



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0713952-7 A2



(22) Data de Depósito: 20/06/2007
(43) Data da Publicação: 04/12/2012
(RPI 2187)

(51) Int.Cl.:

C07D 487/04
C08G 61/12
C08G 73/06
C09K 11/06
H01L 27/32
H01L 51/00

(54) Título: POLÍMEROS DE DICETOPIRROLOPIRROL COMO SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

(30) Prioridade Unionista: 30/06/2006 EP 06 116391.1, 21/08/2006 EP 06 119228.2, 21/08/2006 EP 06 119228.2, 30/06/2006 EP 06 116391.1

(73) Titular(es): Ciba Holding Inc.

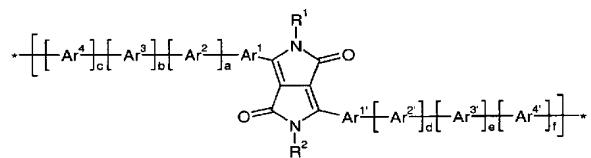
(72) Inventor(es): Bernd Tieke, Hans Jürg Kirner, Martinus Maria Wienk, Mathias Düggeli, Mathieu G.R. Turbiez, René Albert Johan Janssen, Yu Zhu

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2007056102 de 20/06/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/000664de 03/01/2008

(57) Resumo: POLÍMEROS DE DICETOPIRROLOPIRROL COMO SEMICONDUTORES ORGÂNICOS. A presente invenção refere-se a polímeros compreendendo uma unidade de repetição da fórmula e seu uso como semicondutor orgânico em dispositivos orgânicos, especialmente um diodo, um transistor orgânico de campo efeito e/ou uma célula solar, ou um dispositivo contendo um diodo e/ou um transistor de campo-efeito orgânico, e/ou uma célula solar. Os polímeros de acordo com a invenção têm solubilidade excelente em solventes orgânicos e propriedades de formação de película excelentes. Além disso, alta eficiência de conversão de energia, mobilidade de campo-efeito excelente, boas relações de correntes de liga/desliga e/ou estabilidade excelente podem ser observadas, quando os polímeros de acordo com a invenção são utilizados em dispositivos semi-condutores ou dispositivos fotovoltaicos orgânicos (PV) (células solares).



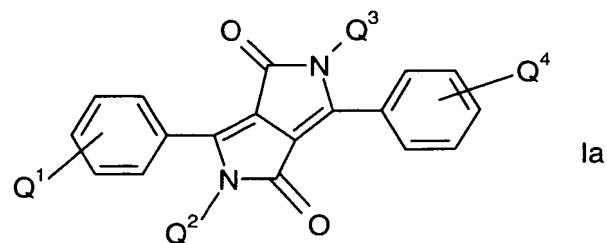
Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "POLÍMEROS DE DICETOPIRROLOPIRROL COMO SEMICONDUTORES ORGÂNICOS".

A presente invenção refere-se a polímeros compreendendo uma unidade de repetição da fórmula (I) e seu uso como semicondutor orgânico em dispositivos orgânicos, especialmente um diodo, um transistor de campo-efeito orgânico e/ou uma célula solar, ou um dispositivo contendo um diodo e/ou um transistor de campo-efeito orgânico, e/ou uma célula solar. Os polímeros de acordo com a invenção têm solubilidade excelente em solventes orgânicos e propriedades de formação de película excelentes. Além disso, eficiência alta de conversão de energia, mobilidade de campo-efeito excelente, relações de correntes de liga/desliga boas e/ou estabilidade excelente podem ser observadas, quando os polímeros de acordo com a invenção são utilizados em dispositivos semicondutores ou dispositivos fotovoltaicos orgânicos (PV) (células solares).

M. Smet e outro, Tetrahedron Lett. 42 (2001) 6527-6530 descrevem a preparação de oligômeros de dicetopirrolopirrol semelhante ao bastão por uma seqüência em etapas de acoplamentos de Suzuki utilizando derivado de 1,4-dioxo-3,6-difenilpirrolo[3,4-c]pirrol bromado (DPP) e 1,4-dibromo-2,5-di-n-hexilbenzeno como o monômeros.

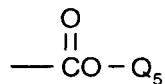
M. Chifre e outro, Eur. Polymer J. 38 (2002) 2197-2205 descreve a síntese e caracterização de polisiloxanos termomesogênicos com unidades de 2,5-diidropirrolo[3,4-c]pirrol na cadeia principal.

EP-A-787,730 descreve um poliacrilato e um poliuretano obtidos pela polimerização de um DPP da fórmula Ia



em que Q₁ e Q₄ independentemente um do outro representam um grupo reativo polimerizável, e Q₂ e Q₃ independentemente um do outro representam

hidrogênio, C₁₂-C₂₄alquila, C₆-C₂₄alquila que é interrompida uma ou mais vezes por O ou S, ou são um grupo da fórmula

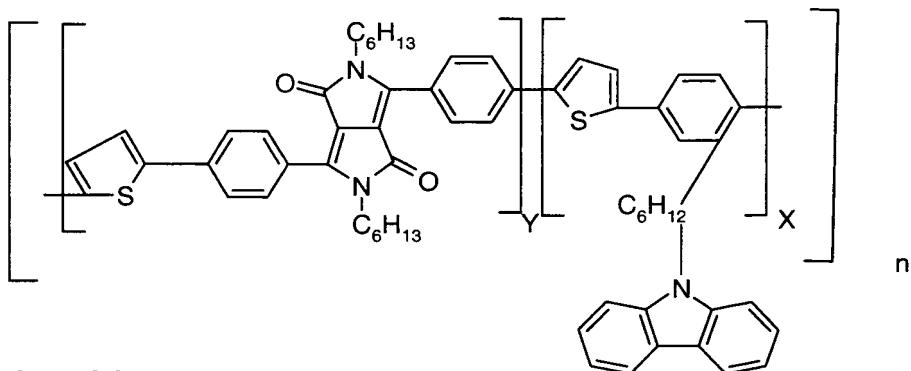


em que Q₅ é C₄-C₁₈alquila ou C₅-C₁₀cicloalquila.

Embora seja mencionado que compostos la podem ser utilizados para a preparação de polímeros foto e eletrocondutores, nenhum exemplo correspondente é determinado. Além disso, nenhum ensino é determinado de como preparar dispositivos de EL compreendendo polímeros com base em DPP e de como selecionar os monômeros de DPP resp. polímeros de DPP apropriados.

Macromol. Chem. Phys. 200 (1999) 106-112 descreve polímeros de DPP fluorescentes obtidos pela copolimerização de Derivados de DPP monoméricos bifuncionais, em que os grupos funcionais são ligados aos Átomos de N da Molécula de DPP, com diisocianatos ou dióis ou di-ácidos.

J. Am. Chem. Soc. 117 (1995) 12426-12435 refere-se à exploração da reação de acoplamento de Stille catalisada por paládio para a síntese de polímeros funcionais. No Esquema 7 a síntese dos seguintes polímeros é apresentada:



Polymer 13: y = 0,05, x = 0,95
 Polymer 14: y = 0, x = 1

Legenda da figura

- Polímero

Nenhum ensino é determinado se os polímeros descritos pude-

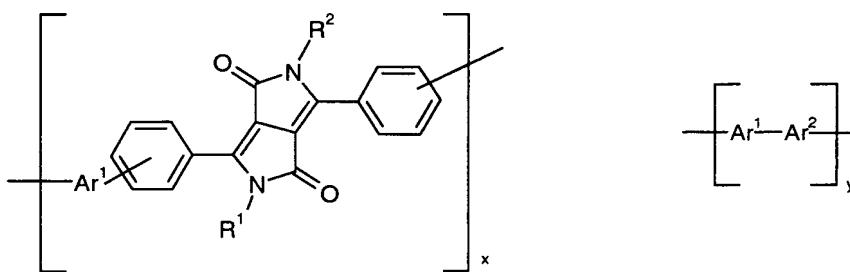
rem ser utilizados em Dispositivos de EL.

J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 11735-11743 descreve polímeros de DPP demonstrando foto-refratividade, isto é exibindo fotocondutividade e atividade não linear óptica de segunda ordem. Neste dispositivo, propriedades fotocondutoras são determinadas irradiando-se o dispositivo com um feixe de *laser* e em seguida medindo a corrente que é o resultado desta irradiação, nenhuma medida foi realizada com respeito à eletroluminescência.

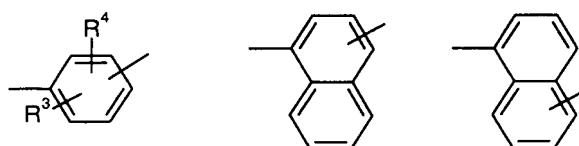
Além disso, nenhum ensino é determinado de como selecionar outros polímeros de DPP.

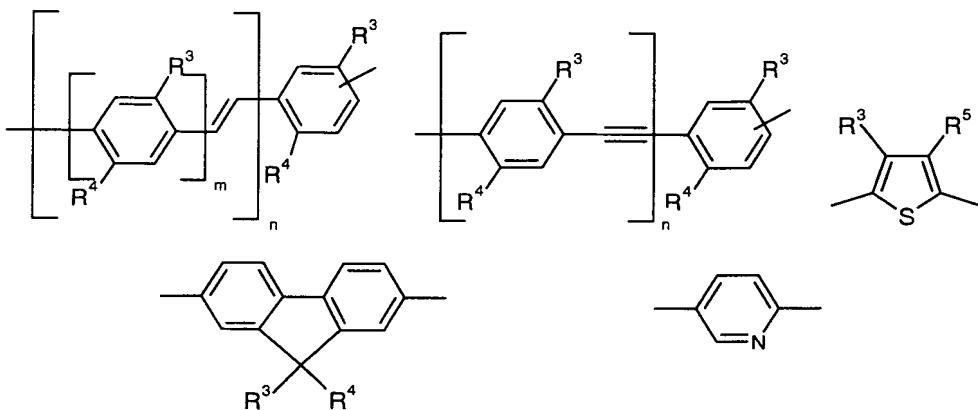
Em Appl. Phys. Lett. 64 (1994) 2489-2491 outros estudos, isto é experiências de acoplamento de dois feixes, utilizando polímeros descritos em J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) são realizadas 11735-11743 para estudar foto-refratividade. As experiências de acoplamento de dois feixes demonstraram troca de energia assimétrica sob campo zero, isto é foto-refratividade dos polímeros descritos em J. Am. Chem. Soc. 115 (1993) 11735-11743.

