35$ (12 H, m, CH_2), 1,54-1,61 (4 H, m, CH_2), 3,48-3,52 (2 H, m, CH_2), 3,63 (2 H, t, $J = 6,6$ Hz, CH_2), 6,68 (2 H, s, = CH).

Compuesto 43

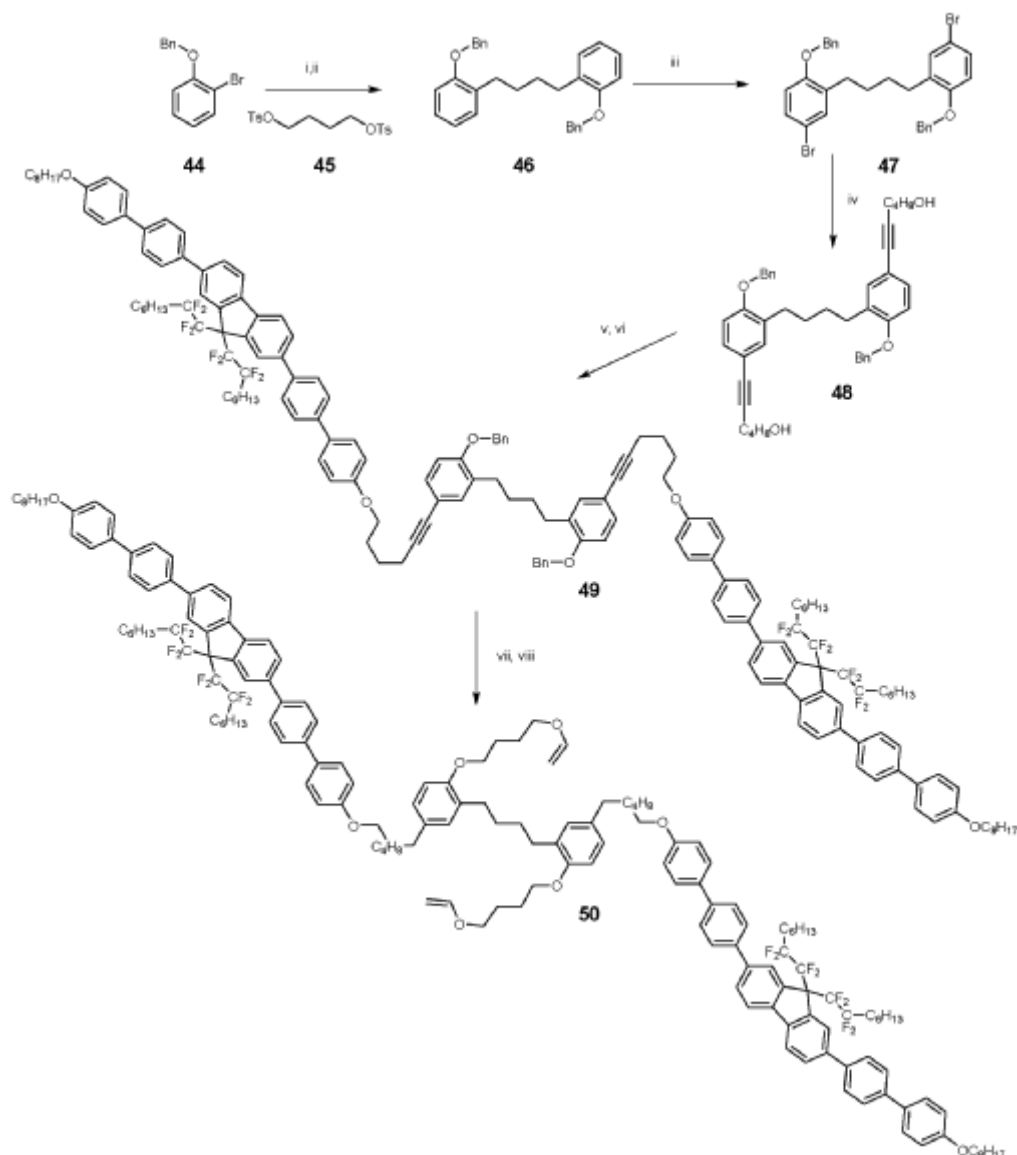


Síntesis de G8-8-MI (compuesto 43); Se añadió N,N'-diciclohexilcarbodiimida (0,13 g, 0,64 mmol) a una solución agitada de G8-8-diácido 40 (0,60 g, 0,26 mmol) y 4-dimetilaminopiridina (3 mg, 0,026 mmol) en diclorometano seco (7 mL) a 0 °C. La mezcla se agitó entonces bajo argón a 0 °C durante 1 h, después de lo cual se añadió la N-decanol-maleimida 42 (0,26 g, 1,0 mmol) en diclorometano seco (3 mL) y la mezcla de reacción se dejó calentar a temperatura ambiente y se dejó agitar bajo argón durante 18 h. La solución se diluyó luego con diclorometano (60 mL) y luego se lavó con NaHCO_3 saturado (2 x 50 mL) y agua (50 mL). La capa orgánica se secó luego (MgSO_4), se filtró y el disolvente se eliminó a presión reducida. El producto bruto se purificó por cromatografía instantánea (acetato de etilo al 2 % en diclorometano) que produjo el producto 43 como un aceite viscoso amarillo (0,33 g, 0,12 mmol, 46 %). ^1H RMN (400 MHz, CDCl_3), $\delta = 0,78$ (12 H, t, $J = 7,1$ Hz, CH_2), 0,90 (6 H, t, $J = 6,9$ Hz, CH_3), 1,06-1,65 (96 H, m, CH_2), 1,72-1,89 (16 H, m, CH_2), 3,47-3,50 (4 H, m, CH_2), 4,00-4,05 (12 H, m, CH_2), 4,31 (4 H, t, $J = 6,7$ Hz, CH_2), 6,65 (4 H, s, = CH), 6,99-7,01 (8 H, m, Ar-H), 7,37 (2 H, s, Ar-H), 7,57-7,59 (8 H, m, Ar-H), 7,65-7,73 (16 H, m, Ar-H), 7,78-7,84 (8 H, m, Ar-H), 8,07 (4 H, br s, Ar-H); ^{19}F NMR (376 MHz, CDCl_3), $\delta = -108,93$ (C_2), $-107,21$ (CF_2); MS (MALDI +): m/z calculado para $[\text{M} + \text{H}]^+ = 2799,5$, encontrado = 2799,1.

Esquema 8 Síntesis de materiales OLED con otras estructuras de reticulación

La química descrita anteriormente se puede usar para preparar materiales OLED alternativos de estructuras relacionadas debido a la naturaleza modular de la síntesis. Por ejemplo, el compuesto 50 que comprende un reticulador de estructura

de tipo 3 se puede hacer a partir de 48. La S protegida³ la unidad espaciadora 48 y otras estructuras similares son intermedios útiles para la síntesis de materiales para su uso en OLED. Los ejemplos de regentes se proporcionan a continuación. Esta química se puede aplicar igualmente para generar las otras estructuras de reticulación descritas en la presente descripción.



Reactivos y condiciones: i) Mg, THF, reflujo, 1,5 h; ii) $L^{\wedge}CuCl$, THF, $-78^{\circ}C$ - rt, 90 h; iii) Br_2 , CH_3CO_2H , ta, 1 h; iv) 5-hexin-1-ol, $PdCl_2(PPh_3)_2$, $NH(iPr)_2$, CuI, THF, rt, 16 h; v) TsCl, C_2H_5N , $0^{\circ}C$ - temperatura ambiente, 16 h; vi) Cs_2CO_3 , DMF, $90^{\circ}C$, 18 h; vii) Pd/C, H_2 , ta, 20 h; viii) 4-bromo-butanol éter vinílico, K_2CO_3 , butanona, reflujo, 16 h.

Esquema 9 Síntesis del derivado de fluoroalquil fluoreno reticulable 58 con la unidad espaciadora S³ Tipo 3

