

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 61/12

C07D495/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02811104.4

[43] 公开日 2004 年 7 月 14 日

[11] 公开号 CN 1513011A

[22] 申请日 2002.3.19 [21] 申请号 02811104.4

[30] 优先权

[32] 2001.3.29 [33] EP [31] 01000094.1

[86] 国际申请 PCT/EP2002/003023 2002.3.19

[87] 国际公布 WO2002/079295 英 2002.10.10

[85] 进入国家阶段日期 2003.12.1

[71] 申请人 爱克发-格法特公司

地址 比利时莫策尔

[72] 发明人 L·格罗恩恩达尔 F·洛维特

G·佐特蒂

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

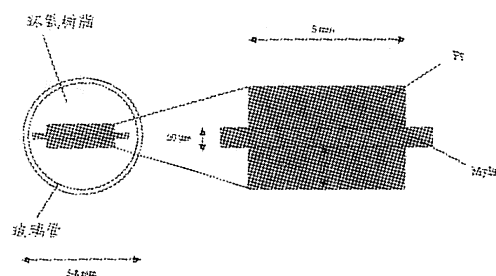
代理人 邹雪梅 郭广迅

权利要求书 4 页 说明书 15 页 附图 1 页

[54] 发明名称 噻吩以及由其衍生的聚合物

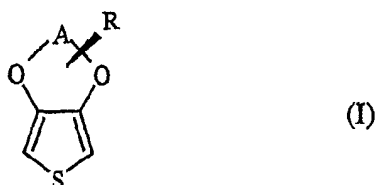
[57] 摘要

由通式表示的噻吩化合物, 包括 C2 - C5 的亚烷基桥; 立构有择取代、线性或支链的 C2 - C24 的烷基、C3 - C18 环烷基、C1 - C18 烷氧基或聚氧化乙烯基(任选被选自醇、酰胺、醚、酯或磺酸基的至少一个基团取代)或任选被取代的芳基, 其具有至少一个在所述的 C2 - C5 亚烷基桥上取代的手性中心; 由此衍生的聚合物; 通式(I)代表的噻吩的聚合方法, 任选使用化学方法或用电化学方法; 和包含由此衍生的聚合物的分散体、糊剂和层。



ISSN 1008-4274

1. 一种由通式(I)表示的噻吩化合物:



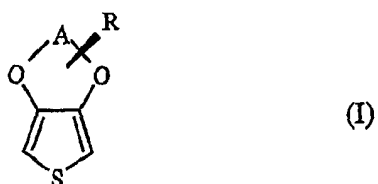
5 其中

A 表示 C2-C5 的亚烷基桥; R 表示立构有择取代、线性或支链的 C2-C24 的烷基、C3-C18 环烷基、C1-C18 烷氧基或聚氧化乙烯基, 其任选被选自醇、酰胺、醚、酯或磺酸基的至少一个取代基取代; 或任选被取代的芳基, 其具有至少一个在所述的 C2-C5 亚烷基桥上取代的手性中心。

10 2. 权利要求 1 的噻吩化合物, 其中所述的基团 R 是 C4-C20 的烷基。

3. 权利要求 1 的噻吩化合物, 其中所述的基团 R 是 C6-C18 的烷基。

15 4. 一种衍生于由通式(I)表示的噻吩化合物的聚(3,4-亚烷基二氧噻吩):



其中

20 A 表示 C2-C5 的亚烷基桥; R 表示立构有择取代、线性或支链的 C2-C24 的烷基、C3-C18 环烷基、C1-C18 烷氧基或聚氧化乙烯基, 其任选被选自醇、酰胺、醚、酯或磺酸基的至少一个取代基取代; 或任选被取代的芳基, 其具有至少一个在所述的 C2-C5 亚烷基桥上取代的手性中心。

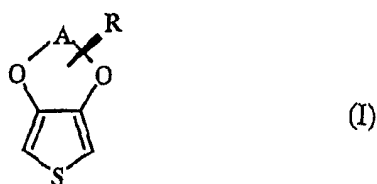
5. 权利要求 4 的聚(3,4-亚烷基二氧-噻吩), 其中所述的聚(3,4-亚烷基二氧-噻吩)是聚{手性 2-正己基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-

b) [1, 4] 二噻星。

6. 权利要求 4 的聚(3, 4-亚烷基二氧-噻吩), 其中所述的聚(3, 4-亚烷基二氧-噻吩) 是聚{手性 2-正辛基-2, 3-二氢-噻吩并[3, 4-b] [1, 4] 二噻星}。

5 7. 权利要求 4 的聚(3, 4-亚烷基二氧-噻吩), 其中所述的聚(3, 4-亚烷基二氧-噻吩) 是聚{手性 2-正癸基-2, 3-二氢-噻吩并[3, 4-b] [1, 4] 二噻星}。

8. 一种由通式 (I) 表示的噻吩的聚合方法:



10

其中

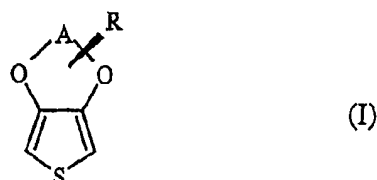
A 表示 C2-C5 的亚烷基桥; R 表示立构有择取代、线性或支链的 C2-C24 的烷基、C3-C18 环烷基、C1-C18 烷氧基或聚氧化乙烯基, 其任选被选自醇、酰胺、醚、酯或磺酸基的至少一个取代基取代; 或任选被取代的芳基, 其具有至少一个在所述的 C2-C5 亚烷基桥上取代的手性中心。

15

9. 根据权利要求 8 的方法, 其中该方法是化学的或电化学的方法。

10. 一种包含衍生于通式 (I) 表示的噻吩化合物的聚(3, 4-亚烷基二氧噻吩) 的分散体:

20



其中

A 表示 C2-C5 的亚烷基桥; R 表示立构有择取代、线性或支链的 C2-C24 的烷基、C3-C18 环烷基、C1-C18 烷氧基或聚氧化乙烯基, 其任选被选

自醇、酰胺、醚、酯或磺酸基的至少一个取代基取代；或任选被取代的芳基，其具有至少一个在所述的 C2-C5 亚烷基桥上取代的手性中心。

11. 权利要求 10 的分散体，进一步包含聚阴离子。

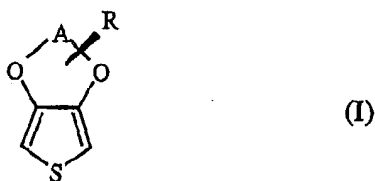
12. 权利要求 11 的分散体，其中所述的聚阴离子是聚（苯乙烯磺酸）。

13. 权利要求 10 的分散体，其中分散介质是含水分散介质。

14. 权利要求 10 的分散体用于涂覆物体的用途。

15. 一种包含衍生于通式（I）代表的噻吩化合物的聚（3,4-亚烷基二氧噻吩）的可印刷糊剂：

10

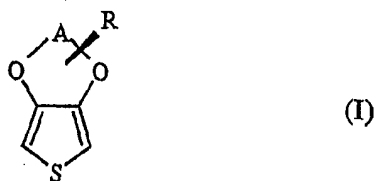


其中

A 表示 C2-C5 的亚烷基桥；R 表示立构有择取代、线性或支链的 C2-C24 的烷基、C3-C18 环烷基、C1-C18 烷氧基或聚氧化乙烯基，其任选被选自醇、酰胺、醚、酯或磺酸基的至少一个取代基取代；或任选被取代的芳基，其具有至少一个在所述的 C2-C5 亚烷基桥上取代的手性中心。

15

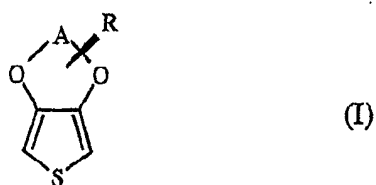
16. 一种包含衍生于通式（I）代表的噻吩化合物的聚（3,4-亚烷基二氧噻吩）的导电层：



20 其中

A 表示 C2-C5 的亚烷基桥；R 表示立构有择取代、线性或支链的 C2-C24 的烷基、C3-C18 环烷基、C1-C18 烷氧基或聚氧化乙烯基，其任选被选自醇、酰胺、醚、酯或磺酸基的至少一个取代基取代；或任选被取代的芳基，其具有至少一个在所述的 C2-C5 亚烷基桥上取代的手性中心。

17. 一种包含衍生于通式 (I) 代表的噻吩化合物的聚 (3,4-亚烷基二氧噻吩) 的抗静电层:



5 其中

A表示C2-C5的亚烷基桥；R表示立构有择取代、线性或支链的C2-C24烷基、C3-C18环烷基、C1-C18烷氧基或聚氧化乙烯基，其任选被选自醇、酰胺、醚、酯或磺酸基的至少一个取代基取代；或任选被取代的芳基，其具有至少一个在所述的C2-C5亚烷基桥上取代的手性中心。

噻吩以及由其衍生的聚合物

发明领域

- 5 本发明涉及新的噻吩化合物以及由其衍生的聚噻吩。

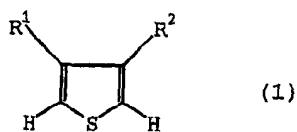
发明背景

由于聚噻吩的令人感兴趣的电学和/或光学性质，已经对其进行了广泛的研究。通过化学或电化学氧化或还原，聚噻吩开始变得导电。

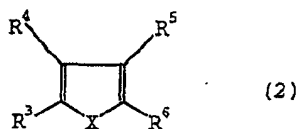
- 10 由它们的化学成分，在聚噻吩链上噻吩单体聚合的有规立构和其 π -共轭长度，确定最终可达到的电导率。当聚合未被取代的噻吩或 3-和 4-位用相同的基团取代噻吩时，不会出现有规立构问题。

EP-A257 573 公开了一种特定的导电引发聚合物，其中在 2-位和/或 5-位上相互键合，统计平均有 60-100wt % 的结构单元是由通式 (I)

- 15 的至少一种单体衍生而成的：

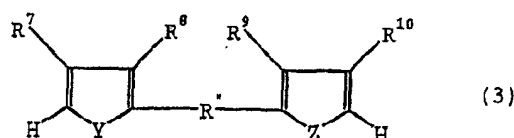


其中 R^1 是 C_1-C_{12} 的烷氧基，或是 $n = 1-4$ 的 $-O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ ； R^2 是氢原子， C_1-C_{12} 的烷基， C_1-C_{12} 的烷氧基，或 $n = 1$ 到 4 的 $-O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ 。
 20 或 R_1 和 R_2 都是 $-O(CH_2)_m-CH_2-$ 或 $-O(CH_2)_m-O$ ，式中 $m = 1-12$ ，0-40wt % 的结构单元是由通式 (2) 的至少一种单体衍生而成的：



- 25 其中 R^4 和 R^5 相互独立地为氢原子，卤素原子， C_1-C_{12} 的烷基或芳基，或它们一起用碳原子键合形成一个芳香环； R^3 和 R^6 相互独立地为氢原子，或者 R^3 和 R^4 都由碳原子键合在一起，或者 R^5 和 R^6 都由碳原子键合在一

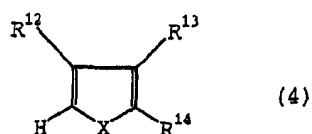
起,在这两种情况下都是形成一个芳香环;X是氧原子,硫原子,=NH基,=N-烷基或=N-芳基;0-40wt%的结构单元是由通式(3)的至少一种单体衍生而成的:



5

R^7 、 R^8 、 R^9 和 R^{10} 相互独立地代表氢原子, C_1-C_{12} 的烷基, C_1-C_{12} 的烷氧基或芳香基;Y和Z相互独立地代表氧原子,硫原子,=NH基,=NH-烷基,或=N-芳基; R^{11} 是亚芳基,杂亚芳基或通式为 $(CH=CH)_o$ 的共轭体系,其中o是1,2或3,0-40wt%的结构单元是由通式为(4)的至少一种单体衍生而成的:

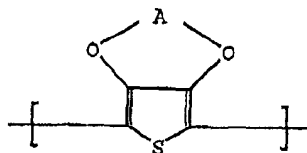
10



其中 R^{12} 和 R^{13} 相互独立地代表氢原子、卤素原子、 C_1-C_{12} 的烷基, C_1-C_{12} 的烷氧基, C_1-C_4 的烷氨基或 C_1-C_4 的酰氨基; R^{14} 是卤素原子、 C_1-C_{12} 的烷基、 C_1-C_{12} 的烷氧基、 C_1-C_4 的烷氨基或 C_1-C_4 的酰氨基;X仍按如上定义,其中聚合物在氧化态于25℃可完全溶于偶极质子惰性溶剂中,溶液于25℃制得,在100ml溶剂中至少含0.1g聚合物。

15

EP-A 339 340公开了一种包含如下通式结构单元的聚噻吩:



20

其中A表示任选由 C_1-C_4 -亚烷基取代,通过相应噻吩的氧化性聚合制备,例如:聚(3,4-亚乙基二氧噻吩),聚[3,4-(1'-甲基)亚乙基二

- 氧噻吩], 聚[3, 4-(1'-正己基)亚乙基二氧噻吩]和聚[3, 4-(1'-正癸基)亚乙基二氧噻吩]。B Sankaran 和 J. R. Reynolds 于 1995 年在 *Polymer Material Science and Engineering*, 第 72 卷, 第 319-320 页公开了 3, 4-(1'-正辛基)亚乙基二氧噻吩, 3, 4-(1'-正十四烷基)-亚乙基二氧噻吩和它们相应的均聚物的合成, D. M. Welsh 等, 1997 年在 *Polymer Preprints*, 第 38 (2), 第 320 页公开了由 3, 4-(1'-羟甲基)亚乙基二氧噻吩取代的丙烯酸酯和甘醇二甲醚。S. C. Ng 等, 1997 年在 *Journal of Materials Science Letters*, 第 16 卷, 第 809-811 页公开了 3, 4-(1'-烯丙氧基甲基)亚乙基二氧噻吩, 3, 4-(1'-环氧丙氧基甲基-亚乙基)二氧噻吩, 3, 4-(1'- ω -羟基己氧基甲基)亚乙基二氧噻吩, 3, 4-(2'-烯丙氧基甲基-亚丙基)二氧噻吩, 3, 4-(2'-环氧丙氧基甲基)亚丙基二氧噻吩, 3, 4-(2'- ω -羟基己氧基甲基)亚丙基二氧噻吩和它们相应的均聚物的合成。O. Stephan 等, 1998 年在 *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 第 443 卷, 第 217-226 页公开了 3, 4-(1'- ω -磺化丁基氧代甲基)亚乙基二氧噻吩和相应均聚物的合成。P. Scottland 等, 1998 年在 *J. Chim. Phys.* 中, 第 95 卷, 第 1258-1261 页公开了 3, 4-(1'-正己氧基甲基)亚乙基二氧噻吩, 3, 4-(1'-正辛氧基甲基)亚乙基二氧噻吩, 3, 4-(1'-正癸氧基甲基)亚乙基二氧噻吩, 3, 4-(1'-正十二烷氧基甲基)亚乙基二氧噻吩, 3, 4-(1'-正十四烷氧基甲基)亚乙基二氧噻吩, 3, 4-(1'-正十六烷氧基甲基)亚乙基二氧噻吩和它们相应的均聚物的合成。S. Akoudad 等, 2000 年在 *Electrochemistry Communications*, 第 2 卷, 第 72-76 页公开了 3, 4-(1'-聚氧化亚乙基氧甲基-亚乙基)二氧噻吩和相应均聚物的合成。
- 25 D. M. Welsh 等, 1999 年在 *Polymer Preprints*, 第 40 (2) 卷, 第 1206 页公开了通过醚交换反应合成 3, 4-(2', 2'-二甲基)亚丙基二氧噻吩和 3, 4-(2', 2'-二乙基)亚丙基二氧噻吩, 以及由此衍生的聚合物。L. J. Kloeppner 于 1999 年在 *Polymer Preprints*, 第 40 (2) 卷, 第 792 页同样公开了通过醚交换反应合成 3, 4-(2', 2'-二乙基)亚丙基二氧噻吩, 3, 4-(2', 2'-二丁基)亚丙基二氧噻吩, 和 3, 4-(2', 2'-二辛基)亚丙基二氧噻吩, 以及由此衍生的聚合物。
- 30

M. Lemaire 等, 1988 年在 *Journal of the Chemical Society*

Chemical Communications 第 658 页公开了手性噻吩: 3-丙基噻吩的 (S) (+)-和 (R) (-)-2-苯丁基醚的聚合反应。M. M. Bouman 等, 1995 年公开了聚合聚{3-[2-((S)-2-甲基丁氧基) 乙基]噻吩}。此外, G. Bidam, S. Guillerez 和 V. Sorokin 于 1996 年在 Advanced Materials, 第 8 卷, 第 157-160 页公开了制备区域规则的聚[3-(S-3', 7'-二甲基辛基)-噻吩]。上述表明如果使得空间基团离开主链足够远, 则共轭相对来说是不受影响的, 并且通过引入微小的溶剂变化, 聚合物显示出大的构象变化。