US-B-6451459 (cf. B. Tieke e outro, Synth. Met. 130 (2002) 115-119; Macromol. Rapid Commun. 21 (4) (2000) 182-189) descreve polímeros com base em dicetopirrolopirrol e copolímeros compreendendo as seguintes unidades



em que x é escolhido na faixa entre 0,005 a 1, preferivelmente entre 0,01 a 1, e y entre 0,995 a 0, preferivelmente 0,99 a 0, e em que $x + y = 1$, e em que Ar^1 e Ar^2 independentemente um do outro representam



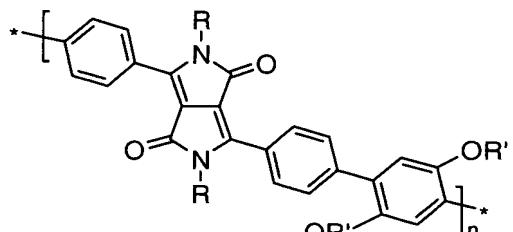


e m, n sendo números de 1 a 10, e

R¹ e R² independentemente um do outro representam H, C₁-C₁₈alquila, -C(O)O-C₁-C₁₈alquila, perfluoro-C₁-C₁₂alquila, C₆-C₁₂arila não substituída uma a três vezes com C₁-C₁₂alquila, C₁-C₁₂alcóxi, ou C₆-C₁₂arila substituída por halogênio, C₁-C₁₂alquil-C₆-C₁₂arila, ou C₆-C₁₂aril-C₁-C₁₂alquila,

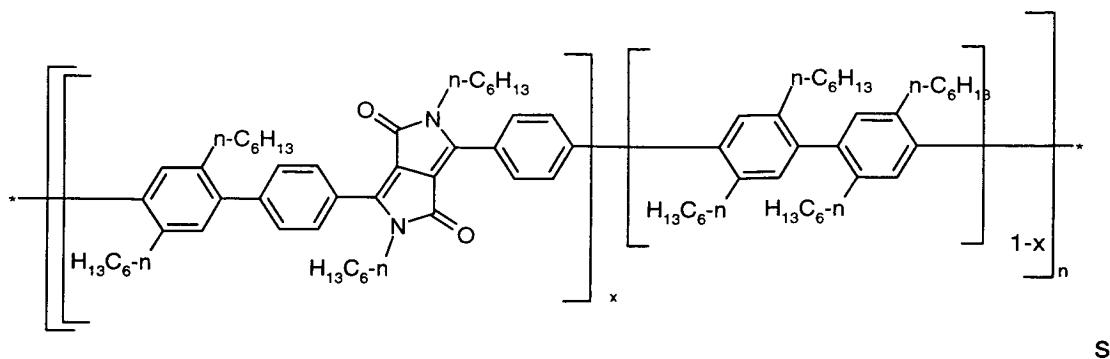
5 R³ e R⁴ preferivelmente representam hidrogênio, C₁-C₁₂alquila, C₁-C₁₂alcóxi, C₆-C₁₂arila não substituída uma a três vezes com C₁-C₁₂alquila, C₁-C₁₂alcóxi, ou C₆-C₁₂arila substituída por halogênio ou perfluoro-C₁-C₁₂alquila, e

R⁵ preferivelmente representa C₁-C₁₂alquila, C₁-C₁₂alcóxi, C₆-C₁₂arila não substituída uma a três vezes com C₁-C₁₂alquila, C₁-C₁₂alcóxi, ou C₆-C₁₂arila substituída por halogênio, ou perfluoro-C₁-C₁₂alquila, e seu uso em dispositi-



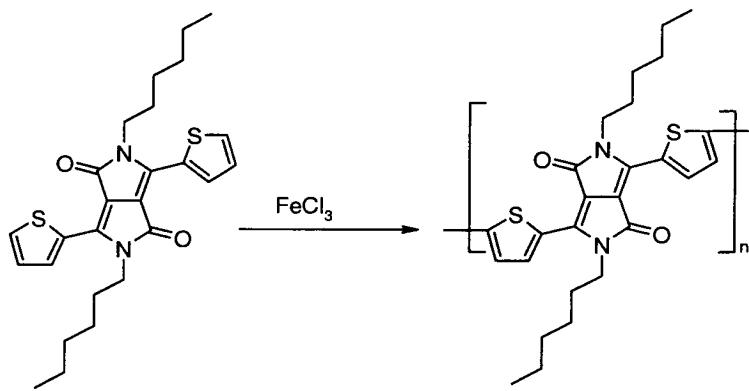
10 vos de EL. O seguinte polímero

é explicitamente descrito em Tieke e outro, Synth. Met. 130 (2002) 115-119. Os seguintes polímeros



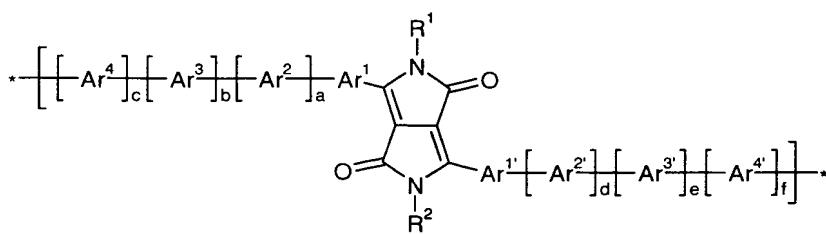
ão explicitamente descritos em Macromol. Rapid Commun. 21 (4) (2000) 182-189.

WO05/049695 descreve polímeros com base em dicetopirrolo-
 5 pirrol (DPP) e o seu uso em PLEDs, circuitos integrados orgânicos (O-ICs), transistores de campo-efeito orgânicos (OFETs), transistores de película fina orgânica (OTFTs), células solares orgânicas (O-SCs), ou diodos a laser orgânicos, porém não descrevem os polímeros com base em DPP específicos da fórmula I. No Exemplo 12, a preparação do seguinte polímero é descrita:



10 O objetivo da presente invenção é fornecer novos polímeros que mostram desempenho excelente quando utilizados, por exemplo, em dispositivos semicondutores, fotodiodos ou dispositivos fotovoltaicos orgânicos (PV) (células solares), tal como alta eficiência de conversão de energia, mobilidade de campo-efeito excelente, relações de correntes de liga/desliga
 15 boas e/ou estabilidade excelente.

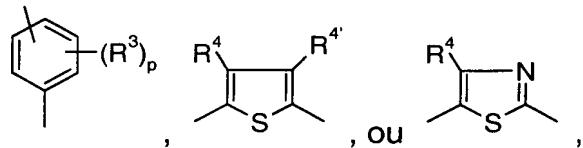
O referido objetivo é obtido por polímeros compreendendo unidades de repetição da fórmula



(I), (I), em que

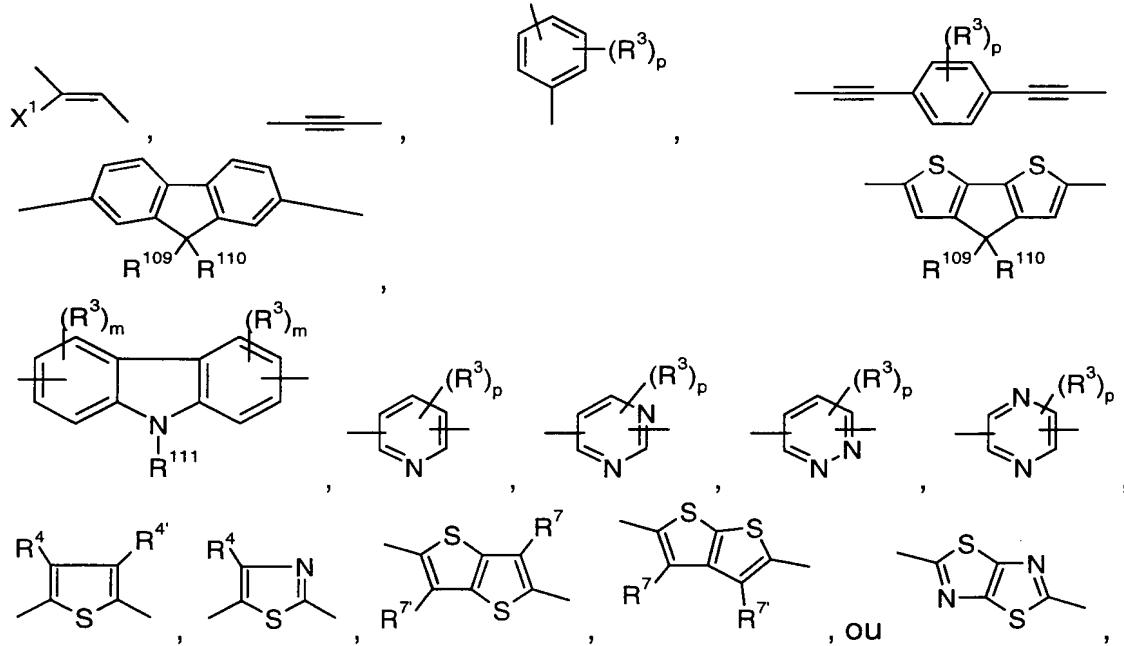
a, b, c, d, e e f são 0 a 200, especialmente 0, 1, 2, ou 3;

Ar¹ e Ar² são independentemente um do outro um grupo de fórmula



Ar^2 , Ar^2 , Ar^3 , Ar^3 , Ar^4 e Ar^4 são independentemente um do outro

5 um grupo da fórmula



10 p representa 0, 1, 2, 3 ou 4, se possível,

R¹ e R² podem ser os mesmos ou diferentes e são selecionados a partir de hidrogênio, um grupo C₁-C₂₅alquila, um grupo alquenila, um grupo alquinila, que pode opcionalmente ser substituído por E e/ou interrompido por D, um grupo alila, que pode ser substituído uma a três vezes com C₁-C₄alquila; um grupo cicloalquila que pode ser substituído uma a três vezes com C₁-C₈alquila, C₁-C₈thioalcóxi, ou C₁-C₈alcóxi ou um grupo cicloalquila que pode ser condensado uma ou duas vezes por fenila, que pode ser subs-

tituída uma a três vezes com C₁-C₄-alquila, halogênio, nitro ou ciano; um grupo cicloalquenila, um grupo aldeído ou cetona, um grupo éster, um grupo carbamoíla, um grupo silila, um grupo siloxanila, Ar¹⁰ ou -CR⁵R⁶-(CH₂)₉-Ar¹⁰, em que

5 R⁵ e R⁶ independentemente um do outro representam hidrogênio, flúor, ciano ou C₁-C₄alquila que pode ser substituído por flúor, cloro ou bromo, ou fenila que pode ser substituída uma a três vezes com C₁-C₄alquila

Ar¹⁰ representa arila ou heteroarila que pode opcionalmente ser substituída por G, em particular fenila ou 1- ou 2-naftila que pode ser substituída uma a três vezes com C₁-C₈alquila, C₁-C₈tioalcóxi, e/ou C₁-C₈alcóxi, e g representa 0, 1, 2, 3 ou 4,

10 R³ pode ser o mesmo ou diferente dentro de um grupo e é selecionado a partir de C₁-C₂₅alquila, que pode opcionalmente ser substituída por E e/ou interrompida por D, C₆-C₂₄arila que pode opcionalmente ser substituída por G, C₂-C₂₀heteroarila que pode opcionalmente ser substituída por G, C₁-C₁₈alcóxi que pode opcionalmente ser substituído por E e/ou interrompido por D, C₇-C₂₅aralquila, em que ar (= arila) de aralquila pode opcionalmente ser substituída por G, ou -CO-R²⁸, ou dois ou mais grupos R³ que estão na redondeza um do outro, formam um anel;

15 20 R⁴, R^{4'}, R⁷ e R^{7'} independentemente um do outro representam hidrogênio, C₁-C₂₅alquila que pode opcionalmente ser substituída por E e/ou interrompida por D, C₆-C₂₄arila que pode opcionalmente ser substituída por G, C₂-C₂₀heteroarila que pode opcionalmente ser substituída por G, C₁-C₁₈ alcóxi que pode opcionalmente ser substituído por E e/ou interrompido por D, C₇-C₂₅aralquila, em que ar (= arila) de aralquila pode opcionalmente ser substituída por G, ou

25 -CO-R²⁸; ou R⁴ e R^{4'} formam um anel;

D é -CO-; -COO-; -S-; -SO-; -SO₂-; -O-; -NR²⁵-; -CR²³=CR²⁴-; ou -C≡C-; e

30 E é OR²⁹; -SR²⁹; -NR²⁵R²⁶; -COR²⁸; -COOR²⁷; -CONR²⁵R²⁶; -CN; ou halogênio; G é E, C₁-C₁₈alquila, que pode ser interrompida por D ou C₁-C₁₈ alcóxi que é substituído por E e/ou interrompido por D, em que

R^{23} , R^{24} , R^{25} e R^{26} são independentemente um do outro H; C₆-C₁₈ arila; C₆-C₁₈ arila que é substituída por C₁-C₁₈alquila, ou C₁-C₁₈alcóxi; C₁-C₁₈ alquila; ou C₁-C₁₈alquila que é interrompida por -O-;

