

Novel thiophenes and method for polymerization of said thiophenes

Citation for published version (APA):

Groenendaal, L., Meijer, E. W., Vekemans, J. A. J. M., & Mullekom, van, H. A. M. (2002). Novel thiophenes and method for polymerization of said thiophenes. (Patent No. EP1230246).

Document status and date:

Published: 14/08/2002

Document Version:

Publisher's PDF, also known as Version of Record (includes final page, issue and volume numbers)

Please check the document version of this publication:

- A submitted manuscript is the version of the article upon submission and before peer-review. There can be important differences between the submitted version and the official published version of record. People interested in the research are advised to contact the author for the final version of the publication, or visit the DOI to the publisher's website.
- The final author version and the galley proof are versions of the publication after peer review.
- The final published version features the final layout of the paper including the volume, issue and page numbers.

[Link to publication](#)

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal.

If the publication is distributed under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license above, please follow below link for the End User Agreement:

www.tue.nl/taverne

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us at:

openaccess@tue.nl

providing details and we will investigate your claim.

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
10. Mai 2001 (10.05.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 01/32664 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: C07D 513/04, 519/00, C08G 61/12 // (C07D 513/04, 285:00, 285:00) (C07D 519/00, 513:00, 513:00) (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/10471

(22) Internationales Anmeldedatum:
24. Oktober 2000 (24.10.2000)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
199 53 454.3 5. November 1999 (05.11.1999) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): GROENENDAAL, Lambertus [NL/BE]; Stenenmuurstraat 20, B-9112 Sinaai (BE). MEIJER, Egbert, W. [NL/NL]; Schoenmakerslaan 7, NL-5583 GC Waalre (NL). VEKEMANS, Jef, A., J., M. [NL/NL]; De Handboog 10, NL-5283 WR Boxtel (NL). VAN MULLEKOM, Robert, H., A., M. [NL/NL]; Albertlaan 2, NL-6029 PN Sterksel (NL).

(81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

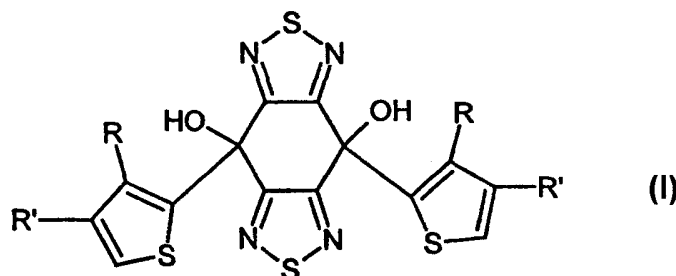
Veröffentlicht:

— Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: NOVEL THIOPHENES AND METHOD FOR POLYMERIZATION OF SAID THIOPHENES

(54) Bezeichnung: NEUE THIOPHENE UND VERFAHREN ZU IHRER POLYMERISATION



(57) Abstract: The invention relates to novel thiophenes of formula (I) wherein R and R' are independently - hydrogen, alkyl or alkoxy or together a -O-(CH₂)_n-O bridge wherein n = 1 to 5. Said thiophenes are suitable for the production of polythiophenes which can be used as organic conductors.

(57) Zusammenfassung: Neue Thiophene der Formel (I), in der R und R' - unabhängig voneinander - Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy oder zusammen eine -O-(CH₂)_n-O-Brücke

mit n = 1 bis 5 bedeuten, eignen sich zur Herstellung von Polythiophenen, die als organische Leiter verwendbar sind.



Neue Thiophene und Verfahren zu ihrer Polymerisation

Die Erfindung betrifft neue Thiophene, die zur Herstellung von elektrisch leitfähigen
5 Polymeren geeignet sind, und ein Verfahren zu ihrer Polymerisation.

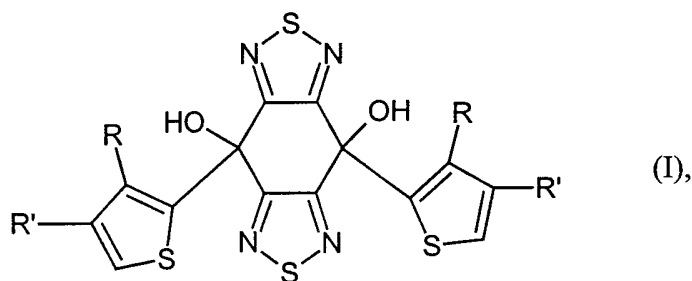
Polythiophene sind als sogenannte organische Leiter aus der Literatur bekannt
(US-A 4 987 042).