5

10

15

20

25

30

35

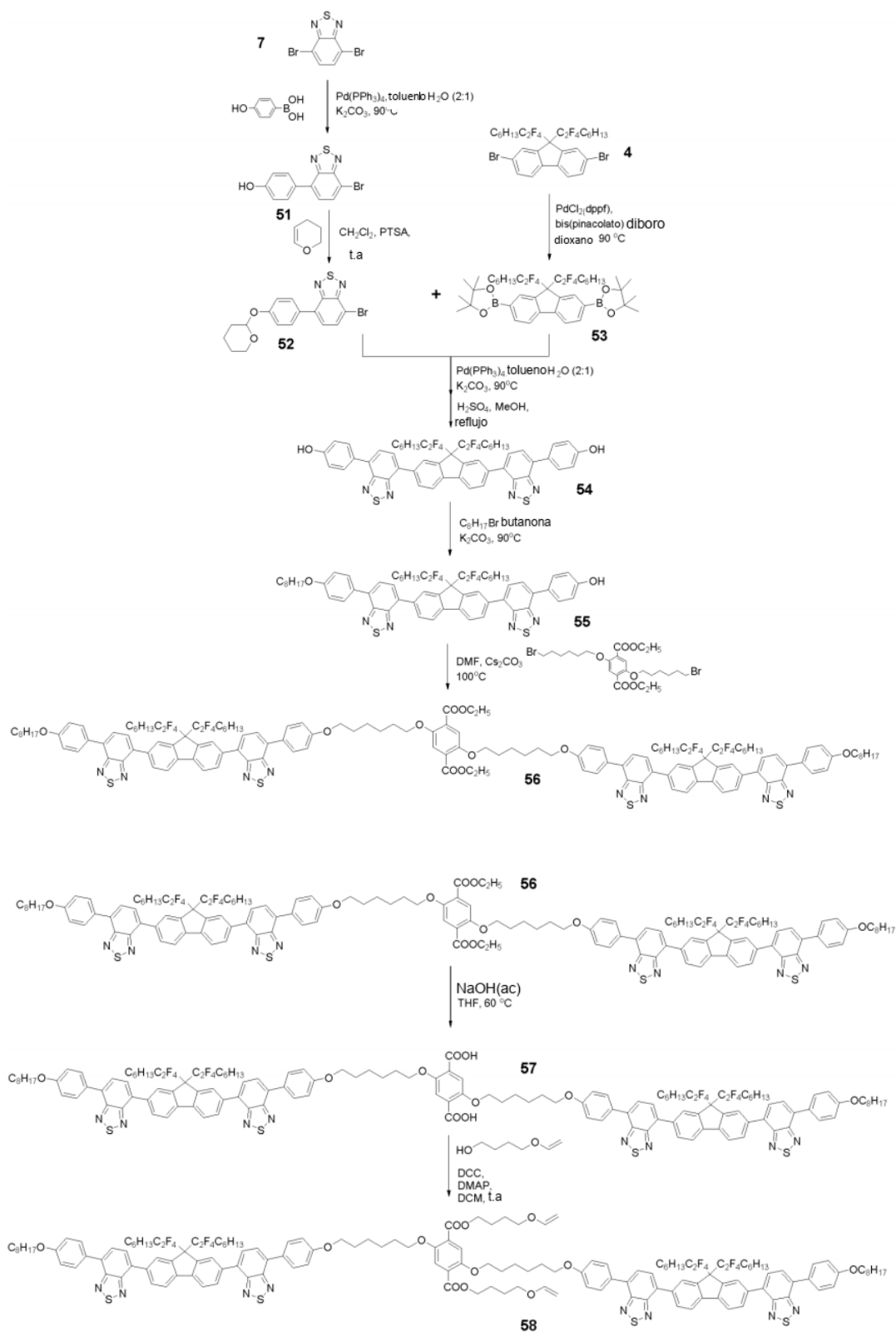
40

45

50

55

60



65

4-(7-bromo-2,1,3-benzotiadiazol-4-yl)-fenol 51

Ácido 4-hidroxifenilborónico (3,50 g, 0,0254 mol), 4,7-dibromobenzo[c]-1,2,5-tiadiazol (compuesto 7, 10,0 g, 0,0340 mol), K₂CO₃(10,5 g, 0,0761 mol), dioxano (150 ml) y agua (30 ml) se añadieron todos a un matraz de fondo redondo de 3 bocas y se llevaron a cabo tres ciclos de congelación-descongelación-bomba. Posteriormente, Pd (PPh₃)₄(1,47 g, 1,27 mmol) se

añadió y la mezcla de reacción se agitó a 90 °C durante 2 días. La mezcla de reacción se acidificó usando ácido clorhídrico diluido al 10 % v/v y se extrajo en CH₂Cl₂ (2 × 200 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con agua (2 × 200 ml), secas (MgSO₄), se filtró y el producto bruto se purificó por cromatografía en columna de gravedad (gel de sílice) usando elución en gradiente (10 % de acetato de etilo en hexanos a 20 % de acetato de etilo en hexanos) para dar 51 como un polvo amarillo (2,70 g, 35 %). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 5,19 (br. s, 1 H), 6,99 (d, 2H), 7,52 (d, 1 H), 7,81 (d, 2H), 7,90 (d, 1 H).

4-(7-bromo-2,1,3-benzotiadiazol-4-il)-THP fenol 52

Compuesto 51, 3,4-dihidro-2H-pirano, ácido p-toluenosulfónico y CH₂Cl₂ seco se agitó a temperatura ambiente durante la noche (14 h). Se agregaron unas gotas de trimetilamina y el CH₂Cl₂ se eliminó con un evaporador rotativo. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna instantánea (gel de sílice) usando elución en gradiente (30 % de CH₂Cl₂ en hexanos a 50 % de CH₂Cl₂ en hexanos a 100 % CH₂Cl₂) para producir 52 un polvo amarillo (1,50 g, 39 %). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 1,59-1,78 (m, 3H), 1,88-1,93 (m, 2H), 1,99-2,09 (m, 1 H), 3,61-3,66 (m, 1 H), 3,90-3,96 (m, 1 H), 5,52 (t, 1 H), 7,21 (d, 2H), 7,52 (d, 1 H), 7,84 (d, 2H), 7,89 (d, 1 H).