5 R^{27} e R^{28} são independentemente um do outro H; C₆-C₁₈arila; C₆-C₁₈arila que é substituída por C₁-C₁₈alquila, ou C₁-C₁₈alcóxi; C₁-C₁₈ alquila; ou C₁-C₁₈alquila que é interrompida por -O-,

R^{29} é H; C₆-C₁₈arila; C₆-C₁₈arila que é substituída por C₁-C₁₈ alquila ou C₁-C₁₈alcóxi; C₁-C₁₈alquila; ou C₁-C₁₈alquila que é interrompida por -O-,

10 R^{109} e R^{110} são independentemente um do outro H, C₁-C₁₈ alquila, C₁-C₁₈alquila que é substituída por E e/ou interrompida por D, C₆-C₂₄arila, C₆-C₂₄arila que é substituída por G, C₂-C₂₀heteroarila, C₂-C₂₀heteroarila que é substituída por G, C₂-C₁₈alquenila, C₂-C₁₈alquinila, C₁-C₁₈alcóxi, C₁-C₁₈ alcóxi que é substituído por E e/ou interrompido por D, ou C₇-C₂₅aralquila, ou 15 R^{109} e R^{110} juntos formam um grupo da fórmula =CR¹⁰⁰R¹⁰¹, em que

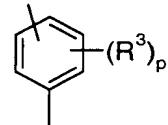
R^{100} e R^{101} são independentemente um do outro H, C₁-C₁₈ alquila, C₁-C₁₈alquila que é substituída por E e/ou interrompida por D, C₆-C₂₄ arila, C₆-C₂₄arila que é substituída por G, ou C₂-C₂₀heteroarila, ou C₂-C₂₀ heteroarila que é substituída por G, ou

20 R^{109} e R^{110} juntos formam um anel de cinco ou seis membros, que podem opcionalmente ser substituídos por C₁-C₁₈alquila, C₁-C₁₈alquila que é substituída por E e/ou interrompida por D, C₆-C₂₄arila, C₆-C₂₄arila que é substituída por G, C₂-C₂₀heteroarila, C₂-C₂₀heteroarila que é substituída por G, C₂-C₁₈alquenila, C₂-C₁₈alquinila, C₁-C₁₈alcóxi, C₁-C₁₈alcóxi que é 25 substituído por E e/ou interrompido por D, C₇-C₂₅aralquila, ou -C(=O)-R¹⁸,

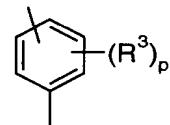
R^{111} é H, um grupo C₁-C₂₅alquila, um grupo C₄-C₁₈cicloalquila, um grupo C₁-C₂₅alcóxi, em que ou mais átomos de carbono que não estão na redondeza um ao outro poderiam ser substituídos por -O-, -S-, ou -C(=O)-O-, e/ou em que um ou mais átomos de hidrogênio podem ser substituídos 30 por F, um grupo C₆-C₂₄arila, ou um grupo C₆-C₂₄arilóxi, em que um ou mais átomos de carbono podem ser substituídos por O, S, ou N, e/ou que podem ser substituídos por um ou mais grupos não aromáticos R¹¹¹;

m pode ser o mesmo ou diferente em cada ocorrência e é 0, 1, 2, ou 3, especialmente 0, 1, ou 2, muito especialmente 0 ou 1;

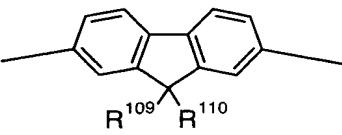
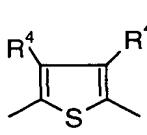
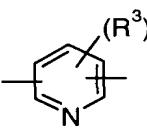
X^1 é um átomo de hidrogênio, ou um grupo ciano, com a condi-

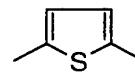


ção que, se Ar^1 e Ar^1 forem um grupo da fórmula

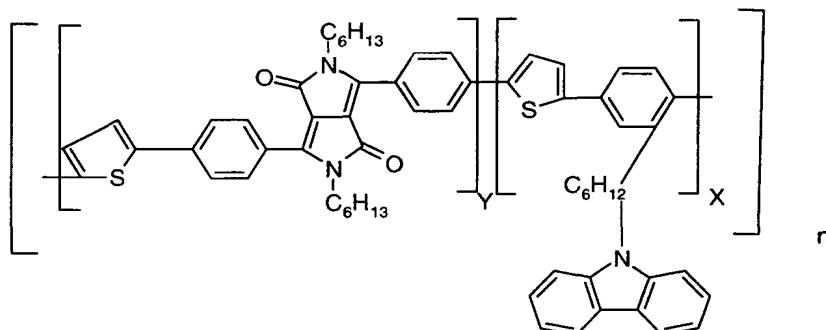


5 ambos 1 e Ar^2 e Ar^2 sejam diferentes de um grupo da fórmula

ou  , ou  , ou  ; com a condição



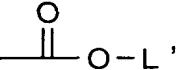
que, se Ar^1 e Ar^1 forem um grupo da fórmula com a condição que um polímero da fórmula



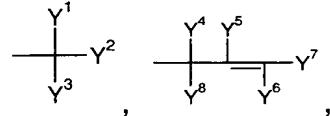
$y = 0,05, x = 0,95$

seja excluído.

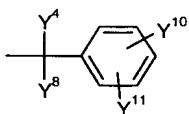
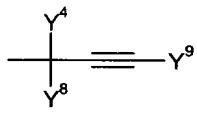
10 Os polímeros, em que R^1 e/ou R^2 são hidrogênio podem ser obtidos utilizando-se um grupo protetor que pode ser removido depois da polimerização (veja, por exemplo, EP-A-0 648 770, EP-A 0 648 817, EP-A-0 742 255, EP-A-0 761 772, WO98/32802, WO98/45757, WO98/58027, WO99/01511, WO00/17275, WO00/39221, WO00/63297 e EP-A-1 086 984). Conversão do 15 precursor de pigmento em sua forma pigmentar é realizada por meios de fragmentação sob condições conhecidas, por exemplo de termicamente, opcionalmente na presença de um catalisador adicional, por exemplo os catalisadores descritos em WO00/36210.

Um exemplo de um tal grupo protetor da fórmula 

em que L é qualquer grupo desejado adequado para conceder solubilidade.



L é preferivelmente um grupo da fórmula

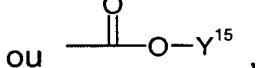
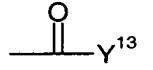
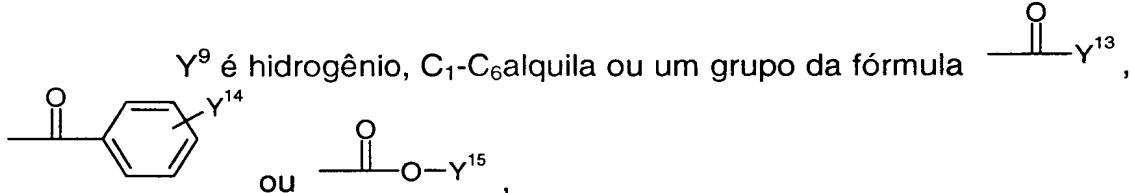


5 um do outro C₁-C₆alquila,

Y⁴ e Y⁸ são independentemente um do outro C₁-C₆alquila, C₁-C₆alquila interrompida por oxigênio, enxofre ou N(Y¹²)₂, ou C₁-C₆alquila- não substituída, C₁-C₆alcóxi-, halo-, ciano- ou nitro- bifenila ou fenila substituída,

Y⁵, Y⁶ e Y⁷ são independentemente um do outro hidrogênio ou

10 C₁-C₆alquila,



Y¹⁰ e Y¹¹ são cada qual independentemente do outro hidrogênio, C₁-C₆alquila, C₁-C₆alcóxi, halogênio, ciano, nitro, N(Y¹²)₂, ou fenila substituída por halo-, ciano-, nitro-, C₁-C₆alquila- ou C₁-C₆alcóxi ou não substituída,

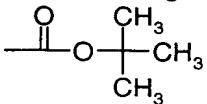
15 Y¹² e Y¹³ são C₁-C₆alquila, Y¹⁴ é hidrogênio ou C₁-C₆alquila, e Y¹⁵ é hidrogênio, C₁-C₆alquila, ou fenila substituída por C₁-C₆alquila ou substituída,

20 Q é p,q-C₂-C₆alquíleno não substituído ou mono- ou polissubstituído por C₁-C₆alcóxi, C₁-C₆alquiltio ou C₂-C₁₂dialquilamino, em que p e q são números de posição diferentes,

X é um heteroátomo selecionado a partir do grupo que consiste em nitrogênio, oxigênio e enxofre, m sendo o número 0 quando X for oxigênio ou enxofre e m sendo o número 1 quando X for nitrogênio, e

25 L¹ e L² são independentemente um do outro C₁-C₆alquila substituída por ou mono- ou poli-C₁-C₁₂alcóxi-, C₁-C₁₂alquiltio-, -C₂-C₂₄ dialquilamino-

no-, $-C_6-C_{12}$ arilóxi-, $-C_6-C_{12}$ ariltio-, $-C_7-C_{24}$ alquilarilamino- ou $-C_{12}-C_{24}$ dialamino ou não substituída ou $[-(p',q'-C_2-C_6\text{alquileno})-Z-]_{n'}-C_1-C_6\text{alquila}$, n' sendo um número de 1 a 1000, p' e q' sendo números de posição diferentes, cada Z independentemente de quaisquer outros sendo um heteroátomo de oxigênio, enxofre ou nitrogênio substituído por $C_1-C_{12}\text{alquila}$, e isto sendo possível para $C_2-C_6\text{alquileno}$ nas unidades de repetição $[C_2-C_6\text{alquileno}-Z-]$ a ser as mesmas ou diferentes, e L^1 e L^2 podem ser saturados ou insaturados de uma a dez vezes, podem ser não interrompidos ou suspensos em qualquer local através de 1 a 10 grupos selecionados a partir do grupo consistindo em $-(C=O)-$ e C_6H_4 , e não pode realizar outros substituintes adicionais ou de 1 a 10 substituintes adicionais selecionados a partir do grupo que consiste em halogênio, ciano e nitro. Mais preferido L é um grupo da fórmula



Os polímeros da presente invenção podem ser utilizados como transporte de carga, semi-condução, condução, fotocondução, material de emissão de luz, material de modificação de superfície, materiais de eletrodo em baterias, camadas de alinhamento, ou em OFETs, ICs, TFTs, exibições, rótulos de RFITD, dispositivos eletro ou fotoluminescentes, *backlights* de exibições, dispositivos fotovoltaicos ou de sensor, camadas de injeção de carga, diodos de Schottky, dispositivos de memória (por exemplo FeFET), camadas de *planarising*, antiestáticos, substratos condutores ou padrões, fotocondutores, ou aplicações eletrofotográficas (registro).

Os polímeros da presente invenção podem compreender um, ou mais unidades de repetição (diferentes) da fórmula I, tal como, por exemplo, unidades de repetição da fórmula Ia e Id.

A unidade de repetição da fórmula I pode ter uma estrutura assimétrica, porém tem preferivelmente uma estrutura simétrica: $a = d$; $b = e$; $c = f$; $Ar^1 = Ar^1$; $Ar^2 = Ar^2$; $Ar^3 = Ar^3$; $Ar^4 = Ar^4$.