10 Ihre Eigenschaften, wie Verarbeitbarkeit oder Langzeitstabilität, sind aber noch nicht
für alle technischen Anwendungen ausreichend. Es besteht daher ein Bedarf an
Polythiophenen mit verbesserten Eigenschaften.

Die Herstellung der Polythiophene erfolgt üblicherweise durch chemische oder
15 elektrochemische Polymerisation von monomeren oder oligomeren Thiophenen.

Zur Verbesserung der Polythiopheneigenschaften ist es daher erforderlich, neue
Thiophenmonomere oder -oligomere zu synthetisieren.

20 Gegenstand der Erfindung sind zur Herstellung von elektrisch leitfähigen Polymeren
geeignete neue Thiophene der Formel I



25 in der

R und R' - unabhängig voneinander - Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy oder zusammen eine $-O-(CH_2)_n-O-$ Brücke mit $n = 1$ bis 5 bedeuten.

5 Bevorzugte Thiophene sind Verbindungen der Formel I, in der R und R' - unabhängig voneinander - Wasserstoff, Alkylreste mit 1 bis 30 C-Atomen, Alkoxyreste mit 1 bis 30 C-Atomen oder zusammen eine $-O-(CH_2)_n-O-$ Brücke mit $n = 1$ bis 5 bedeuten.

Beispiele für geeignete Verbindungen der Formel I sind im folgenden angegeben:

10

I-1 R = R' = Wasserstoff

I-2 $\overbrace{R \quad R'} = -O-CH_2-CH_2-O-$

15 I-3 R = R' = $-O-C_6H_{13}(n)$

I-4 R = Wasserstoff
R' = $-C_6H_{13}(n)$

20 Bei der Polymerisation der bisher bekannten Thiophene mussten z.T. gravierende Nachteile in Kauf genommen werden:

- Durch die Schwerlöslichkeit der monomeren Verbindungen in Wasser ist man häufig gezwungen, weniger umweltfreundliche organische Lösungsmittel wie
25 z.B. Chloroform, Methylenchlorid oder Acetonitril zu verwenden.

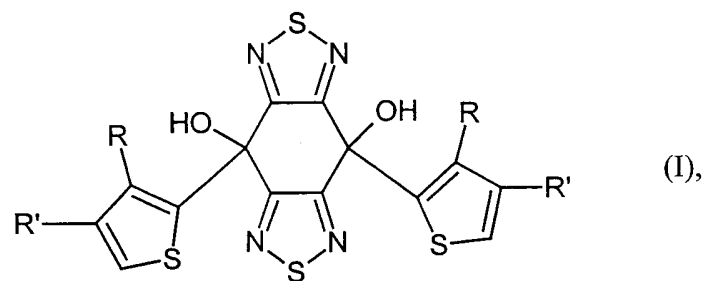
- Die entstehenden Polythiophene sind oft nicht verarbeitbar.

- Es ist oft schwer, die entstehenden organischen Leiter in ihre neutrale Form
30 zu reduzieren.

Ein weiterer Teil der Erfindung betrifft daher ein neues Polymerisationsverfahren, bei dem in Lösung verarbeitbare Polythiophene entstehen, die nach Protonierung mit einer Säure eine hohe und stabile elektrische Leitfähigkeit ohne die oben genannten Probleme aufweisen.

5

Gegenstand der Erfindung ist daher auch ein Verfahren zur Herstellung von Polythiophenen, dadurch gekennzeichnet, dass Thiophene der Formel I



10

in der

R und R' - unabhängig voneinander - Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy oder zusammen eine $-O-(CH_2)_n-O$ -Brücke mit $n = 1$ bis 5 bedeuten,

15

mit einer Säure, die einen pK_s -Wert $\leq 3,75$ hat und deren korrespondierende konjugierte Base nicht-nucleophil ist, polymerisiert werden.