2,7-Bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)-9,9-di (1,1,2,2-tetrafluorooctil) fluoreno 53

2,7-Dibromo-9,9-di(1, 1,2,2 tetrafluorooctano)fluoreno (compuesto 4, 1,50 g, 2,12 mmol), bis(pinacolato)diboro (1,24 g, 4,87 mmol), acetato de potasio (1,25 g, 12,7 mmol), PdCl₂ (dppf) (0,17 g, 0,21 mmol) y dioxano seco (50 ml) se añadieron a un matraz de fondo redondo. Se llevaron a cabo tres ciclos de bomba de congelación-descongelación y la mezcla de reacción se calentó a 90 °C durante 2 días. La mezcla de reacción se filtró y el dioxano se eliminó usando un evaporador rotativo. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna instantánea (gel de sílice) usando acetato de etilo al 10 % en hexanos como eluyente para dar 53 como un polvo blanco (0,73 g, 43 %). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0,80 (t, 6H), 1,02-1,21 (m, 20H), 1,36 (s, 24H), 7,76 (d, 2H), 7,95 (dd, 2H), 8,19 (s, 2H).

Compuesto 54

El compuesto 52 (0,75 g, 1,92 mmol), el compuesto 53 (0,70 g, 0,87 mmol), K₂CO₃ (0,60 g, 4,36 mmol), tolueno (20 ml) y agua (10 ml) se agregaron a un matraz de fondo redondo de 3 cuellos y tres ciclos de bomba de congelación-descongelación se llevaron a cabo. Posteriormente, se añadió Pd(PPh₃)₄ (0,10 g, 0,09 mmol) y la mezcla de reacción se agitó a 90 °C durante 24 h. La mezcla de reacción se vertió en un embudo de separación, en el que se añadió agua (10 ml) y más tolueno (10 ml). La capa orgánica se concentró a presión reducida con posterior secado azeotrópico usando tolueno. El producto bruto se purificó por cromatografía en columna de gravedad (gel de sílice) usando elución en gradiente (50 % de CH₂Cl₂ en hexanos a 100 % CH₂Cl₂) para producir un polvo amarillo (0,80 g, 91 %). Después del acoplamiento cruzado de Suzuki, el compuesto doblemente protegido con THP se desprotegió inmediatamente, sin caracterización estructural, por reflujo en MeOH (50 ml) y H₂SO₄ concentrado (5 ml) durante 2 h para producir 54 como un polvo amarillo (0,75 g, 96 %). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0,75 (t, 6H), 1,04-1,27 (m, 20H), 5,25 (br. s, 2H), 7,03 (d, 4H), 7,77 (d, 2H), 7,87 (d, 2H), 7,91 (d, 4H), 7,98 (d, 2H), 8,28 (dd, 2H), 8,40 (s, 2H).

Compuesto 55

Se añadió carbonato de potasio (0,20 g, 1,46 mmol) a una solución del compuesto 54 (0,72 g, 0,73 mmol) y 1-bromooctano (0,14 g, 0,73 mmol) en butanona (50 ml) y se agitó a reflujo durante la noche (temperatura del baño de aceite = 80 °C, 20 h) en atmósfera de nitrógeno. Las sales se filtraron, la butanona se eliminó a presión reducida y el producto bruto se purificó por cromatografía en columna de gravedad (gel de sílice) usando acetato de etilo al 20 % en hexanos para producir 55 como un polvo amarillo (0,30 g, 38 %). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0,75 (t, 6H), 0,91 (t, 3H), 1,05-1,69 (m, 30H), 1,85 (quint., 2H), 4,07 (t, 2H), 5,01 (br. s, 1 H), 7,03 (d, 2H), 7,09 (d, 2H), 7,77 (d, 1 H), 7,79 (d, 1 H), 7,87 (d, 2H), 7,90-7,99 (m, 6H), 8,28 (dd, 2H), 8,40 (s, 2H).

Compuesto 56

Se añadió carbonato de cesio (0,20 g, 0,62 mmol) a una solución del compuesto 7 (0,25 g, 0,23 mmol) y tereftalato de 2,5-bis((6-bromohexil)oxi)diethyl (0,06 g, 0,10 mmol) en DMF seco (10 ml) y se agitó a 100 °C durante 24 h bajo una atmósfera de nitrógeno. Las sales se separaron por filtración, la DMF se eliminó a alto vacío (bomba de aceite) y el producto bruto se purificó por cromatografía en columna de gravedad (gel de sílice) usando acetato de etilo al 30 % en hexanos para producir 56 como un polvo amarillo (0,25 g, 93 %). ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0,75 (t, 12H), 0,91 (t, 6H), 1,06-1,89 (m, 86H), 4,06 (tripletes superpuestos, 12H), 4,39 (quint., 4H), 7,09 (d, 8H), 7,37 (s, 2H), 7,78 (d, 4H), 7,87 (d, 4H), 7,93-7,99 (m, 12H), 8,28 (dd, 4H), 8,40 (s, 4H).