B. Groenendaal, G. Zotti 和 F. Jonas 于 2001 年在 Synthetic Metals, 第 118 (1-3) 卷, 第 105-109 页公开了用电化学方法聚合的 3, 4-(1'-甲基) 亚乙基二氧噻吩, 3, 4-(1'-正己基-亚乙基) 二氧噻吩, 3, 4-(1'-正癸基) 亚乙基二氧噻吩和 3, 4-(1'-正十四烷基) 亚乙基二氧噻吩的导电率, 并且确定在 1' 位由带有 10 个或更少碳原子的正烷基取代的聚(3, 4-亚乙基二氧噻吩) 显示出比聚(3, 4-亚乙基二氧噻吩) 低的导电率。用正 $C_{14}H_{29}$ 的烷基取代的聚(3, 4-亚乙基二氧噻吩) 与 650-850 S/cm 的聚(3, 4-亚乙基二氧噻吩) 相比电导率增长 30%。

至今已经制备和研究的导电引发聚合物的一般缺点是导电率对于特定应用仍然太低, 可见光透射比不够高, 和/或不具备可加工性。

20 发明目的

因此本发明的目的是提供 3, 4-亚烷基二氧噻吩, 其通过聚合作用提供聚(3, 4-亚烷基二氧噻吩), 通过氧化或还原显示出高的导电率, 高的可见光透射比和/或优良的加工性能。

本发明的进一步的优点和优点将从下面的叙述中变得更清楚。

25

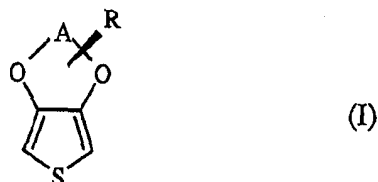
发明概述

令人惊讶地发现聚(3, 4-亚乙基二氧噻吩), 其中亚乙基由基团 (即: 手性中心) 立构有择地在亚乙基桥上取代, 与使用与之对映单体的外消旋混合物生产的聚合物相比较在氧化态显示出提高的导电率。例如采用聚合反应和由 Groenendaal 等, 2001 年在 Synthetic Metals, 第 118 (1-3) 卷, 第 105-109 页公开的测量技术, 观察出在聚合手性 2-正癸基-2, 3-二氢噻吩并[3, 4-b][1, 4]二噻星与右旋和左

旋形的 2-己基-2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星外消旋混合物的聚合相比的情况下电导率增长了 9 倍。电导率值同样比与采用相同聚合反应和测量技术的聚(3,4-亚乙基二氧-噻吩)高出几乎 2.8 倍。

本发明提供由通式(I)表示的噻吩化合物:

5



其中

A 表示 C2-C5 的亚烷基桥; R 表示立构有择取代、线性或支链的 C2-C24 烷基、C3-C18 环烷基、C1-C18 烷氧基或聚氧化乙烯基,其任选被选自
10 醇、酰胺、醚、酯或磺酸基的至少一个基团取代;或任选被取代的芳基,其具有至少一个在所述的 C2-C5 亚烷基桥上取代的手性中心。

本发明进一步提供衍生于根据上述通式(I)的噻吩的聚(3,4-亚烷基二氧噻吩)。

本发明还提供了聚合上述噻吩的方法。

15 本发明还提供了包含衍生于上述通式(I)的聚(3,4-亚烷基二氧噻吩)的分散体。

本发明还提供了包含衍生于上述通式(I)的噻吩的聚(3,4-亚烷基二氧噻吩)的可印刷糊剂。

20 本发明还提供了包含衍生于上述通式(I)的噻吩的聚(3,4-亚烷基二氧噻吩)的分散体的用途,该分散体用于涂覆物体,例如玻璃板、塑料薄膜、纸等。

本发明还提供了包含衍生于上述通式(I)的噻吩的聚(3,4-亚烷基二氧噻吩)的导电层。

25 本发明还提供了包含衍生于上述通式(I)的噻吩的聚(3,4-亚烷基二氧噻吩)的抗静电层。

发明详述

图 1 是用于电化学聚合通式(I)的手性噻吩化合物的三电极电池的略图。用 20 μm Mylar™ 间隔物将两块 100 μm 厚、3mm 宽的铂片分

开，并整个嵌入直径为 5-8mm 的玻璃管中的环氧树脂中。

定义

应当注意到如用于说明书和附加权利要求中，单数形式“一”，
5 除非上下文清楚地指明，否则包括复数参考物。因此，例如“通式(I)的噻吩”包括多于一种的噻吩，“通式(I)的噻吩”的聚合反应包括多于一种噻吩的共聚合。

术语 C1-C5 的亚烷基表示氧化亚甲基氧，1,2-二氧亚乙基，1,3-二氧亚丙基，1,4-二氧亚丁基和 1,5-二氧亚戊基。

10 术语烷基是指碳原子所有变化的烷基，即三个碳原子为：正丙基和异丙基；四个碳原子为：正丁基，异丁基和叔丁基；五个碳原子为：正戊基，1,1-二甲丙基，2,2-二甲丙基和 2-甲基-丁基等。

手性中心是一种原子，例如碳原子，其连接了四个不同的基团。包含手性中心的分子不叠加在它的镜像上，并显示出手性，手性是不对称分子的一侧。如果在纯态分离这种分子，通常显示出用偏振计可检测
15 的偏振光的旋转。