20

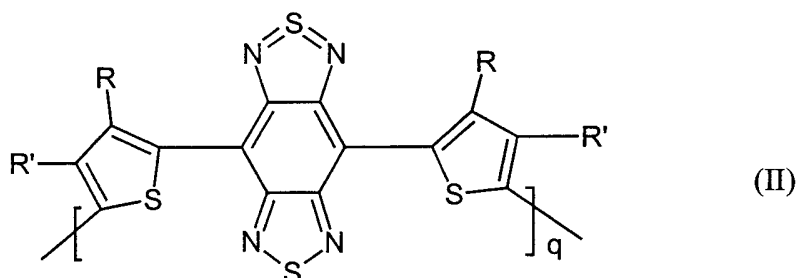
Beispiele für geeignete Säuren sind Ameisensäure, Difluoressigsäure, Trifluoressigsäure und Dichloressigsäure.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren mit Ameisensäure durchgeführt.

25

Das Verfahren wird bevorzugt bei einer Reaktionstemperatur von 10 bis 60°C durchgeführt.

Da es sich bei den resultierenden Polymeren um bisher nicht bekannte Verbindungen handelt, sind ein weiterer Gegenstand der Erfindung die Polythiophene der Formel II



5

in der

R und R' - unabhängig voneinander - Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy oder zusammen eine $-O-(CH_2)_n-O-$ Brücke mit $n = 1$ bis 5 bedeuten, q 2 bis 10 000 sein kann und die Verbindung, in der $R = R' =$ Wasserstoff ist, ausgenommen ist.

15

Das aus dem Thiophen I-1 hergestellte Polythiophen II-1 mit $R = R' =$ Wasserstoff ist bereits aus Karikomi et al., J. Am. Chem. Soc. 1995, 117, 6791-6792 bekannt. Es wurde durch elektrochemische Polymerisation von 4,8-Bis(2-thienyl)benzo[1,2-c:4,5-c']-bis[1,2,5]thiadiazol synthetisiert.

20

Die Polythiophene der Formel II liegen durch Protonierung der Benzo-bis[1,2,5]-thiadiazol-Einheiten in kationischer Form vor. Die positiven Ladungen sind in der Formel nicht wiedergegeben, da die Ladungen über das gesamte Molekül delokalisiert sind.

25

Die Polythiophene der Formel II können reversibel zwischen positiv geladenem und neutralem Zustand geschaltet werden durch Zugabe bzw. Entfernung einer Säure, die einen pK_s -Wert $\leq 3,75$ hat und deren korrespondierende konjugierte Base nicht-nucleophil ist.

Besonders wichtige Anwendungsgebiete der Polythiophene der Formel II sind z.B.:

- die Datenspeicherung,
- die optische Signalverarbeitung,
- 5 - die Unterdrückung elektromagnetischer Störungen (EMI),
- die Sonnenenergieumwandlung,
- wiederaufladbare Batterien,
- Elektroden,
- lichtemittierende Dioden,
- 10 - Feldeffekttransistoren,
- Kondensatoren,
- Sensoren,
- elektrochrome Scheiben,
- antistatische Materialien, insbesondere Folien für die Verpackung elektro-
- 15 nischer Bauteile und Trägerfolien für fotografische Filme,
- Beschichtungen für Kopiertrommeln und
- die Durchkontaktierung von Leiterplatten und Multilayern.

Die Leitfähigkeit der Polythiophene der Formel II im protonierten Zustand liegt
20 zwischen 10^{-8} und 10^3 S/cm, vorzugsweise zwischen 10^{-4} und 10^2 S/cm.