Compuesto 57

Se añadió una solución acuosa de hidróxido de sodio (1 g en 10 ml de H₂O) a una solución del compuesto 56 (0,20 g, 0,08 mmol) en THF (10 ml) y se agitó a 60 °C durante 48 h. La mezcla de reacción se acidificó usando ácido clorhídrico diluido al 10 % v/v (10 ml) y se extrajo en CH₂Cl₂ (2 × 50 ml). Las capas orgánicas combinadas se lavaron con agua (2 × 50 ml), secas (MgSO₄), se filtró y el disolvente se eliminó usando un evaporador rotatorio para dar 57 como un sólido vítreo

amarillo (0,20 g, 100 %).¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0,75 (t, 12H), 0,90 (t, 6H), 1,06-2,03 (m, 80H), 4,08 (tripletes superpuestos, 8H), 4,34 (t, 4H), 7,09 (d, 8H), 7,77 (d, 2H), 7,79 (d, 2H), 7,87 (dd, 4H), 7,90-7,98 (m, 14H), 8,28 (dd, 4H), 8,40 (s, 4H), 11,1 (br. S, 2H).

5 Compuesto 58

Se añadió DCC (0,08 g, 1,16 mmol) a la vez a una solución del compuesto 57 (0,20 g, 0,08 mmol), 1,4-butanodiol viniléter (0,09 g, 0,80 mmol) y DMAP (4 mg, 0,03 mmol) en CH₂Cl₂ seco (10 ml) en atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se agitó durante 20 h a temperatura ambiente y el CH₂Cl₂ se eliminó a presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna instantánea (gel de sílice) por elución en gradiente (10 % de acetato de etilo en hexanos a 20 % de acetato de etilo en hexanos) para producir 58 como un sólido verde vidrioso (0,10 g, 46 %).¹H RMN (400 MHz, CDCl₃): δ (ppm) 0,75 (t, 12H), 0,91 (t, 6H), 1,06-1,89 (m, 88H), 3,75 (t, 4H), 3,99 (dd, 2H), 4,06 (tripletes superpuestos, 12H), 4,18 (dd, 2H), 4,37 (t, 4H), 6,47 (dd, 2H), 7,09 (d, 8H), 7,38 (s, 2H), 7,78 (d, 4H), 7,86 (d, 4H), 7,93-7,99 (m, 12H), 8,28 (dd, 4H), 8,40 (s, 4H). Masa (MALDI) = 2755,6 (M⁺).

15

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de la Fórmula (I):

D-S¹-A-S²-B¹, Fórmula (I)

en donde:

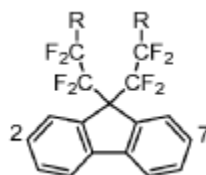
A representa -Ar¹- (FL-Ar²)_n- y comprende de 1 a 8 grupos FL;

Ar¹ y Ar² en cada caso se seleccionan independientemente del grupo que comprende Ar^a y un enlace;

Ar^a representa un dirradical que comprende 1 resto aromático, heteroaromático o FL, o 2, 3, 4 o 5 restos aromáticos, heteroaromáticos y/o FL conectados mutuamente por un enlace sencillo;

n es un número entero de 1 a 8;

FL es un resto de fluoreno de la estructura



incorporado en la cadena a través de enlaces covalentes en C-2 y C-7;

los grupos R de cada resto FL son idénticos y se seleccionan del grupo que consiste de un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄, fluoroalquilo C₁-C₁₄, alquenoil C₂-C₁₄, aquiral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 grupos CH₂ se reemplazan por un oxígeno siempre que en el grupo R no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico;

D representa un grupo reticulable o, cuando B¹ representa un hidrógeno, D representa -B²-S³-B³-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a}, -S³(B²)-B³-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a}, -S³(B²)(B³)-S^{1a}-A-S^{2a}-B^{1a}, -S³(B²)(B³), o un grupo reticulable en donde el guion en el extremo izquierdo de la cadena representa el punto de unión a S¹;

B¹ representa un grupo reticulable o un átomo de hidrógeno;

B^{1a} representa un grupo reticulable o un átomo de hidrógeno;

B² y B³ cada uno representa un grupo reticulable;