R^1 e R^2 podem ser os mesmos ou diferentes e são preferivelmente selecionados a partir de hidrogênio, um grupo $C_1-C_{25}\text{alquila}$, que pode opcionalmente ser interrompido por um ou mais átomos de oxigênio, um

grupo C_1 - C_{25} perfluoroalquila, um grupo alila que pode ser substituído uma a três vezes com C_1 - C_4 alquila; um grupo cicloalquila que pode ser substituído uma a três vezes com C_1 - C_8 alquila, C_1 - C_8 tioalcóxi, ou C_1 - C_8 alcóxi ou um grupo cicloalquila que pode ser condensado uma ou duas vezes por fenila 5 que pode ser substituída uma a três vezes com C_1 - C_4 -alquila, halogênio, nitro ou ciano, um grupo alquenila, um grupo cicloalquenila, um grupo alquinila, um grupo haloalquila, um grupo haloalquenila, um grupo haloalquinila, um grupo cetona ou aldeído, um grupo éster, um grupo carbamoíla, um grupo cetona, um grupo silila, um grupo siloxanila, Ar^{10} ou $-CR^5R^6-(CH_2)_g-Ar^{10}$, em 10 que

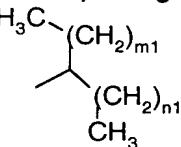
R^5 e R^6 independentemente um do outro representam hidrogênio, flúor, ciano ou C_1 - C_4 alquila que pode ser substituída por flúor, cloro ou bromo, ou fenila que pode ser substituída uma a três vezes com C_1 - C_4 alquila

R^1 e R^2 são mais preferivelmente selecionados a partir de C_1 - C_{25} 15 alquila, que pode opcionalmente ser interrompida por um ou mais átomos de oxigênio, C_5 - C_{12} -cicloalquila, especialmente cicloexila que pode ser substituída uma a três vezes com C_1 - C_8 alquila e/ou C_1 - C_8 alcóxi ou C_5 - C_{12} cicloalquila, especialmente cicloexila, que pode ser condensada uma ou duas vezes por fenila, que pode ser substituída uma a três vezes com C_1 - C_4 alquila, halogênio, nitro ou ciano, fenila ou 1- ou 2-naftila que pode ser substituída 20 uma a três vezes com C_1 - C_8 alquila e/ou C_1 - C_8 alcóxi, ou $-CR^5R^6-(CH_2)_g-Ar^{10}$ em que R^3 e R^4 representam hidrogênio, Ar^{10} representa fenila ou 1- ou 2-naftila, que podem ser substituída uma a três vezes com C_1 - C_8 alquila e/ou C_1 - C_8 alcóxi e g representa 0 ou 1. Um grupo alquila que é interrompido ou 25 mais vezes por $-O-$ é entendido ser um radical de C_2 - C_{25} alquila de cadeia linear ou ramificada, que pode ser interrompido uma ou mais vezes por $-O-$, por exemplo uma, dois ou três vezes por $-O-$, resultando em unidades estruturais tais como, por exemplo, $(CH_2)_2OCH_3$, $(CH_2CH_2O)_2CH_2CH_3$, $-CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2CH_2-O-CH(CH_3)_2$, $-[CH_2CH_2O]_{Y1}-CH_3$ em que $Y1 = 1-10$, $-CH_2CH(CH_3)-O-CH_2-CH_2CH_3$ e $-CH_2-CH(CH_3)-O-CH_2-CH_3$. 30

Mais preferido R^1 e R^2 são um grupo C_1 - C_{25} alquila, especialmente um grupo C_4 - C_{25} alquila, tal como n-butila, sec-butila, isobutila, terc-

butila, n-pentila, 2-pentila, 3-pentila, 2,2-dimetilpropila, n-hexila, n-heptila, n-octila, 1,1,3,3-tetrametilbutila e 2-etilexila, n-nonila, n-decila, n-undecila, n-dodecila, tridecila, tetradecila, pentadecila, hexadecila, 2-hexildecila, heptadecila, octadecila, eicosila, heneicosila, docosila, tetracosila ou pentacosila,

- 5 em que grupos vantajosos podem ser representados pela fórmula



, em que $m_1 = n_1 + 4$ e $m_1 + n_1 \leq 22$.

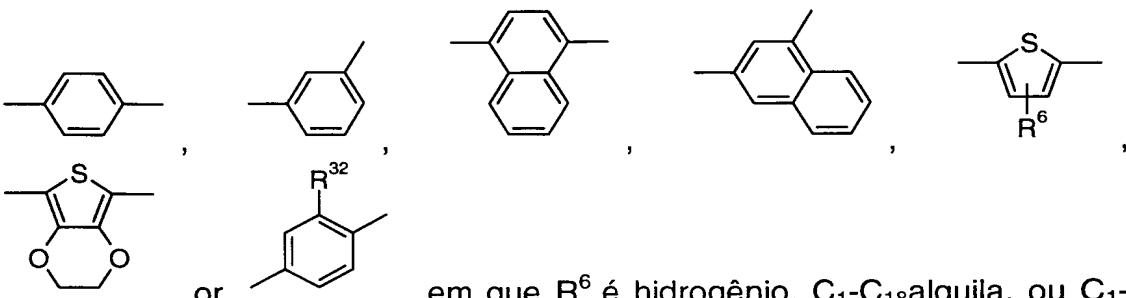
Cadeias laterais quirais, tais como R^1 e R^2 , podem ser homoquirais, ou racêmicas, que pode influenciar a morfologia dos polímeros.

A presente invenção não compreende polímeros da fórmula I,

- 10 em que

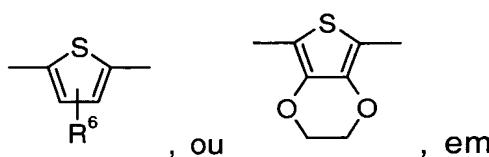
R^1 e R^2 são independentemente um do outro um grupo C_{1-25} alquila, especialmente um grupo C_4-C_{12} alquila que pode ser interrompido por um ou mais átomos de oxigênio,

Ar¹ e Ar¹ é um grupo da fórmula



C_{18} alcóxi e B^{32} é metila, Cl ou OMe.

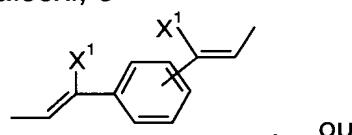
$$a = b = c = f = 0; d = e = 1;$$

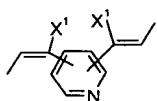


Ar² é selecionado a partir de

- 20 que

R^6 é hidrogênio, C₁-C₁₈alquila, ou C₁-C₁₈alcóxi, e

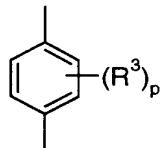




(VIIb), em que

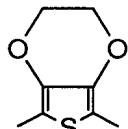
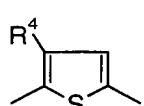
X¹ é um átomo de hidrogênio, ou um grupo ciano.

Ar¹ e Ar¹' podem ser diferentes, porém são preferivelmente os mesmos e são um grupo da fórmula



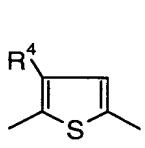
5

, especialmente

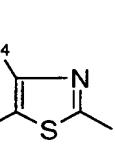
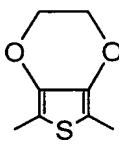


, ou

Ar², Ar², Ar³, Ar³, Ar⁴ e Ar⁴ são independentemente um do outro um grupo da fórmula



, ou



, em que

p representa 0, 1, ou 2, R³ pode ser o mesmo ou diferente den-

tro de um grupo e é selecionado a partir de C₁-C₂₅alquila, que pode opcionalmente ser substituído por E e/ou interrompido por D, ou C₁-C₁₈alcóxi, que pode opcionalmente ser substituído por E e/ou interrompido por D; R⁴ é C₆-C₂₅alquila, que pode opcionalmente ser substituída por E e/ou interrompida por D, C₆-C₁₄arila, tal como fenila, naftila, ou bifenilila que podem opcionalmente ser substituídas por G, C₁-C₂₅alcóxi que pode opcionalmente ser substituído por E e/ou interrompido por D, ou C₇-C₁₅aralquila, em que ar pode opcionalmente ser substituído por G,

D é -CO-, -COO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -NR²⁵-, em que R²⁵ é C₁-C₁₂alquila, tal como metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, isobutila, ou sec-butila;

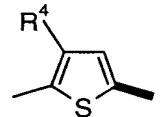
E é -OR²⁹; -SR²⁹; -NR²⁵R²⁵; -COR²⁸; -COOR²⁷; -CONR²⁵R²⁵; ou -CN; em que R²⁵, R²⁷, R²⁸ e R²⁹ são independentemente um do outro C₁-C₁₂alquila, tal como metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, isobutila, sec-butila, hexila, octila, ou 2-etyl-hexila, ou C₆-C₁₄arila, tal como fenila, naftila, ou bifenilila,

G tem as mesmas preferências como E, ou é C₁-C₁₈alquila, especialmente C₁-C₁₂alquila, tal como metila, etila, n-propila, iso-propila, n-

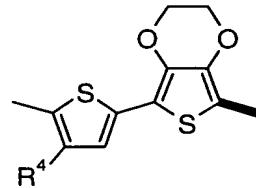
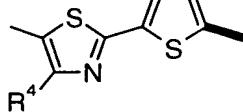
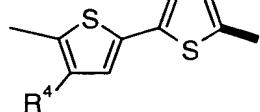
butila, isobutila, sec-butila, hexila, octila, ou 2-etil-hexila.



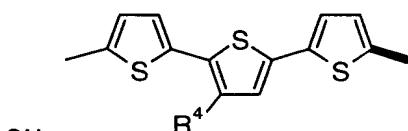
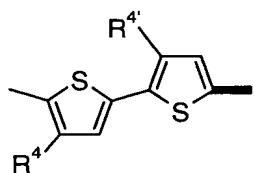
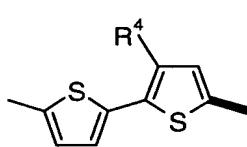
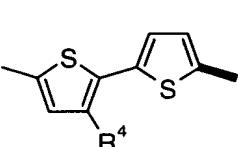
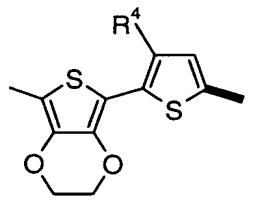
podem ser diferentes, porém são preferivel-



mente as mesmas e são um grupo da fórmula



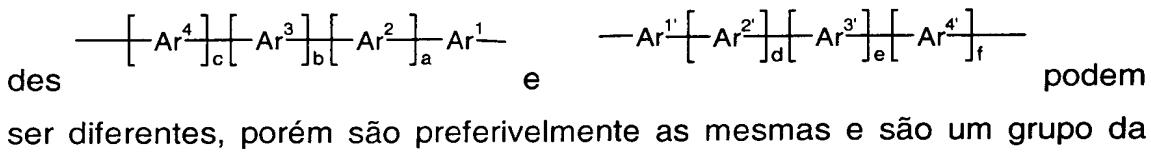
5

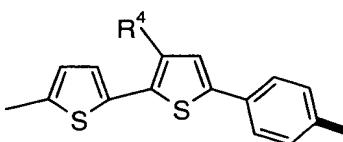


ou R^4 , em que

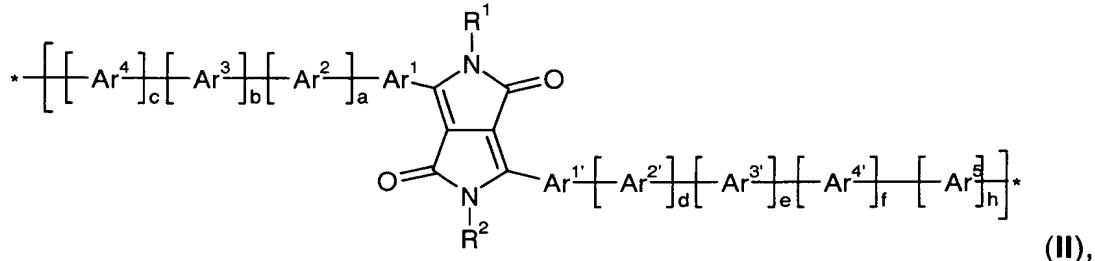
10 - indica a ligação ao esqueleto de dicetopirrolopirrol, e R^4 é como definido acima e $R^{4'}$ tem o significado de R^4 .