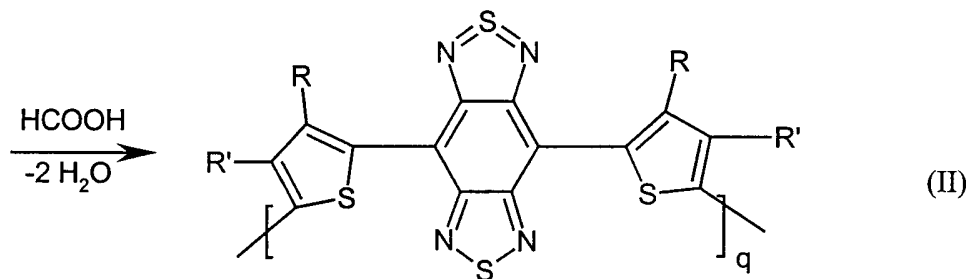
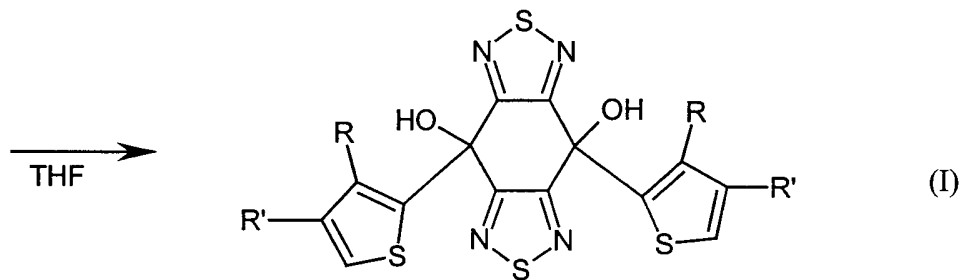
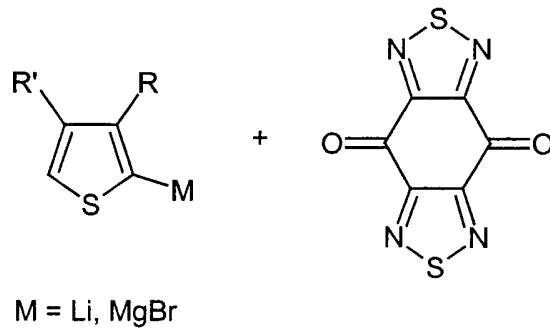
Die Polythiophene der Formel II wurden mit verschiedenen Techniken charakteri-
siert, wie z.B. UV-Vis-NIR Spektroskopie, FT-IR Spektroskopie, Viskositätsanalyse,
GPC, Leitfähigkeitsanalyse, MALDI-TOF MS, NMR-Spektroskopie, zyklische
25 Voltammetrie und Mikroanalyse (C, H, N, etc.).

Für das aus dem Monomer I-2 hergestellte Polythiophen II-2 konnte mit der UV-Vis-
NIR-Spektroskopie eine Bandlücke von 0,3 eV bestimmt werden. Dies ist einer der
niedrigsten Werte für in Lösung verarbeitbare Polymere, die bisher gemessen
30 wurden.

Beispiele

Eine Herstellungsmethode für die Thiophene der Formel I und die Polythiophene der Formel II wird durch folgenden Reaktionsweg beschrieben:

5



10

15

Die Thiophene werden durch Umsetzung von Benzobis[1,2,5]-thiadiazoldion, das leicht aus Tetraaminobenzochinon und SOCl₂ erhältlich ist, mit dem entsprechenden 2-Thienyllithiumderivat, das leicht aus dem entsprechenden Thiophenderivat und n-Butyllithium erhältlich ist, oder dem 2-Thienylbromomagnesium-Derivat hergestellt. Die Polymerisation erfolgt mit Ameisensäure.

Beispiel 1

Synthese von 4,8-Dihydroxy-4,8-bis(2-thienyl)benzo[1,2-c:4,5-c']-bis[1,2,5]thiadiazol (I-1)

5

Eine Lösung von Thiophen (0,394 g, 4,68 mmol) in nichtwässrigem THF (75 ml) wurde unter einer Argonatmosphäre auf -78°C abgekühlt. Zu dieser Lösung wurde eine 1,6 molare Lösung von n-Butyllithium in Hexan (3,0 ml) innerhalb von 10 Minuten zugetropft. Die entstehende Mischung wurde 15 Minuten bei -78°C gerührt, auf Raumtemperatur erwärmt, bei dieser Temperatur 30 Minuten lang gerührt und nochmals auf -78°C abgekühlt. Festes Benzo[1,2-c:4,5-c']-bis[1,2,5]thiadiazol-4,8-dion (0,50 g, 2,23 mmol) wurde so zudosiert, dass die Innentemperatur auf unter -60°C blieb. Nach vollständiger Zugabe wurde das purpurfarbene Reaktionsgemisch auf -40°C aufgewärmt, 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und nochmals auf -78°C abgekühlt. Eine Lösung von Essigsäure in nichtwässrigem THF (50 Gew.-%, 2 ml) wurde bei dieser Temperatur zugegeben und anschließend wurde die Lösung auf Raumtemperatur erwärmt. Essigsäureethylester (150 ml) und Wasser (100 ml) wurden zugegeben, die Phasen wurden getrennt und die organische Schicht wurde gut mit Wasser gewaschen und anschließend über MgSO₄ getrocknet. Nach Verdampfung des Lösungsmittels blieb rohes I-1 zurück, das aus Essigsäure/Wasser zu I-1 in Form von farblosen Prismen umkristalliert wurde (0,52 g, 1,32 mmol, 59,2 mol-%). Schmelzpunkt: 228°C.