术语右旋和左旋化合物的外消旋混合物是指化合物具有光学上的活性基团和统计学上确定右旋和左旋旋光对映体的精确混合物。

三氟甲磺酸基是三氟甲基磺酸基。

20 甲磺酸基是甲基磺酸基。

Sharpless 环氧化作用是不对称环氧化作用，如 A. Pfenniger 于 1986 年在 Synthesis 第 89-116 页中所描述的。

本发明目的术语含水是指包含至少 60%体积的水，优选至少 80%体积的水，和任选包含可与水混溶的有机溶剂，例如醇如甲醇，乙醇，
25 异丙醇，丁醇，异戊醇，辛醇，正十六烷醇等等；二醇例如乙二醇；甘油；N-甲基吡咯烷酮；甲氧丙醇；和酮例如 2-丙酮和 2-丁酮等等。

通式(I)的噻吩化合物

根据本发明的第一个实施方案，通式(I)的噻吩化合物具有 R 基，
30 其中 R 是 C4-C20 的烷基。

根据本发明的第二个实施方案，通式(I)的噻吩化合物具有 R 基，其中 R 是 C6-C18 的烷基。

根据本发明的第三个实施方案, 通式(I)的噻吩化合物具有R基, 其中R是C6-C14的烷基。

根据本发明的第四个实施方案, 通式(I)的噻吩化合物具有R基, 其中R基包含醚, 酯或酰胺取代基, 或其中至少一个取代基选自磷酸酯、磷酸酯, 卤素和羟基。

可通过已知方法制备本发明通式(I)的噻吩化合物, 如醚交换反应, 其公开于DE 3804522和HOUBENWEYL, 第VI/3卷, 第3部分, 第171-173(1971)页中, 使用了噻吩衍生物例如3,4-二甲氧基噻吩, 或如公开在Electrochimica Acta, 1994年, 第39卷, 第1345-1347页中的双williamson反应, 使用了噻吩衍生物例如3,4-二羟基噻吩-2,5二羧酸的二甲基酯。通式(II)表示的手性分子:



是用于制备由通式(I)代表的噻吩衍生物的试剂, 其中: R^1 和 R^2 独立地代表OH, 卤素, 甲磺酸取代基, 三氟甲磺酸取代基, 甲苯磺酸或其他磺酸取代基; R^3 代表立构有择取代、线性或支链的、任选被取代的C2-C18烷基、C3-C18环烷基、C1-C18烷氧基或聚氧化乙烯基(任选具有选自醇、酰胺、醚、酯和磺酸基中的至少一个取代基)或任选被取代的芳基; m表示0-3的数字。可使用有机化学中已知的标准方法制备通式(II)的手性分子, 如烯烃(例如取代乙烯、丙烯、1-或2-丁烯、1,2-二甲基-3-丁烯-2,3、1-戊烯、1-己烯、1-辛烯、1-癸烯)的不对称二羟基化或卤化, 环氧化物的不对称开环, 不对称环氧化, 例如Sharpless环氧化之后接着二羟化。通过络合旋光对映体与手性分子还可以从旋光对映体的外消旋混合物中将其分离出来。一些化合物还可商购, 如(S)-(+)-1,2-丙二醇和(S)-(+)-1,2-十二烷二醇。

衍生于通式(I)噻吩化合物的聚(3,4-亚烷基二氧噻吩)

本发明第五个实施方案是衍生于通式(I)噻吩化合物的聚(3,4-亚烷基二氧-噻吩)。

本发明的第六个实施方案是聚(3,4-亚烷基二氧噻吩),选自:聚{手性2-己基-2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星},聚{手性2-辛基-2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星},聚{手性2-癸基-2,3-二氢噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星}。

- 5 本发明的第七个实施方案是聚(3,4-亚烷基二氧噻吩),其选自由以下组成的基团:聚{手性2-己基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星},聚{手性2-辛基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星},聚{手性2-癸基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星},聚{手性2-十二烷基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星},聚{手性2-十四烷基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星},聚{手性2-十六烷基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星}和聚{手性2-十八烷基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星}。
- 10

本发明的第八个实施方案是聚{手性2-正己基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星}。

- 15 本发明的第九个实施方案是聚{手性2-正辛基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星}。

本发明的第十个实施方案是聚{手性2-正癸基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星}。

20 通式(I)噻吩化合物的化学聚合

- 可用化学方法(氧化和还原)使通式(I)的噻吩化合物聚合。用于氧化性聚合吡咯的氧化剂可以用于噻吩的氧化聚合反应,如:例如公开于Journal of the American Chemical Society,第85卷,第454-458(1963)和J. Polymer Science Part A Polymer Chemistry,第26卷,第1287-1294(1988)中。根据本发明的第七个实施方案,将便宜的和容易得到的氧化剂用于氧化聚合反应,其中该氧化剂为:例如三价铁盐(如:FeCl₃),三价铁的有机酸盐(如:Fe(OTs)),H₂O₂,K₂Cr₂O₇,过硫酸碱金属和铵,过硼酸碱盐和高锰酸钾。
- 25

- 理论上,对于噻吩的氧化性聚合,每摩尔通式(I)的噻吩需要2.25当量的氧化剂,[参见例如:J. Polymer Science Part A Polymer Chemistry,第26卷,第1287-1294(1988)页]。实际上每个聚合单位使用超出0.1-2当量的氧化剂。使用过硫酸盐和三价铁盐具有巨大
- 30

的技术优势,即它们没有腐蚀性,尤其是在通式(I)的噻吩化合物的氧化性聚合进行很慢的情况下,可以把噻吩和氧化剂混合到一起作为溶液或糊剂,并涂覆于待处理的基材上。在溶液或糊剂涂覆之后,加热经涂覆的基材可以加速氧化性聚合反应。

