

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **223976**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **408339**

(22) Data zgłoszenia: **27.05.2014**

(51) Int.Cl.

C08G 61/12 (2006.01)

C08G 75/00 (2006.01)

C08F 234/04 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

(54)

**Poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksanten], sposób jego otrzymywania
oraz zastosowanie w polimerowym materiale półprzewodnikowym**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

16.02.2015 BUP 04/15

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.11.2016 WUP 11/16

(73) Uprawniony z patentu:

POLITECHNIKA WROCŁAWSKA, Wrocław, PL

(72) Twórca(y) wynalazku:

JADWIGA SOŁODUCHO, Wrocław, PL

KAMILA OLECH, Żórawina, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Katarzyna Paprzycka

PL 223976 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksanten], sposób jego otrzymywania oraz zastosowanie poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksantenu] w materiale półprzewodnikowym, przeznaczonym do budowy urządzeń optoelektronicznych.

Znane są z literatury przedmiotu materiały półprzewodnikowe zachowujące się jak dielektryki, które w pewnym zakresie stają się przewodnikami, posiadającymi małą oporność i wolne elektrony. Ważną cechą półprzewodników jest to, że ich zdolność przewodzenia zależy od wielu czynników, w tym głównie od zawartości domieszek i temperatury.

W urządzeniach elektronicznych wykorzystujących materiały półprzewodnikowe, występuje często efekt polowy, który polega na zmianie charakteru powierzchniowej warstwy półprzewodnika pod wpływem przyłożonego zewnętrznego pola elektrycznego. W amerykańskim zgłoszeniu patentowym nr US2013276887 A1 opisany jest półprzewodnikowy polimer wytworzony z pochodnych alkiłotiofenu do zastosowań w modyfikowaniu przestrzeni kontaktowych oraz urządzeniach fotowoltaicznych.

Znane jest również zastosowanie chemoczułych cienkich filmów do budowy wysokiej klasy urządzeń optoelektronicznych. Między innymi w zgłoszeniu nr SG173794 A1 wskazano półprzewodnikowe organiczne filmy wytworzone z płaskich heterocyklicznych makrostruktur (50 atomów węgla), które są stabilnymi materiałami wykorzystywanymi do wytwarzania urządzeń fotowoltaicznych, fotodetektorów, diod emitujących światło, komórek pamięci oraz sensorów.

Znany jest z amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US2008001127 A1 wytrzymały o wysokiej mocy materiał półprzewodnikowy, zbudowany na bazie kompozytów otrzymanych ze związków galenowych i arsenowych, który ma właściwości elektroprowadzące i jest czuły na zmiany temperatury.

Znane są z amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US2010112471 A1 warstwy wytworzone z różnych pochodnych azafenylowych. Układy tego typu stosowane są jako wydajne nośniki ładunku w materiale półprzewodnikowym.

Heterocykliczne układy znajdują liczne zastosowanie w wytwarzaniu materiałów transportujących ładunek oraz emitujących światło w zakresie widzialnym. Oligomery zbudowane z fluorenowych jednostek są często wykorzystywane jako półprzewodnikowe cienkie filmy organiczne do zastosowań w budowie sprzętu telewizyjnego, urządzeń elektronicznych o właściwościach emitujących światło i w urządzeniach tranzystorowych. Znany z amerykańskiego zgłoszenia patentowego nr US20040940566 A1 kopolimer otrzymany z 9,9-dialkilofluorenu i pochodnych pirydyny znalazł zastosowanie w produkcji cienkich filmów emitujących światło, podobnie jak maleinowe czy fumarynowe pochodne tego układu opisane w zgłoszeniu nr GB2456298.

Z amerykańskiego zgłoszenia nr US2009127547 A1 znane są π -sprężone polimerowe boropochodne heterocykliczne, które tworzą stabilne filmy wykorzystywane w produkcji elektronicznych urządzeń tranzystorowych i emitujących światło, urządzeń fotowoltaicznych oraz magazynujących energię.

Istotę wynalazku stanowi poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksantenu] o wzorze 1.

Symetryczne wielopierścieniowe przewodzące układy typu donor-akceptor obecne w kopolimerze poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksantenie], nadają mu własności elektroaktywne oraz optyczne.

Sposób wytwarzania poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksantenu] o wzorze 1, polega na tym, że w pierwszym etapie 2,7-dibromo-9,9-dimetyloksantenu poddaje się reakcji z 4,4,5,5-tetrametylo-2,1,3-dioksoborolanem w roztworze trietyloaminy (NEt_3) oraz dioksanu w obecności katalizatora palladowego – $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$. W kolejnym etapie prowadzi się reakcję syntezy 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametylo-2,1,3-dioksoborolan-2-ylo)-9,9-dimetyloksantenu z 2-bromotiofenem. Reakcję tą prowadzono w roztworze 2-etoksyetanolu oraz węglanu potasu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w atmosferze azotu przez 24 godziny. Otrzymany produkt o wzorze 2 oczyszcza się na kolumnie chromatograficznej, po czym w kolejnym etapie 2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksanten poddaje się elektropolimeryzacji.