Em outra modalidade preferida da presente invenção as unida-



fórmula  , em que R^4 é C_6 - C_{25} alquila, que pode opcionalmente ser interrompida por um ou mais átomos de oxigênio.

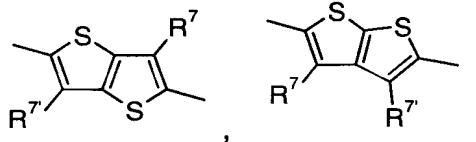
Em outra modalidade preferida da presente invenção o polímero compreende unidades de repetição da fórmula



5

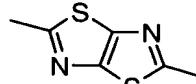
em que a, b, c, d, e, f, R^1 , R^2 , Ar^1 , Ar^1' , Ar^2 , Ar^2' , Ar^3 , Ar^3' , Ar^4 e Ar^4' são como definido acima,

h é 1, e

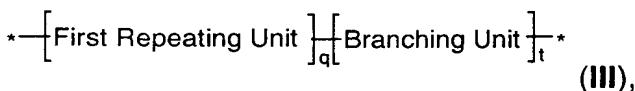


Ar^5 é um grupo da fórmula

10

ou  , em que R^7 e R^7' é como definido acima; ou

O polímero tem a estrutura da fórmula



em que a Primeira "Unidade de Repetição" é uma unidade de repetição da fórmula I,

15

a "Unidade de Ramificação" é uma unidade tendo mais do que dis sítios de ligação, e

q e t são números inteiros, em que q/t é a relação da unidade de repetição da fórmula I para a "Unidade de Ramificação."

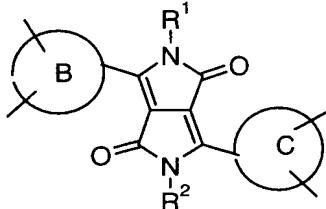
20

A unidade de repetição da fórmula II tem vantajosamente uma estrutura simétrica: $a = d$; $b = e$; $c = f$; $Ar^1 = Ar^1'$; $Ar^2 = Ar^2'$; $Ar^3 = Ar^3'$; $Ar^4 = Ar^4'$.

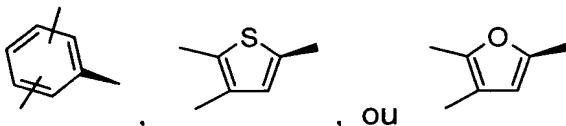
A "Unidade de Ramificação" é uma unidade tendo mais do que

dois sítios de ligação. Exemplos de unidades de ramificação são, por exemplo, descritos em Dendrimers and Other Dendritic Polymers, D. A. Tomalia, J. M. J. Fréchet (Eds), John Wiley & Sons, Ltd. 2002; Star and Hiperbranched Polymers, M. K. Mishra e S. Kobaiashi (Eds), Marcel Dekker 2000.

5 Exemplos de "Unidades de Ramificação" especialmente adequadas são mostrados abaixo:

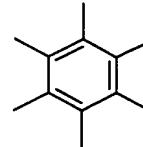
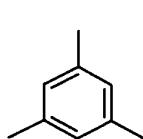
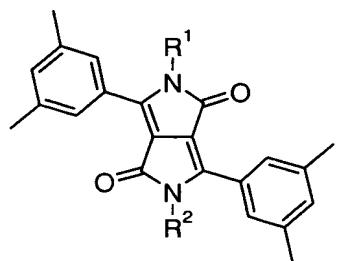


, em que B e C são independentemente um do outro um anel aromático, ou heteroaromático opcionalmente condensado, tal como

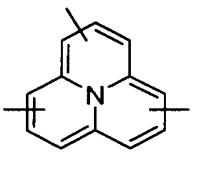
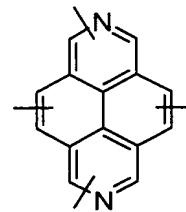
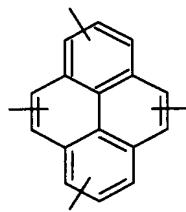
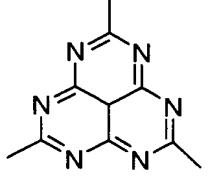
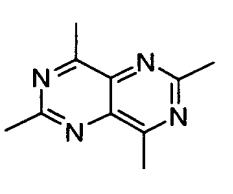
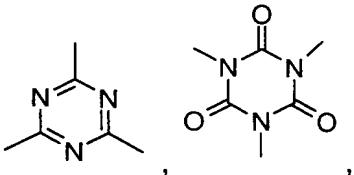


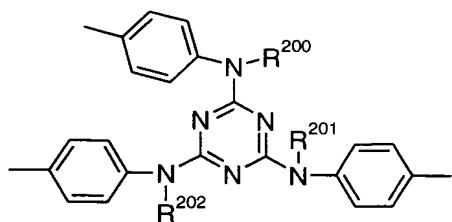
é a ligação ao esqueleto de

10 DPP,

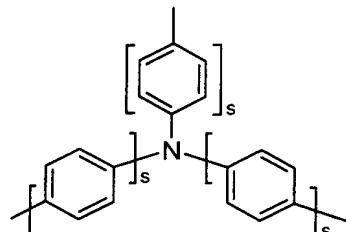


especialmente

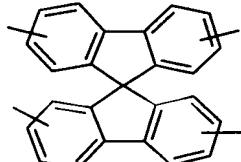
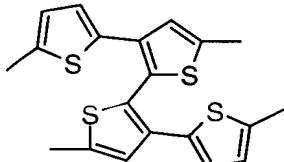
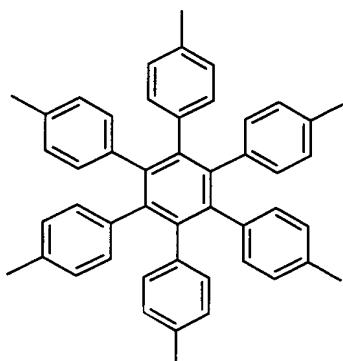




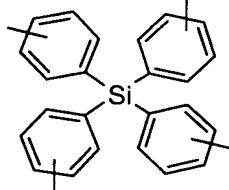
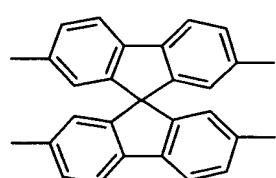
, em que R²⁰⁰, R²⁰¹ e R²⁰² são indepen-



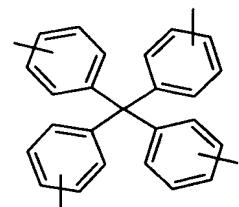
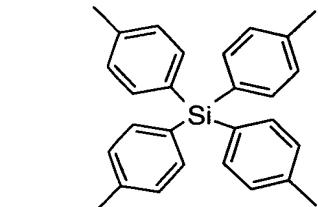
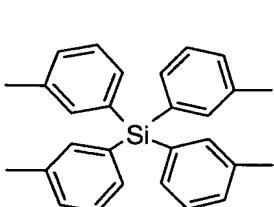
temente um do outro H, ou C₁-C₂₅alquila,



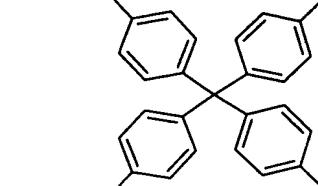
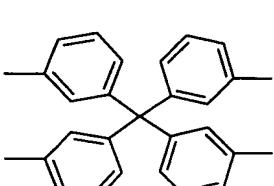
2, , tal



como ; , tal

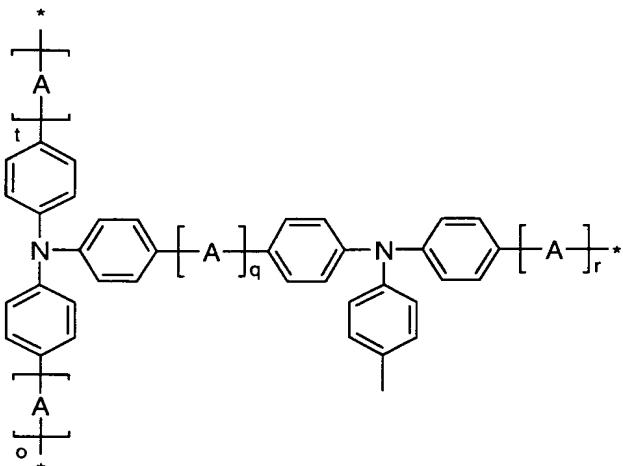


5 como , ou ; ou , tal



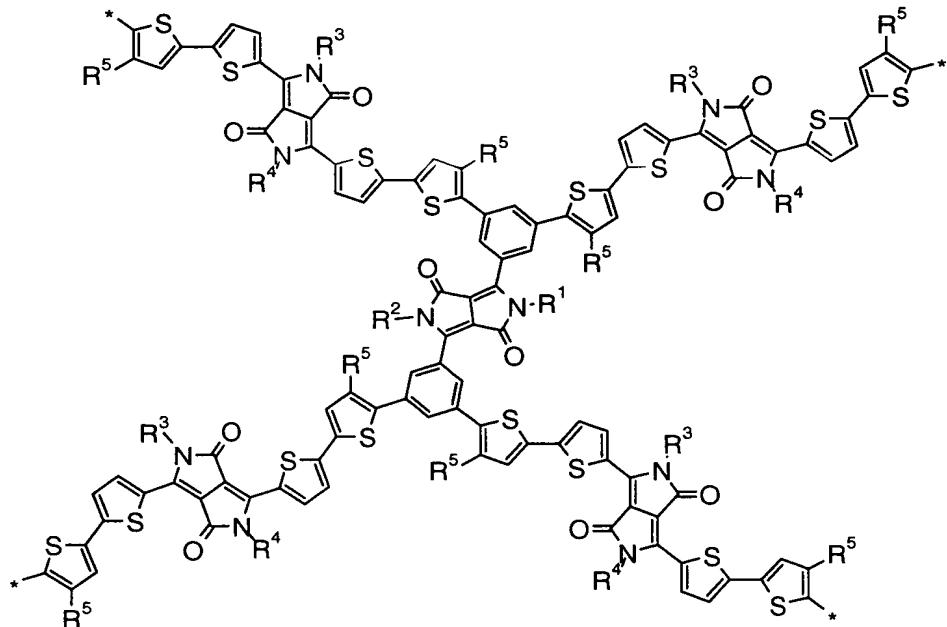
como , ou . O uso de uma unidade multi-funcional ("Unidade de Ramificação") resulta em materiais poliméricos ramificados, como ilustrado abaixo (apenas para propósitos exemplares)

ificados, como ilustrado abaixo (apenas para propósitos exemplares) para duas unidades multi-funcionais:

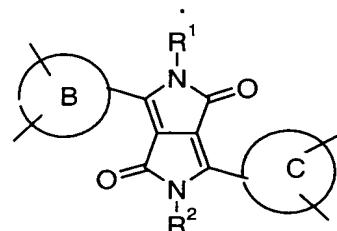


(A é a unidade de repetição da

fórmula I, o, q, r e t são 0 a 500), ou



5

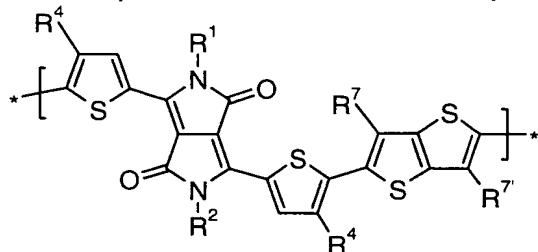


A "Unidade de Ramificação" da fórmula,

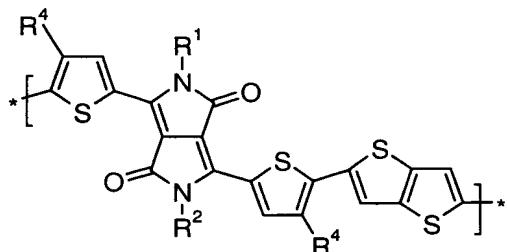
e polímeros derivados disto são novos e forma outros aspectos da presente invenção.