- 5 使用 Stille (有机锡) 和 Suzuki (有机硼) 路线 (如: 分别公开于 2001 年 Tetrahedron Letters, 第 42 卷, 第 155-157 页, 和 1998 年 Macromolecules, 第 31 卷, 第 2047-2056 页) 或镍的络合物 (如: 公开于 1999 年 Bull. Chem. Soc. Japan, 第 72 卷, 第 621 页, 和 1998 年 Advanced Materials, 第 10 卷, 第 93-116 页) 可以进行还原性聚合反应。
- 10

同时, 通式(I)的噻吩化合物也可以用化学方法与其他的可聚合杂环化合物 (例如: 吡咯) 共聚合。

通式(I)噻吩化合物的电化学聚合

- 15 可以使通式(I)的噻吩化合物用电化学方法的聚合。通式(I)噻吩化合物的电化学氧化性聚合在温度为-78℃到所使用溶剂的沸点之间进行, 优选温度为-20℃到 60℃。反应时间取决于特定的噻吩, 通常是在几秒和几个小时之间。Dietrich 等在 1994 年的 Journal Electroanalytical Chemistry, 第 369 卷, 第 87-92 页公开了噻吩化合物的电化学聚合。
- 20

- 在通式(I)噻吩化合物的电化学氧化期间, 适合使用的惰性液体是: 水, 醇 (例如: 甲醇和乙醇), 酮 (例如: 苯乙酮), 卤代烃 (例如: 二氯甲烷, 氯仿, 四氯甲烷和氟代烃), 酯 (例如: 乙酸乙酯和醋酸丁酯), 芳香烃 (例如: 苯, 甲苯和二甲苯), 脂肪族烃 (例如: 戊烷, 己烷, 庚烷和环己烷), 腈 (例如: 乙腈和苯腈), 亚砷 (例如: 二甲亚砷), 砷 (例如: 二甲砷, 苯甲砷和环丁砷), 液体脂肪族酰胺 (例如: 甲基乙酰胺, 二甲基乙酰胺, 二甲基甲酰胺, 吡咯烷酮, N-甲基吡咯烷酮, 己内酰胺, N-甲基己内酰胺), 脂肪族和混合的脂肪族和芳香醚 (例如: 二乙醚和苯甲醚), 液体脲 (例如: 四甲基脲) 或 N, N-二甲基咪唑烷酮。
- 25
- 30

供通式(I)噻吩化合物的电化学聚合之用的电解质添加剂优选为游离酸或通常的导电盐, 其在所使用的溶剂中显示出一定的溶解度。

尤其合适的电解质是碱金属、碱土金属或任选被烷基化了的铵、磷鎓、铈或氧鎓阳离子与高氯酸根、甲苯磺酸根、四氟硼酸根或六氟磷酸根阴离子的组合。

5 电解质添加剂以这样的量使用，即：在电化学氧化期间以至少 0.1 mA 电流流动。

电化学聚合可以连续或非连续进行。已知的电极材料是包覆 ITO 的玻璃，贵金属或钢网，碳填充聚合物，汽化金属涂覆的绝缘层和碳毡。

10 电流密度在电化学氧化作用期间可以在较大范围内变化。按本发明的第十一个实施方案，导电层的电流密度是 $0.0001-100 \text{ mA/cm}^2$ 。按本发明的第十二个实施方案，导电层的电流密度是 $0.01-40 \text{ mA/cm}^2$ 。在此电流密度下，所设定的电压为大约 0.1-50 V。

同时，通式 (I) 的噻吩化合物可以用电化学方法与其他的可聚合杂环化合物（例如：吡咯）共聚合。

15

包含衍生于通式 (I) 噻吩化合物的 聚 (3,4-亚烷基二氧噻吩) 的分散体

根据本发明分散体的第一个实施方案，该分散体进一步的包含聚阴离子。

20 根据本发明分散体的第二个实施方案，该分散体进一步的包含聚 (苯乙烯磺酸)。

根据本发明分散体的第三个实施方案，分散介质是含水分散介质。

25

聚阴离子化合物

供本发明分散体之用的聚阴离子化合物公开于 EP-A 440 957，并包括聚合羧酸类（如：聚丙烯酸，聚甲基丙烯酸或聚马来酸）和聚磺酸（如：聚 (苯乙烯磺酸)）。这些聚羧酸和聚磺酸还可以是乙烯基羧酸和乙烯基磺酸与其它可聚合单体（例如丙烯酸酯，甲基丙烯酸酯和苯乙烯）的共聚物。

30

工业用途

以化学方法或电化学方法制备的衍生于通式 (I) 手性噻吩化合物

的聚合物，显示出高的电导率和低的可见光吸收和高的红外辐射吸收。因此其层具有高导电性、对可见光高度透明并且屏蔽热。这种聚噻吩可以用于各式各样坚硬和挠性的基材，例如陶瓷、玻璃和塑料，并且尤其适合于挠性的基材，例如塑料片材，并且该基材可以被充分弯曲和变形，而不损害该聚噻吩层的电导率。

因此这种聚噻吩可用于光电器件、电池、电容器和有机和无机的电致发光器件，用于电磁屏蔽层，用于热屏蔽层，用于包括摄影胶片、热像记录材料和光热像记录材料的各种产品的抗静电涂层，用于智能窗，用于电变色装置，用于有机和生物有机材料的传感器，用于场效应晶体管，用于印刷版，用于传导性的树脂粘合剂和用于独立式导电薄膜[也参见由 D. Fichou, Wiley-VCH 所编的 the Handbook of Oligo- and Polythiophenes, 第 10 章, Weinheim (1999)]。

以下通过对比例和本发明实施例举例说明本发明。除非另有说明，实施例中给出的百分数和比例基于重量计。在 25℃ 下、内径是 5 毫米的 5 厘米池、波长是 365、436、540、578 和 589 nm，使用 Optical Activity AA10 多波长旋光计在正己烷中测定三种浓度的手性化合物的旋光性。