S¹ S² S^{1a} y S^{2a} son grupos enlazadores flexibles; que en cada caso se seleccionan independientemente de grupos alquilo C₅-C₁₄ aquirales ramificados o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 grupos metileno están sustituidos por un átomo de oxígeno, con la condición de que no esté presente ningún peróxido, cetal o acetal, que esté conectado a A a través de una unión o un enlace éter, éster, carbonato, tioéter, amina o amida y que está conectado a través de ya sea una unión o un enlace éter, éster, carbonato, tioéter, amina o amida a D, B¹, B², B³ o S³ según lo determinado por la naturaleza de D; y

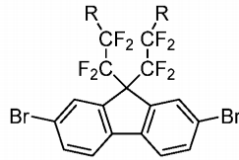
S³ es un grupo espaciador.

2. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 en donde Ar^a representa un dirradical que comprende un resto aromático C₆-C₁₆, heteroaromático C₄-C₁₂ o FL, o 2 o 3 restos aromático C₆-C₁₆, heteroaromáticos C₄-C₁₂ y/o FL conectados mutuamente por un enlace sencillo.
3. Un compuesto de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que S³ representa un grupo alquilo C₁-C₂₀, grupo haloalquilo C₁-C₂₀, un grupo cicloalquilo C₃-C₈, un grupo arilo C₆-C₁₆ o un grupo heteroarilo C₄-C₁₅ o una cadena que consiste en 1, 2, 3, 4 o 5 restos alquilo C₁-C₂₀, haloalquilo C₁-C₂₀, cicloalquilo C₃-C₈, arilo C₆-C₁₆ y/o heteroarilo C₄-C₁₅ cada uno conectado independientemente por un enlace, un enlace éter o un enlace éster.
4. Un compuesto de acuerdo con cualquier reivindicación anterior en el que B¹, B², B³ y D cuando representa un grupo de reticulación en cada caso representa independientemente un grupo de reticulación activado por radiación, opcionalmente en el que dicha radiación es luz ultravioleta.
5. Un compuesto cristalino líquido s de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones anteriores o un vidrio obtenido mediante enfriamiento de un compuesto cristalino líquido de acuerdo con cualquier reivindicación anterior.
6. Un polímero de red formado por exposición de un compuesto de acuerdo con cualquier reivindicación anterior a radiación, opcionalmente en donde dicha radiación es luz ultravioleta.
7. Un dispositivo que comprende el compuesto de las reivindicaciones 1-5 o el polímero de red de la reivindicación 6 como material de transporte de carga o emisor de luz.
8. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 7, en donde el dispositivo es un dispositivo OLED o fotovoltaico.

9. Dispositivo de acuerdo con la reivindicación 7 u 8 con una pluralidad de capas de transporte de carga y/o capas emisoras que contienen un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, o un polímero de red de acuerdo con la reivindicación 6.

5 10. Uso del compuesto

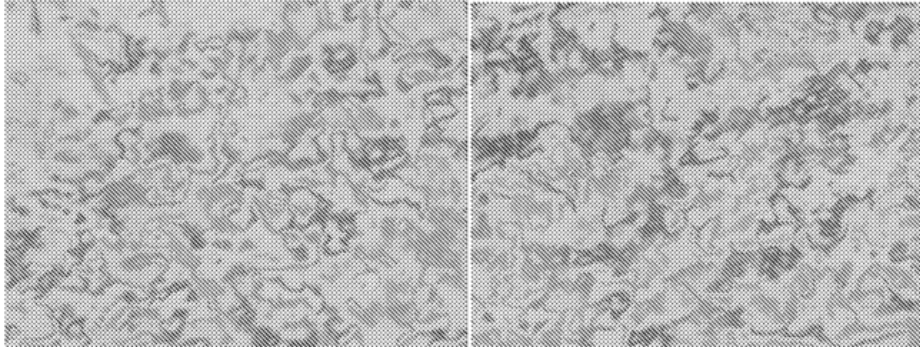
10



15

en donde R en cada caso es un grupo alquilo C₁-C₁₄, haloalquilo C₁-C₁₄, fluoroalquilo C₁-C₁₄, alqueno C₂-C₁₄ aciral ramificado o de cadena lineal, opcionalmente en donde 1, 2, 3, 4 o 5 grupos CH₂ se reemplazan por un oxígeno siempre que en el grupo R no esté presente acetal, cetal, peróxido o éter vinílico para la síntesis de un compuesto de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 -5.

Figura 1



Imágenes de microscopía óptica polarizadora del compuesto 23 a 110 °C que muestra Schlieren con textura como hilos que indican una mesofase nemática.