Korzystnie proces elektropolimeryzacji prowadzi się w układzie trójelektrodowym złożonym z polikrystalicznej platynowej elektrody, platynowej elektrody pomocniczej oraz chlorosrebrowej elektrody referencyjnej ($\text{Ag}/\text{AgCl}/3\text{M KCl}$).

Korzystnie otrzymany produkt w postaci 2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksantenu o wzorze 2 oczyszcza się na kolumnie chromatograficznej.

Zastosowanie poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksantenu] o wzorze 1, do wytwarzania materiału półprzewodnikowego zawierającego warstwę aktywną w postaci filmu elektropolimerowego otrzymanego z poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksantenu] o wzorze 1, nałożonego na polikrystaliczną elektrodę platynową.

Materiał półprzewodnikowy według wynalazku stanowi film zachowujący się jak półprzewodnik typu *p*, przewodnictwo dziurawo-elektronowe, fig. 1. Potencjał utleniania monomeru (wzór 2) wynosi 5,95 eV (względem próżni), tworzy on domieszkowany polimer o charakterystycznej dla półprzewodników wartości pasma wzbronionego (różnica poziomów energetycznych HOMO-LUMO) równej 2,70 eV wyznaczonej elektrochemicznie, natomiast wartość wyznaczona na podstawie pomiarów spektroskopowych wynosi 2,67 eV. Korzystnie polimer poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksanten] wykazuje fotoaktywność.

Pomiary wykonano na aparacie μ Autolab III (Metrohm Autolab B.V., Holandia). Film polimerowy otrzymano na drodze woltamperometrii cyklicznej (10 cykli) 0,5 mM roztworu monomeru w zakresie potencjałów -0,4-1,35 V względem Ag/AgCl/3M KCl. 0,1 M Roztwór tetrabutylloheksafluorofosforanu amonu (Bu_4NPF_6) w acetonitrylu został użyty jako elektrolit pomocniczy. Szybkość skanowania wynosiła 50 mV/s. Przed polimeryzacją roztwór monomeru odtleniono stosując argon.

Przedmiot wynalazku jest przedstawiony w przykładach realizacji, na schemacie reakcji oraz na rysunku, na którym fig. 1 przedstawia woltamperogram otrzymany w procesie polimeryzacji.

Przykład 1

Sposób otrzymywania poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksantenu] o wzorze 1 jest trzyetapowym procesem. W celu wytworzenia poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksantenu], 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametylo-2,1,3-dioksoborolan-2-ylo)-9,9-dimetyloksanten (5,00 mmol, 2,31 g), 2-bromotiofen (11,0 mmol, 1,79 g), K_2CO_3 (22 mmol, 3,04 g) rozpuszczono w 5 ml wody destylowanej, 45 ml 2-etoksyetanolu oraz dodano $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (0,02 mmol, 23 mg). Reakcję prowadzono w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika, w atmosferze azotu przez 24 h. Mieszaninę poreakcyjną ekstrahowano chloroformem a następnie oczyszczano chromatograficznie stosując jak eluent heksan w gradiencie z octanem etylu. Produkt otrzymano w postaci jasno zielonego osadu z wydajnością 94%.

Dane spektralne: ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3), δ (ppm): δ 7.64 (d, 4J = 2.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.46 (dd, 3J = 8.4 Hz, 4J = 2.2 Hz, 2H, Ar-H), 7.26 (d, 3J = 4.3 Hz, 4H, Ar-H), 7.11 – 7.04 (m, 4H, Ar-H), 1.72 (s, 6H, CH_3);

^{13}C NMR (75 MHz, CDCl_3), δ (ppm): δ 149.81, 144.31, 130.17, 129.83, 128.09, 125.51, 124.32, 124.04, 122.62, 117.02, 34.25, 32.67;

Analiza elementarna: C; 73.89, H; 5.15, S; 17.26 (**obliczono:** C; 73.76, H; 4.84; S; 17.12)

Proces elektropolimeryzacji prowadzono w układzie trójelektrodowym złożonym z polikrystalicznej platynowej elektrody pracującej o powierzchni 2.30 mm², platynowej elektrody pomocniczej oraz chlorosrebrowej elektrody referencyjnej (Ag/AgCl/3M KCl). Pomiary wykonano na aparacie μ Autolab III (Metrohm Autolab B.V., Holandia). Film polimerowy otrzymano na drodze woltamperometrii cyklicznej (10 cykli) 0,5 mM roztworu monomeru w zakresie potencjałów -0,4-1,35 V względem Ag/AgCl/3M KCl. 0,1 M Roztwór tetrabutylloheksafluorofosforanu amonu (Bu_4NPF_6) w acetonitrylu został użyty jako elektrolit pomocniczy. Szybkość skanowania wynosiła 50 mV/s.