对比例 1

合成手性 2-甲基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星

将 3,4-二甲氧基噻吩 (5.18 g)，(S)-1,2-丙二醇 (3.0 g) 和对甲苯磺酸一水合物 (100 mg) 在甲苯 (50 ml) 中的溶液，加热到 95℃，在此期间，连续的氮气流通入该溶液之上。30 小时后，将反应混合物注入乙酸乙酯，用 NaHCO₃ 清洗，浓缩有机相。随后使用正己烷作为洗脱液在 SiO₂ 上过滤产生纯的产物 (3.90 g)。气相色谱-质谱联用：156 (纯度 > 99%)；¹H-NMR (CDCl₃)：δ 6.30 (2 x d, 2H)，4.26 (m, 1H)，4.15 (dd, 1H)，3.82 (dd, 1H)，1.35 (d, 3H) ppm；在 25℃ 和在己烷中 (c = 0.066)，在 436 nm 下，比旋光度 [α] = -46°。

对比例 2

合成外消旋的 2-甲基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星

通过如对比例 1 描写的醚交换 3,4-二甲氧基噻吩和外消旋的 1,2-

丙二醇，合成外消旋的 2-甲基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星。它用 GC-MS 和 $^1\text{H-NMR}$ -光谱表征，并不显示出旋光性。

本发明实施例 1

5 合成手性 2-正-癸基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星

将 3,4-二甲氧基噻吩(1.90 g), 甲苯(30 ml), (S)-1,2-十二烷
二醇(2.50 g) 和对甲苯磺酸一水合物(100 mg) 加热到 95℃, 并在
该溶液之上连续通入氮气流。24 小时后, 将反应混合物注入乙酸乙酯,
用 NaHCO_3 清洗, 并浓缩有机相。随后使用正己烷/ CH_2Cl_2 (98/2) 作
10 为洗脱液在 SiO_2 上过滤产生纯的产物(2.40 g)。 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):
 δ 6.29 (s, 2H), 4.15 (dd, 1H), 4.11 (m, 1H), 3.93 (dd, 1H),
1.67-1.20 (18H), 0.88 (t, 3H) ppm; 在 25℃和在己烷($c = 0.066$)
中, 在 436 nm 下, 比旋光度 $[\alpha] = -88^\circ$ 。

15

对比例 3

合成外消旋的 2-正-癸基-2,3- 二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星

通过如例 1 描写的醚交换 3,4-二甲氧基噻吩和外消旋的 1,2-十二
烷二醇, 合成外消旋的 2-正-癸基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二
20 噻星。它用 GC-MS 和 $^1\text{H-NMR}$ 光谱表征, 并不显示出旋光性。

本发明实施例 2

合成手性 2-正己基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星

通过如本发明实施例 1 描写的醚交换 3,4-二甲氧基噻吩和 (S)-
25 1,2-辛二醇, 合成手性 2-正-己基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二
噻星, 并纯化为 99.69% 的纯度。它 GC-MS 和 $^1\text{H-NMR}$ 光谱表征, 在 25
℃和在己烷中, 在 436nm 下, 具有 -100° 的比旋光度。

对比例 4

30 合成外消旋的 2-正己基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星

通过如例 1 描写的醚交换 3,4-二甲氧基噻吩和外消旋的 1,2-辛烷
二醇, 合成外消旋的 2-正己基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻

星。它用 GC-MS 和 $^1\text{H-NMR}$ 光谱表征, 并不显示出旋光性。

本发明实施例 3

合成手性 2-正辛基-2, 3-二氢-噻吩并[3, 4-b][1, 4]二噻星

5 通过如本发明实施例 1 描写的醚交换 3, 4-二甲氧基噻吩和 (S)-1, 2-癸二醇, 合成手性 2-正辛基-2, 3-二氢-噻吩并[3, 4-b][1, 4]二噻星, 并纯化为 99.24% 的纯度。它用 GC-MS 和 $^1\text{H-NMR}$ 光谱表征, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 和在己烷中, 在 436nm 下, 具有 -88° 的比旋光度。

10

本发明实施例 4

合成手性 2-正十二烷基-2, 3-二氢-噻吩并[3, 4-b][1, 4]二噻星

通过如本发明实施例 1 描写的醚交换 3, 4-二甲氧基噻吩和 (S)-1, 2-十四烷二醇, 合成手性 2-正-十二烷基-2, 3-二氢-噻吩并[3, 4-b][1, 4]二噻星, 并纯化为 98.01% 的纯度。它用 GC-MS 和 $^1\text{H-NMR}$ 光谱表征, 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 和在己烷中, 在 436nm 下, 具有 -65° 的比旋光度。

电引发聚合本发明实施例 1 到 4 和

对比例 1 到 4 的 3, 4-亚乙基二氧噻吩衍生物

20 在 25 $^{\circ}\text{C}$ 下, 使用标准三电极电池进行电引发聚合。工作电极是铂、金或氧化铟锡。相对电极是铂; 参考电极是银/乙腈中 0.1 M 高氯酸银 (0.34 V 相对于 SCE)。

如图 1 所示, 通过在电池中施加 0.7-0.8 伏的电势, 聚合含 10^{-2}M 本发明实施例 1 到 4 和对比例 1 到 5 的 2-烷基-2, 3-二氢-噻吩并
25 [3, 4-b][1, 4]二噻星化合物之一的乙腈溶液及 0.1 M NaClO_4 。电引发聚合中使用的电流密度是 5 mA cm^{-2} 。

原位测量电引发聚合后的本发明实施例 1 到 4 和

对比例 1 到 4 的 3, 4-亚乙基二氧噻吩衍生物的电导率

30 在没有单体的情况下, 在与进行电引发聚合相同的三电极电池中测量电导率。如图 1 所示, 用于电导率测量的电极是带间距离为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 的双带铂电极 (各带为 $0.3\text{ cm} \times 0.01\text{ cm}$)。铂电极用聚合物涂覆,