10

15

20

Beispiel 2

25

Polymerisation von 4,8-Dihydroxy-4,8-bis(2-thienyl)benzo[1,2-c:4,5-c']-bis[1,2,5]-thiadiazol (I-1)

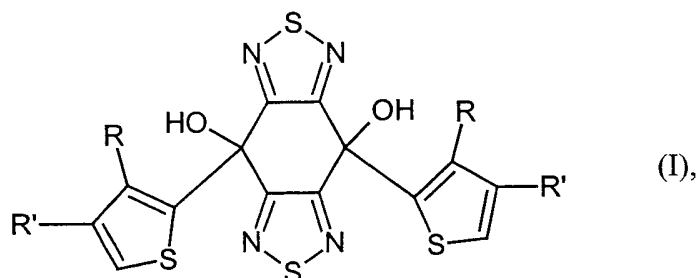
30

Feinpulveriges 4,8-Dihydroxy-4,8-bis(2-thienyl)benzo[1,2-c:4,5-c']-bis[1,2,5]thiadiazol (25 mg) wurde mit Ameisensäure (10 ml) versetzt und 12 Stunden bei Raum-

temperatur gerührt. Die entstehende Lösung des Polymers in Ameisensäure kann anschließend direkt z.B. im Druckluftrotationsgießverfahren verwendet werden.

Patentansprüche

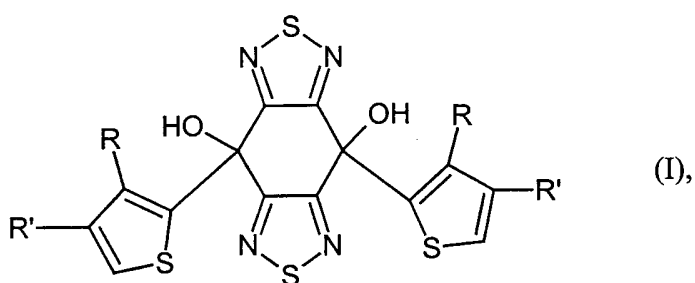
1. Thiophene der Formel I



in der

10 R und R' - unabhängig voneinander - Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy
oder zusammen eine $-O-(CH_2)_n-O$ -Brücke mit $n = 1$ bis 5
bedeuten.

2. Verfahren zur Herstellung von Polythiophenen, dadurch gekennzeichnet, dass
Thiophene der Formel I

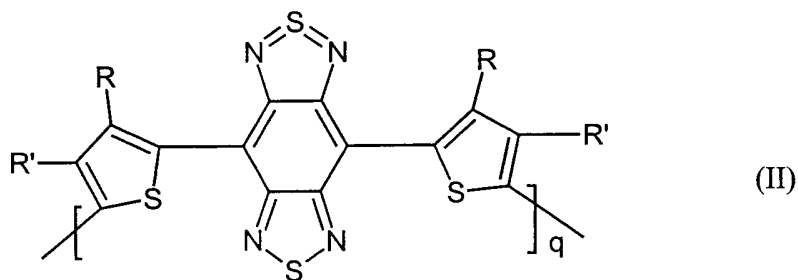


in der

20 R und R' - unabhängig voneinander - Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy
oder zusammen eine $-O-(CH_2)_n-O$ -Brücke mit $n = 1$ bis 5
bedeuten,

mit einer Säure, die einen pK_s -Wert $\leq 3,75$ hat und deren korrespondierende konjugierte Base nicht-nucleophil ist, polymerisiert werden.

5 3. Polythiophene der Formel II



in der

10

R und R' - unabhängig voneinander - Wasserstoff, Alkyl oder Alkoxy oder zusammen eine $-O-(CH_2)_n-O$ -Brücke mit $n = 1$ bis 5 bedeuten, q 2 bis 10 000 sein kann und die Verbindung in der $R = R' =$ Wasserstoff ist, ausgenommen ist.