Przykład 2

Zastosowanie poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksantenu], o wzorze 1, polega na wytworzeniu materiału półprzewodnikowego. Potencjał utleniania monomeru wynosił 5,95 eV (względem próżni), tworzy on domieszkowany polimer o charakterystycznej dla półprzewodników wartości pasma wzbronionego (różnica poziomów energetycznych HOMO-LUMO) równej 2,70 eV wyznaczonej elektrochemicznie, natomiast wartość wyznaczona na podstawie pomiarów spektroskopowych wynosi 2,67 eV. Korzystnie polimer poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksanten] wykazuje fotoaktywność.

Zastrzeżenia patentowe

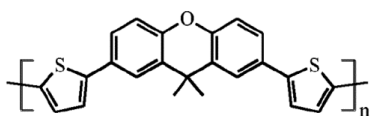
1. Poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksanten] o wzorze 1.
2. Sposób wytwarzania poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksanten] o wzorze 1, **znamienny tym**, że w pierwszym etapie 2,7-dibromo-9,9-dimetyloksantenu poddaje się reakcji z 4,4,5,5-tetrametylo-2,1,3-dioksoborolanem w roztworze trietyloaminy (NEt_3) oraz dioksanu w obecności katalizatora palladowego – $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, następnie w drugim etapie prowadzi się reakcję syntezy 2,7-bis(4,4,5,5-tetrametylo-2,1,3-dioksoborolan-2-ylo)-9,9-dimetyloksantenu z 2-bromotiofenem, przy czym reakcję prowadzi się w roztworze 2-etoksyetanolu oraz węglanu potasu w temperaturze wrzenia rozpuszczalnika w atmosferze azotu przez 24 godziny, a otrzymany produkt w postaci 2,7-bis(2-tiofeno)-dimetyloksantenu o wzorze 2 poddaje się elektropolimeryzacji.

3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że proces elektropolimeryzacji prowadzi się w układzie trójelektrodowym złożonym z polikrystalicznej platynowej elektrody, platynowej elektrody pomocniczej oraz chlorosrebrowej elektrody referencyjnej (Ag/AgCl/3M KCl).

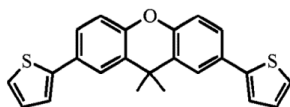
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że otrzymany produkt w postaci 2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksantenu o wzorze 2 oczyszcza się na kolumnie chromatograficznej.

5. Zastosowanie poli[2,7-bis(2-tiofeno)-9,9-dimetyloksantenu] o wzorze 1 do wytwarzania materiału półprzewodnikowego zawierającego warstwę aktywną w postaci filmu elektropolimerowego otrzymanego z poli[2,7-bis(2-tiofeno)-dimetyloksantenu] o wzorze 1 nałożonego na polikrystaliczne elektrody platynowe.

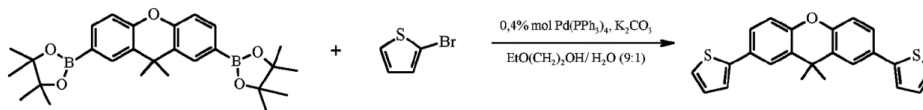
Rysunki



Wzór 1



Wzór 2



Schemat reakcji

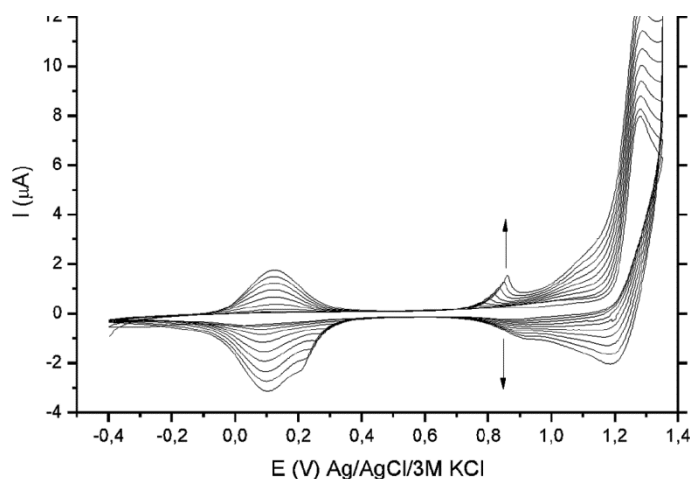


Fig. 1