Em outro modalidade preferida da presente invenção os políme-

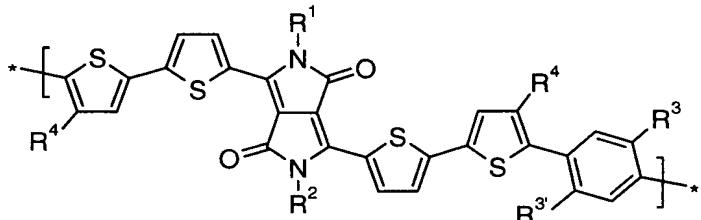
ros compreendem unidades de repetição da fórmula



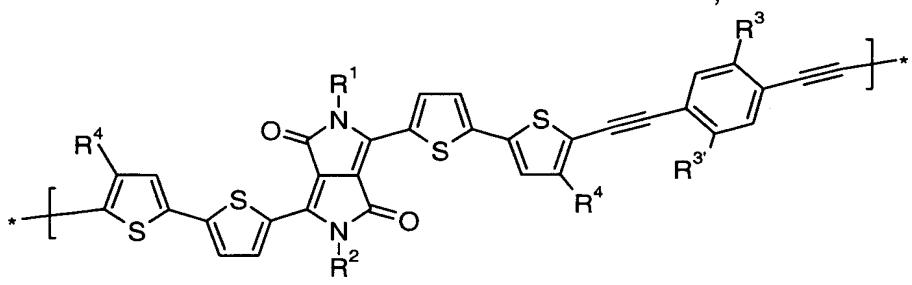
, especialmente



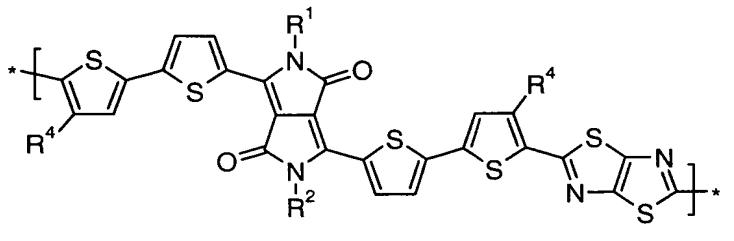
,



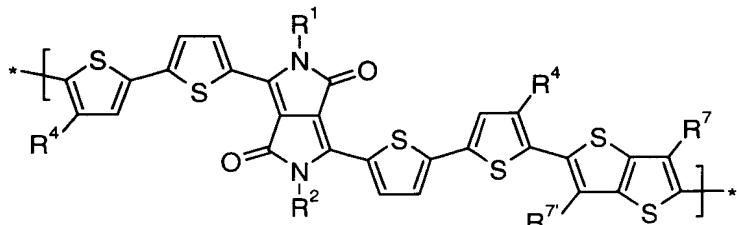
,



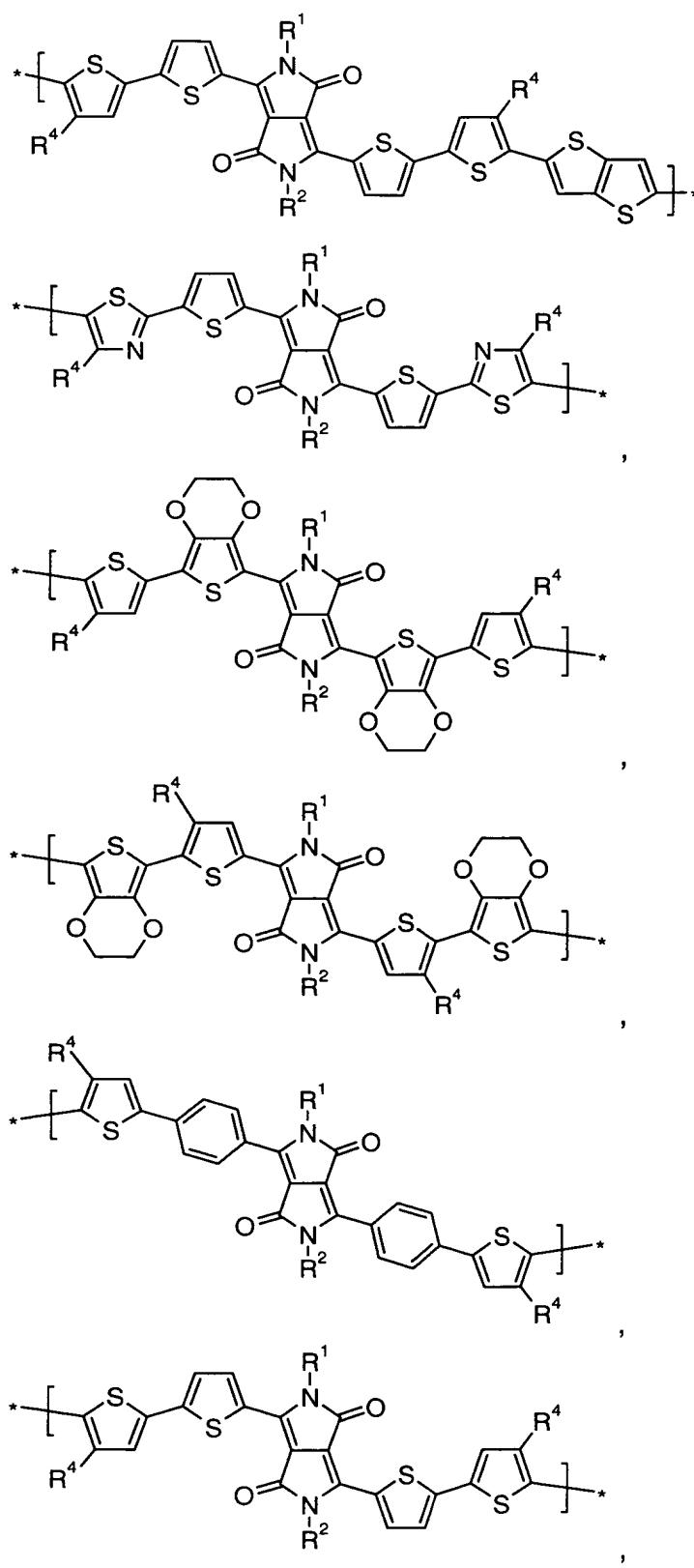
,

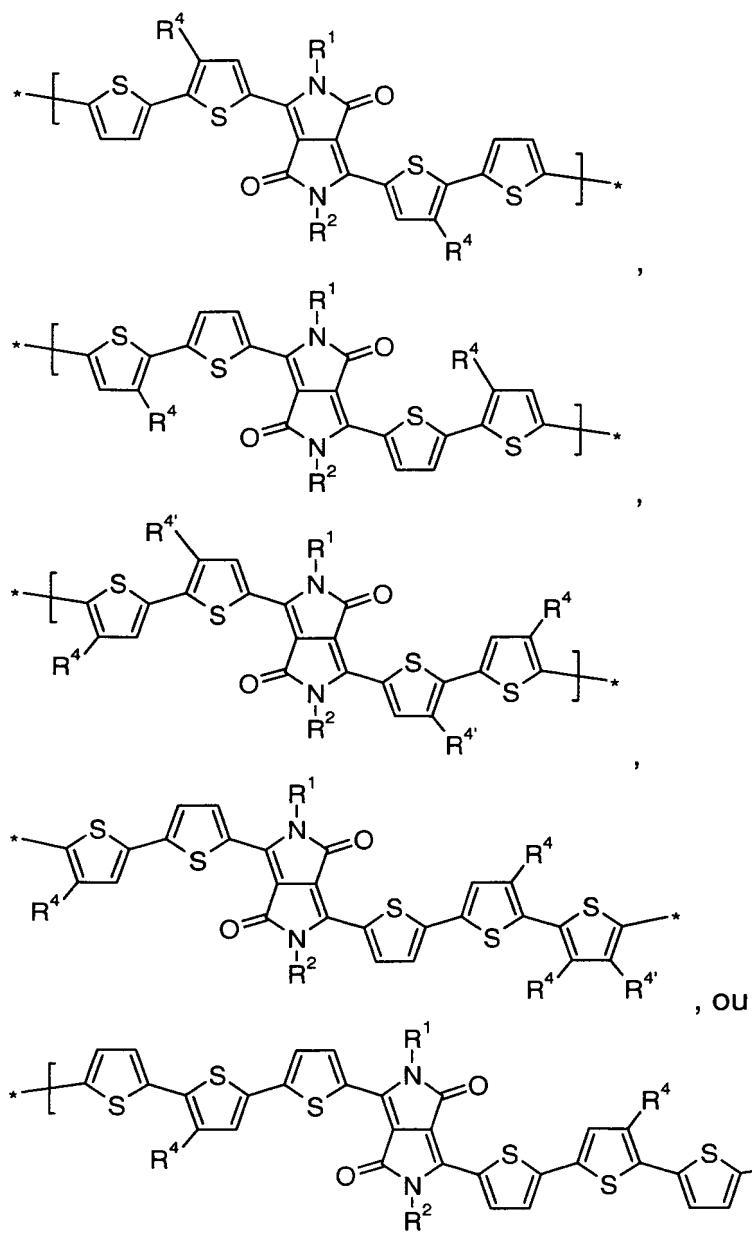


,



, especialmente





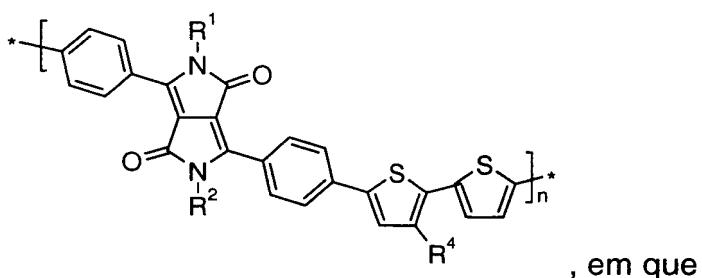
R^1 e R^2 são independentemente um do outro C₁-C₂₅alquila, e

R^3 e R^4 são independentemente um do outro C₆-C₂₅alquila que pode opcionalmente ser interrompida por um ou mais átomos de oxigênio,

5 R^4 e R^7 são independentemente um do outro C₆-C₂₅alquila que pode opcionalmente ser interrompida por um ou mais átomos de oxigênio, e

R^7 e R^7 são independentemente um do outro C₆-C₂₅alquila que pode opcionalmente ser interrompida por um ou mais átomos de oxigênio.

Em outra modalidade preferida da presente invenção o polímero é um polímero da fórmula



, em que

R^1 e R^2 são independentemente um do outro H, ou C₁-C₂₅ alquila,

5 e

R^4 é C₆-C₂₅alquila que pode opcionalmente ser interrompida por

5 um ou mais átomos de oxigênio.

Em uma modalidade, os polímeros de acordo com a invenção consistem apenas em um ou mais tipos de unidades de repetição da fórmula I. Em uma modalidade preferida, os polímeros de acordo com a invenção consistem em precisamente um tipo de unidade de repetição da fórmula I
10 (homopolímeros).