Figura 2

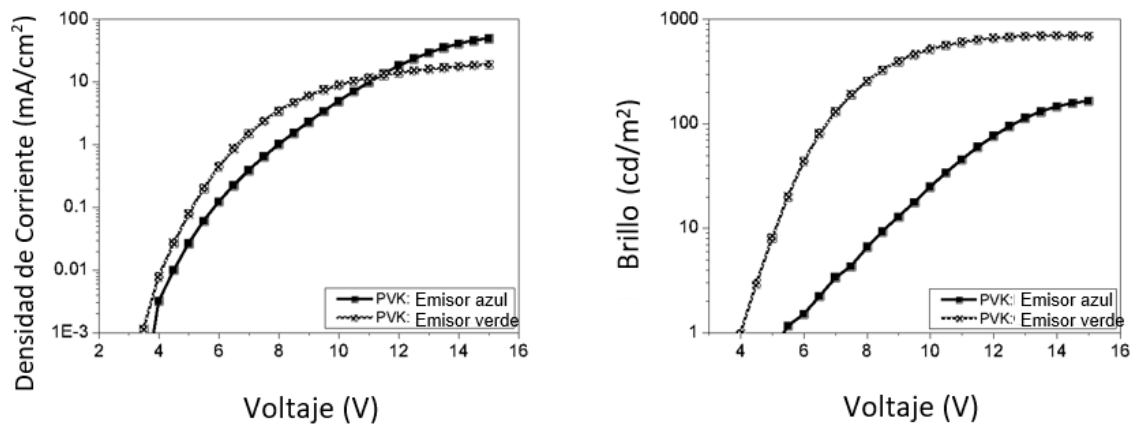


Figura 3

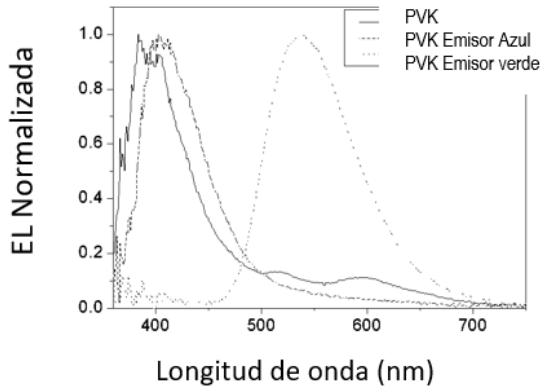


Figura 4

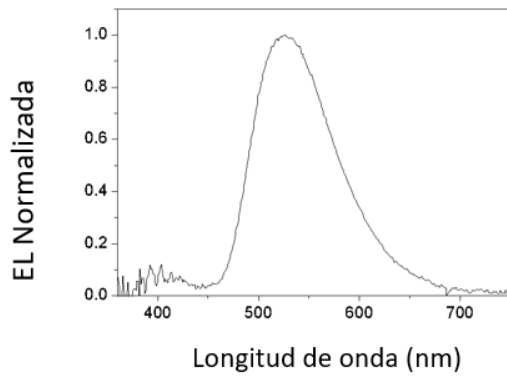


Figura 5

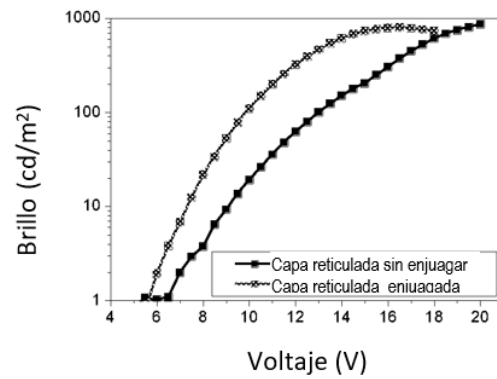
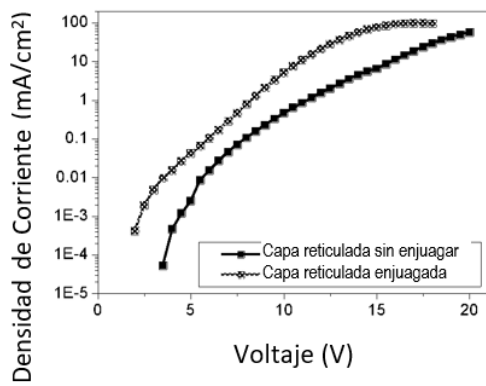