通过 80 mC 的通道,保证了其达到极限电阻的条件。在带之间施加小的幅度(典型地 10 mV)直流电压,并记录由此获得的电流,测量导电率。使用聚(3-甲基噻吩)(60 S/cm)作为电导率的标准。电引发聚合本发明实施例 1 到 4 和对比例 1 到 4 的 2-烷基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星化合物的导电率的结果显示在表 3 中。

表 3:

实施例的 单体编号	聚合物	导电率, 以 s cm^{-1} 计
对比例 1	电引发聚合的手性 2-甲基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星	350
对比例 2	电引发聚合的右旋和左旋-2-甲基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星的外消旋混合物	350
本发明 实施例 1	电引发聚合的手性 2-正癸基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星	1500
对比例 3	电引发聚合的右旋和左旋-2-正癸基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星的外消旋混合物	550
本发明 实施例 2	电引发聚合的手性 2-正己基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星	200
对比例 4	电引发聚合的右旋和左旋-2-正己基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星的外消旋混合物	1800
本发明实 施例 3	电引发聚合的手性 2-正辛烷基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星	1500
本发明实 施例 4	电引发聚合的手性-2-正十二烷基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星	600

表 3 中的结果表明电引发聚合的手性 2-甲基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星与电引发聚合的右旋和左旋的-2-甲基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星的外消旋混合物显示出相同的电导

率。

然而，电引发聚合的手性 2-正癸基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星与由电引发聚合右旋和左旋-2-正-癸基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星的外消旋混合物得到的电导率相比显示出增加了 2.7 倍。

此外，电引发聚合的手性 2-正己基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星与由电引发聚合右旋和左旋-2-正己基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星的外消旋混合物得到的电导率相比显示出增加了 9 倍。

电引发聚合的手性 2-正辛基-2,3-二氢-噻吩[3,4-b][1,4]二噻星与电引发聚合手性-2-正十二烷基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星显示出的电导率分别是 1500 S/cm 和 600 S/cm。

因为这些测量用相同的方法和相同的装置进行，如由 Groenendaal 等公开于 2001 年的 Synthetic Metals 第 118 (1-3) 卷，第 105-109 页，所以它们可以直接与由 Groenendaal 等给出的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)电导率值 650S/cm 进行比较。因此，与得到的聚(3,4-亚乙基二氧噻吩)相比，电引发聚合的手性 2-正己基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星，手性 2-正辛基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星和手性 2-正-癸基-2,3-二氢-噻吩并[3,4-b][1,4]二噻星在电导率上显示出分别增加了 2.8 倍，2.3 倍和 2.3 倍。

用电化学方法进行聚合的聚合物薄膜的电导率是其氧化态的函数，因此，原位电导率测量是非常新颖并且令人感兴趣的测量电导率的工具。由于该测量是在惰性环境中完成的，并且除电导率的最大值之外，还获得了氧化态对电导率影响的信息，所以与标准电导率测量(2-或 4-点探头)相比，该技术具有许多的优点：仅仅需要少量的单体(15-50 mg)；在完全相同条件下，聚合全部单体；测量非常快；电导率值几乎不受外界因素(如湿度，空气等)的影响，。

本发明包括任一在此公开的特征或其组合，不管其是隐含的或明示的或者任何概括的特征，不管它是否涉及本发明的请求权项。鉴于上述描述，对于所属技术领域的专业人员来讲，显然各种各样的改进均在本发明的范围之内。

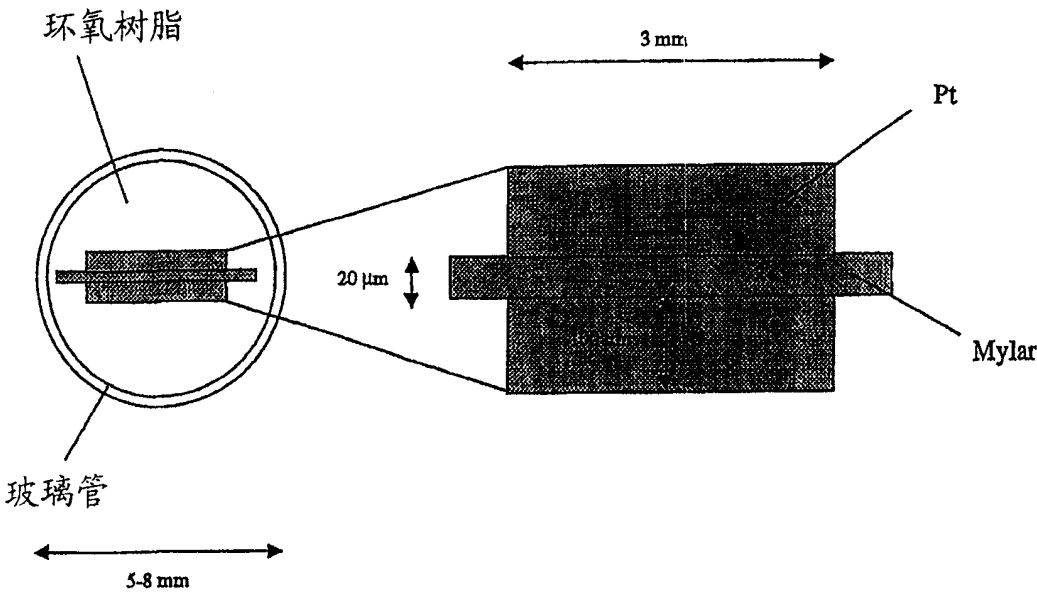


图 1