De acordo com a presente invenção o termo "polímero" compreende polímeros bem como oligômeros, em que um polímero é uma molécula de massa molecular relativa alta, a estrutura da qual essencialmente compreende a repetição de unidades derivadas, atualmente ou conceitualmente, 15 de moléculas de massa molecular relativa baixa e um oligômero é uma molécula de massa molecular intermediária, a estrutura da qual essencialmente compreende uma pluralidade pequena de unidades derivadas, atualmente ou conceitualmente, de moléculas de massa molecular relativa baixa. Uma molécula é considerada como tendo uma massa molecular relativa alta se tiver propriedades que não variam significativamente com a remoção de um ou algumas das unidades. Uma molécula é considerada como tendo uma massa molecular intermediária se tiver propriedades que variam significativamente com a remoção de uma ou algumas das unidades.
20

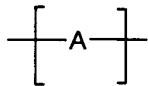
De acordo com a presente invenção um homopolímero é um polímero derivado de uma espécie de (real, implícito, ou hipotético) monômero. Muitos polímeros são feitos pela reação mútua de monômeros complementares. Estes monômeros podem facilmente ser visualizados como reagindo para produzir um "monômero implícito", a homopolimerização da

qual produziria o produto atual, que pode ser considerado como um homopolímero. Alguns polímeros são obtidos por modificação química de outros polímeros, tal que a estrutura das macromoléculas que constitui o polímero resultante pode ser pensada de sido formado pela homopolimerização de 5 um monômero hipotético.

Desta maneira um copolímero é um polímero derivado de mais do que uma espécie de monômero, por exemplo bipolímero, terpolímero, quaterpolímero, etc.

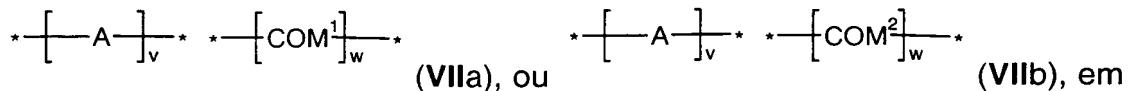
Os oligômeros desta invenção têm um peso molecular médio 10 ponderado de < 2.000 Dalton. Os polímeros desta invenção preferivelmente têm um peso molecular médio ponderado de 2.000 Dalton ou maior, especialmente 2.000 a 2.000.000 Dalton, mais preferivelmente 10.000 a 1.000.000 e preferivelmente 10.000 a 750.000 Dalton. Pesos moleculares 15 são determinados de acordo com cromatografia de permeação de gel utilizando padrões de poliestireno.

Em uma modalidade preferida os polímeros da presente invenção são homopolímeros, compreendendo unidades de repetição da fórmula I, que podem ser representadas pela fórmula

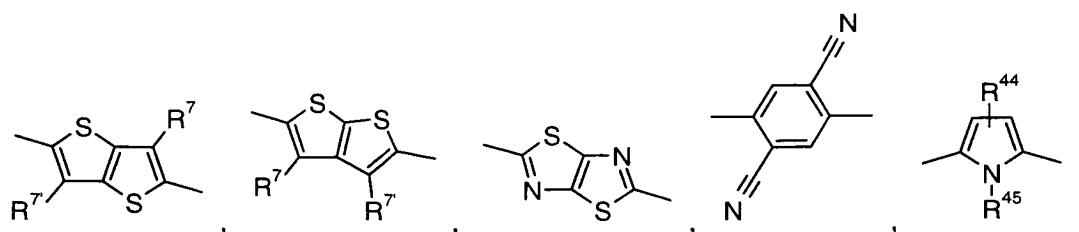


(VII), em que A é uma unidade de repetição da fórmula I. No referido aspecto o polímero compreende preferivelmente uma das unidades de repetição da fórmula Ia a II, em que unidades de repetição da fórmula Ie, Id, 20 Ih e II são especialmente preferidas.

Copolímeros da fórmula VII, envolvendo unidades de repetição da fórmula I e COM¹ ou COM² (v = 0,995 a 0,005, w = 0,005 a 0,995), podem da mesma forma ser obtidos por reações de acoplamento, tal como reações de acoplamento de níquel: 25



que A é como definido acima e -COM¹- é selecionado a partir de unidades de repetição da fórmula:

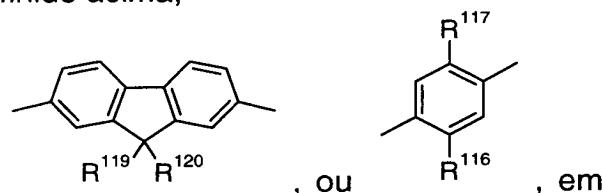


, ou, e, em que R^7 e $R^{7'}$ são como definido acima,

R⁴⁴ e R⁴¹ são hidrogênio, C₁-C₁₈alquila, ou C₁-C₁₈alcóxi, e

R^{45} é H, C₁-C₁₈alquila, ou C₁-C₁₈alquila que são substituídas por

- 5 E e/ou interrompida por D, especialmente C₁-C₁₈alquila que é interrompida por -O-, em que D e E são como definido acima,



e -COM²- é um grupo da fórmula $R^{119} - R^{120}$, ou R^{116} , em que

R^{116} e R^{117} são independentemente um do outro H, C₁-C₁₈alquila

- 10 que pode opcionalmente ser interrompida por O, ou C₁-C₁₈alcóxi que pode
opcionalmente ser interrompida por O,

R^{119} e R^{120} são independentemente um do outro H, C₁-C₁₈alquila que pode opcionalmente ser interrompida por O, ou

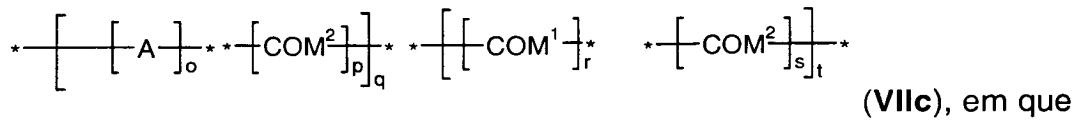
R^{119} e R^{120} juntos formam um grupo da fórmula $=CR^{100}R^{101}$, em

- 15 que

R^{100} e R^{101} são independentemente um do outro H, C₁-C₁₈ alquila, ou

R^{119} e R^{120} juntos formam um anel de cinco ou seis membros que podem opcionalmente ser substituídos por C_1 - C_{18} alquila.

- 20 Na referida modalidade, o polímero é um polímero da fórmula



A, COM¹ e COM² são como definido acima.

o é 1,

p é 0, ou 1,

q é 0,005 a 1,

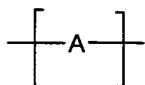
r é 0, ou 1,

s é 0, ou 1, em que e não é 1, se d for 0,

t é 0,995 a 0, em que a soma de c e f é 1.

Homopolímeros da fórmula **VII** são, por exemplo, obtidos por

- 5 reações de acoplamento de níquel, especialmente a reação de Yamamoto:



(VII), em que A é a unidade de repetição da fórmula I.

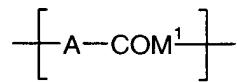
Processo de polimerização envolvendo apenas reagentes funcionais de dialo pode ser realizado utilizando reações de acoplamento de níquel. Uma tal reação de acoplamento foi descrita por Colon. e outro em J.

- 10 Pol. Sci., Part A, Polymer Chemistry Edition 28 (1990) 367, e por Colon e outro em J. Org. Chem. 51 (1986) 2627. A reação é tipicamente conduzida em um solvente aprótico polar (por exemplo, dimetilacetamida) com uma quantidade catalítica de sal de níquel, uma quantidade substancial de trifenilfosfina e um excesso grande de pó de zinco. Uma variante deste processo é
- 15 descrita por Ioyda e outro em Bull. Chem. Soc. Jpn, 63 (1990) 80 em que um iodeto solúvel em organo foi utilizado como um acelerador.

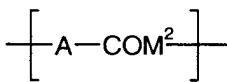
Outra reação de acoplamento de níquel foi descrita por Yamamoto em Progress in Polymer Science 17 (1992) 1153 em que uma mistura de compostos de dialoaromáticos foi tratada com uma quantidade em excesso de complexo de níquel (1,5-ciclooctadieno) em um solvente inerte. Todas as reações de acoplamento de níquel quando aplicadas a misturas de reagente de dois ou mais dialetos aromáticos produzem copolímeros essencialmente aleatórios. Tais reações de polimerização podem ser terminadas pela adição de quantidades pequenas de água à mistura de reação de polimerização, que substituirá os grupos halogênio terminais com grupos hidrogênio. Alternativamente, um haleto de arila monofuncional pode ser utilizado como um terminador de cadeia em tais reações, que resultarão na formação de um grupo arila terminal.

30 Polimerizações de acoplamento de níquel produzem essencialmente homopolímeros ou copolímeros aleatórios compreendendo unidade contendo grupo de DPP e unidades derivadas de outros co-monômeros.

Homopolímeros da fórmula **VIIId**, ou **VIIe** podem ser obtidos, por exemplo, pela reação de Suzuki:



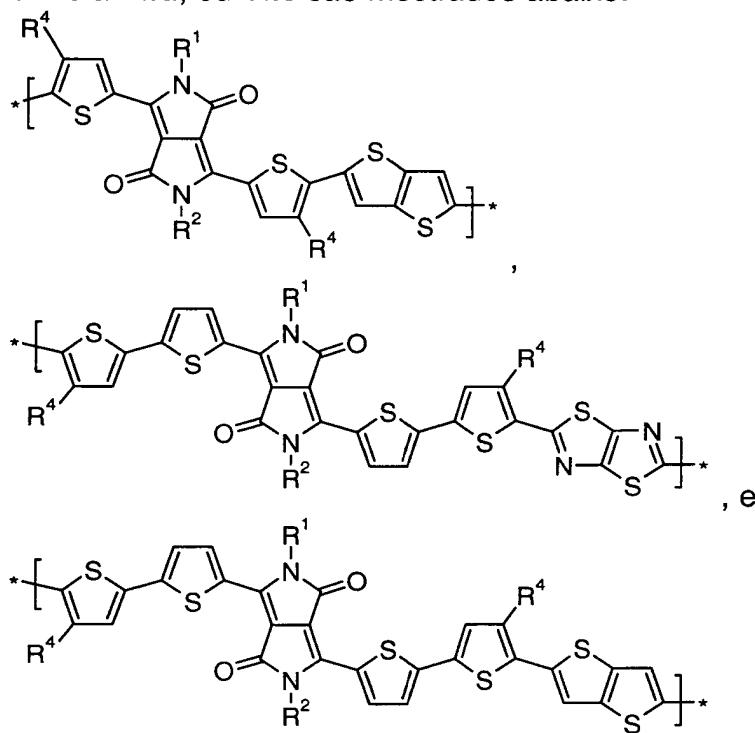
(**VIIId**), ou



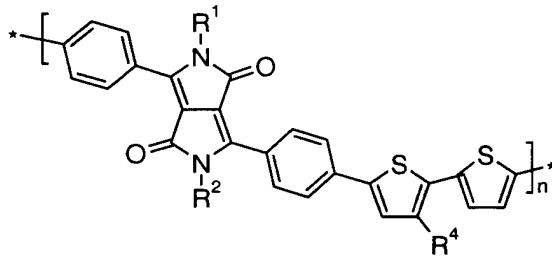
(**VIIe**), em que A, COM¹ e

COM² são como definido acima. Exemplos de homopolímeros preferidos da

5 fórmula **VIIId**, ou **VIIe** são mostrados abaixo:



Outro exemplo de um homopolímero da fórmula **VIIId** é o polímero da fórmula



, em que

10 R¹ e R² são independentemente um do outro H, ou C₁-C₂₅ alqui-

la, e

R⁴ é C₆-C₂₅alquila que pode opcionalmente ser interrompida por

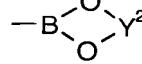
15 um ou mais átomos de oxigênio.