Figura 6

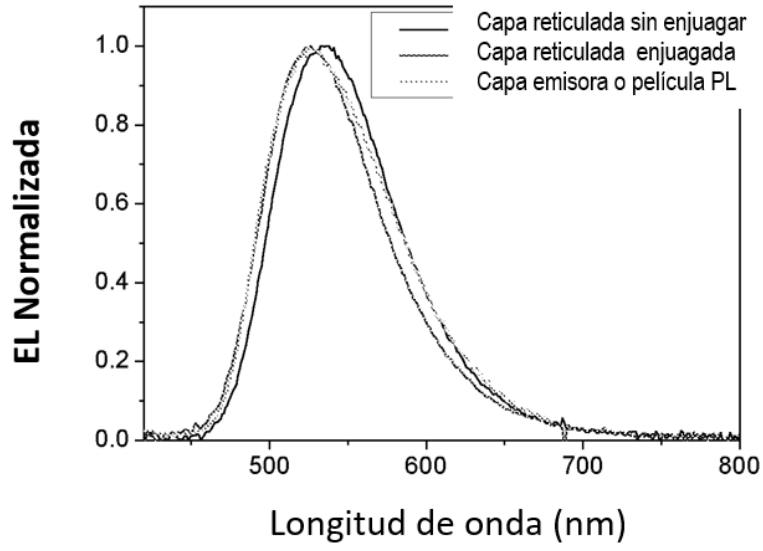
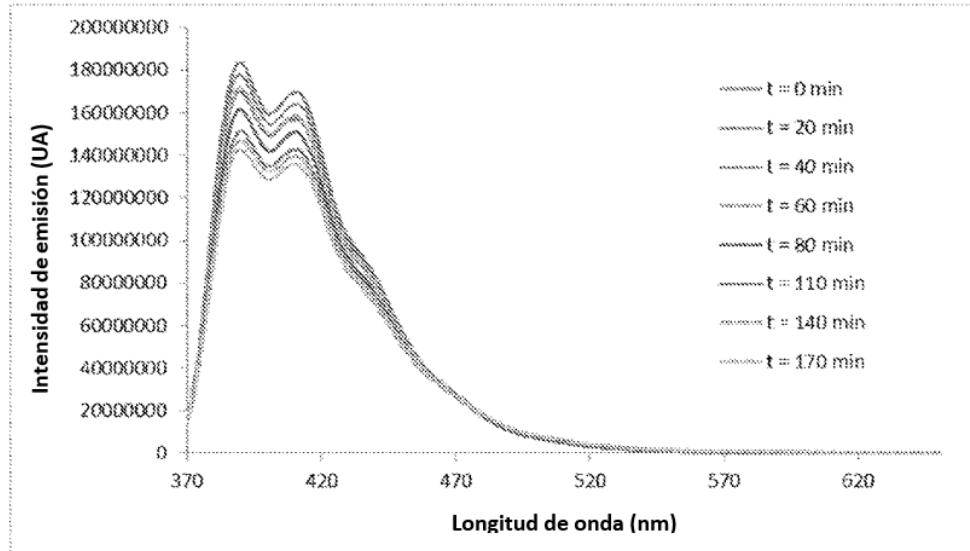


Figura 7

A



B

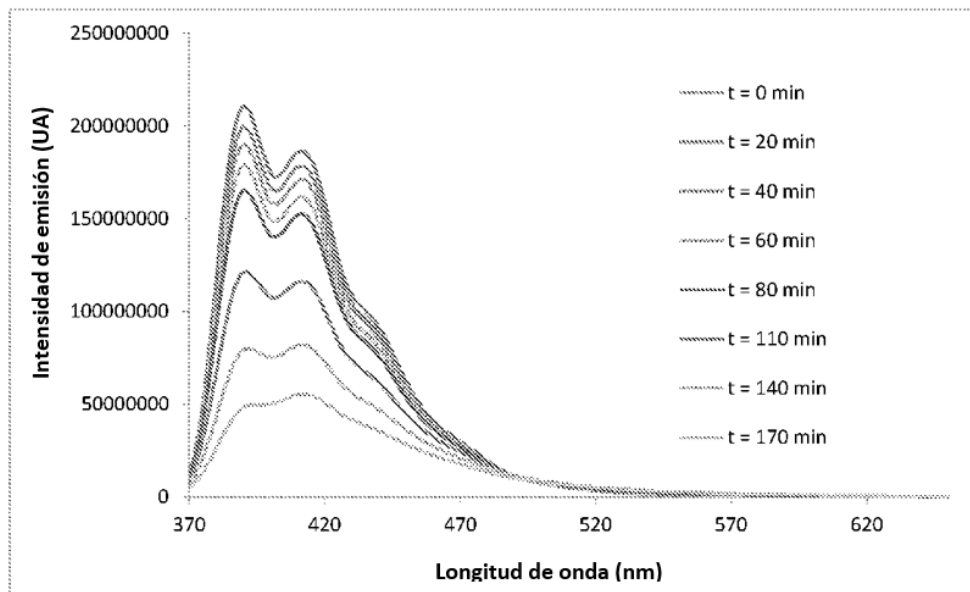


Figura 8