A reação de condensação de um boronato aromático e uma halogeneto, especialmente um brometo, geralmente referido como "reação de Suzuki", é tolerante da presença de uma variedade de grupos funcionais orgânicos como informado por N. Miyaura e A. Suzuki em Chemical Reviews,

5 Vol. 95, pp. 457-2483 (1995). Catalisadores preferidos são acetatos de 2-dicicloexilfosfino-2',6'-di-alcoxibifenil/paládio(II). Um catalisador especialmente preferido é acetato de 2-dicicloexilfosfino-2',6'-di-metoxibifenil (s-Phos)/paládio(II). Esta reação pode ser aplicada para preparar polímeros de peso molecular altos e copolímeros.

10 Para preparar polímeros correspondendo a fórmula **VIIId**, ou **VIIe** uma dialogeneto, tal como um dibrometo ou dicloreto, especialmente um dibrometo correspondendo a fórmula $\text{Br}-\text{A}-\text{Br}$ é reagido com uma quantidade eqüimolar de um ácido diborônico ou boronato correspondendo a

fórmula $\text{X}^{11}-[\text{COM}^1]\text{X}^{11}$, ou $\text{X}^{11}-[\text{COM}^2]\text{X}^{11}$, em que X^{11} é independentemente



15 em cada ocorrência $-\text{B}(\text{OH})_2$, $-\text{B}(\text{OY}^1)_2$ ou $-\text{B}(\text{OY}^2)_2$, em que Y^1 é independentemente em cada ocorrência um grupo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquila e Y^2 é independentemente em cada ocorrência um grupo $\text{C}_2\text{-C}_{10}$ alquíleno, tal como $-\text{CY}^3\text{Y}^4\text{-CY}^5\text{Y}^6-$, ou $-\text{CY}^7\text{Y}^8\text{-CY}^9\text{Y}^{10}-\text{CY}^{11}\text{Y}^{12}-$, em que Y^3 , Y^4 , Y^5 , Y^6 , Y^7 , Y^8 , Y^9 , Y^{10} , Y^{11} e Y^{12} são independentemente um do outro hidrogênio, ou um

20 grupo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ alquila, especialmente $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, ou $-\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2-$, sob a ação catalítica de Pd e trifenilfosfina. A reação é tipicamente conduzida em cerca de 70°C a 180°C em um solvente de hidrocarboneto aromático tal como tolueno. Outros solventes tal como dimetilformamida e tetraidrofurano podem da mesma forma ser utilizados sozinhos,

25 ou em misturas com um hidrocarboneto aromático. Uma base aquosa, preferivelmente carbonato de sódio ou bicarbonato, é utilizada como o recuperador de HBr. Dependendo das reatividades dos reagentes, uma reação de polimerização pode levar 2 a 100 horas. Bases orgânicas, tal como, por exemplo, hidróxido de tetraalquilamônio, e catalisadores de transferência de 30 fase, tal como, por exemplo TBAB, pode promover a atividade do boro (veja,

por exemplo, Leadbeater & Marco; Angew. Chem. Int. Ed. Eng. 42 (2003) 1407 e referências citadas aqui). Outras variações de condições de reação são determinadas por T. I. Wallow and B. M. Novak em J. Org. Chem. 59 (1994) 5034-5037; and M. Remmers, M. Schulze, e G. Wegner in Macromol.

5 Rapid Commun. 17 (1996) 239-252.

Se desejado, um haleto de arila monofuncional ou boronato de arila podem ser utilizados como um terminador de cadeia em tais reações, que resultarão na formação de um grupo arila terminal.

É possível controlar a seqüência das unidades monoméricas no 10 copolímero resultante controlando-se a ordem e composição de alimentações de monômero na reação de Suzuki.

Os polímeros da presente invenção podem da mesma forma ser sintetizados pelo acoplamento de Stille (veja, por exemplo, Babudri e outro, J. Mater. Chem., 2004, 14, 11-34; J. K. Stille, Angew. Chemie Int. Ed. Engl. 15 1986, 25, 508). Para preparar polímeros correspondendo a fórmula **VIIId**, ou **VIIe** a dialogeneto, tal como um dibrometo ou dicloreto, especialmente um dibrometo correspondendo a fórmula $\text{Br}-\text{A}-\text{Br}$ é reagido com um compos-

$\text{x}^{11}-[\text{COM}]^1-\text{x}^{11}$ $\text{x}^{11}-[\text{COM}]^2-\text{x}^{11}$
 to da fórmula , ou , em que X^{11} é um grupo -
 $\text{SnR}^{207}\text{R}^{208}\text{R}^{209}$, em um solvente inerte em uma temperatura na faixa de 0°C 20 a 200°C na presença de um catalisador contendo paládio. Deve ser garantido aqui que a totalidade de todos os monômeros utilizados tem uma relação altamente equilibrada de funções de organotina a funções de halogênio. Além disso, pode provar ser vantajoso remover quaisquer grupos reativos em excesso ao término da reação por tamponamento final com reagentes monofuncionais. Para realizar o processo, compostos de estanho e os compostos de halogênio são preferivelmente introduzidos em um ou mais solventes orgânicos inertes e agitados em uma temperatura entre 0 a 200°C, preferivelmente entre 30 a 170°C durante um período entre 1 hora a 200 horas, preferivelmente entre 5 horas a 150 horas. O produto cru pode ser purificado por métodos conhecidos à pessoa versada na técnica e apropriado para o polímero respectivo, por exemplo re-precipitação repetida ou ainda por

diálise.

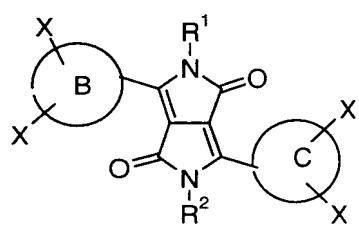
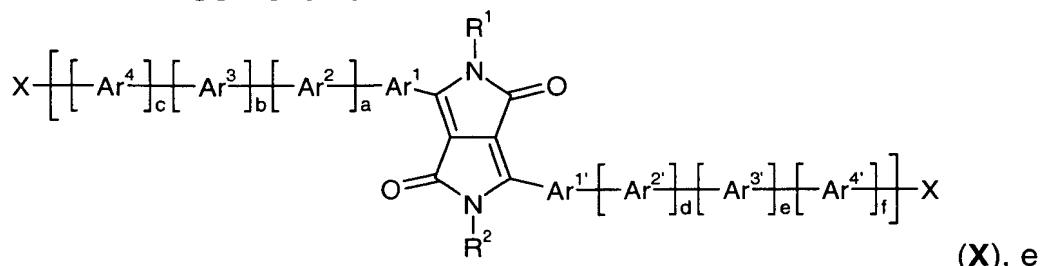
- Solventes orgânicos adequados para o processo descrito são, por exemplo, éteres, por exemplo dietil éter, dimetoxietano, dimetil éter de dietileno glicol, tetraidrofurano, dioxano, dioxolano, diisopropil éter e terc-butil 5 metil éter, hidrocarboneto, por exemplo hexano, isoexano, heptano, cicloexano, benzeno, tolueno e xileno, álcoois, por exemplo metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, etileno glicol, 1-butanol, 2-butanol e tec-butanol, cetonas, por exemplo acetona, metil etil cetona e isobutil metil cetona, amidas, por exemplo dimetilformamida (DMF), dimetilacetamida e N-metilpirrolidona, nitrilos, por exemplo acetonitrilo, propionitrilo e butironitrilo, e misturas destes. 10

Componentes de paládio e fosfina deveriam ser selecionados analogamente à descrição para a variante de Suzuki.

- Alternativamente, os polímeros da presente invenção podem da mesma forma ser sintetizados pela reação de Negishi utilizando reagentes 15 de zinco ($A-(ZnX^{12})_2$, em que X^{12} é halogênio) e haletos ou triflatos ($COM^1-(X^{11})_2$, em que X^{11} é halogênio ou triflato). Referência é, por exemplo, feita a E. Negishi e outro, *Heterocycles* 18 (1982) 117-22.

- Além disso, derivados de halogênio do DPPs podem ser oxidativamente polimerizados (por exemplo utilizando $FeCl_3$, veja, entre outros, 20 P. Kovacic e outro, *Chem. Ber.* 87 (1987) 357 a 379; M. Wenda e outro, *Macromolecules* 25 (1992) 5125) ou eletroquimicamente (veja, entre outros, N. Saito e outro, *Polym. Bull.* 30 (1993) 285).

Os monômeros da fórmula

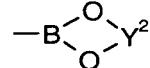
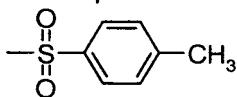


- 25 (XI), são novos e formam um outro aspecto da pre-

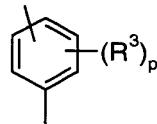
sente invenção,

Em que B e C são independentemente um do outro um anel aromático, ou heteroaromático opcionalmente condensado,

- 5 a, b, c, d, e, f, Ar¹, Ar^{1'}, Ar², Ar^{2'}, Ar³, Ar^{3'}, Ar⁴ e Ar^{4'} são como definido de acordo com a reivindicação 1 e X é ZnX¹², -SnR²⁰7R²⁰⁸R²⁰⁹, em que R²⁰7, R²⁰⁸ e R²⁰⁹ são idênticos ou diferentes e são H ou C₁-C₆alquila, em que dois radicais opcionalmente formam um anel comum e estes radicais são opcionalmente ramificados ou não ramificados e X¹² é um átomo de halogênio, muito especialmente I, ou Br; ou -OS(O)₂CF₃, -OS(O)₂-arila, especi-
 10 almente

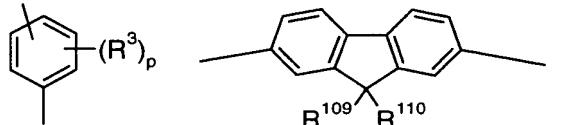


, -OS(O)₂CH₃, B(OH)₂, B(OY¹)₂, -BF₄Na, ou -BF₄K, em que Y¹ é independentemente em cada ocorrência um grupo C₁-C₁₀alquila e Y² é independentemente em cada ocorrência um grupo C₂-C₁₀alquileno, tal como -CY³Y⁴-CY⁵Y⁶, ou -CY⁷Y⁸-CY⁹Y¹⁰-CY¹¹Y¹², em que Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶, Y⁷, Y⁸, Y⁹, Y¹⁰, Y¹¹ e Y¹² são independentemente um do
 15 outro hidrogênio, ou um grupo C₁-C₁₀alquila, especialmente -C(CH₃)₂C(CH₃)₂, ou -C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂- com a condição que, se Ar¹ e Ar^{1'}

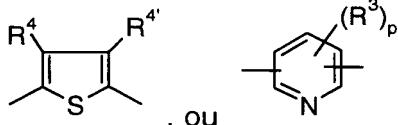


forem um grupo da fórmula

a e d não sejam 0 e Ar² e Ar^{2'} sejam



diferentes de um grupo da fórmula



20 com a condição adicional que, se Ar¹ e Ar^{1'} forem um grupo da fórmula, a e d não sejam 0.

Um outro aspecto da invenção refere-se a ambas as formas oxida da e reduzida dos polímeros e materiais de acordo com esta invenção. Perda ou ganho de elétrons resulta na formação de uma forma iônica altamente deslocalizada, que é de condutividade alta. Isto pode ocorrer em exposição a dopantes comuns. Dopantes adequados e métodos de dopar são conhecidos por aqueles versados na técnica, por exemplo, a partir de

EP0528662, US5.198.153, ou WO 96/21659.

O processo dopante tipicamente insinua tratamento do material semicondutor com um agente de oxidação ou redução em uma reação de redox para formar centros iônicos deslocalizados no material, com os derivados de contra-íons correspondentes dos dopantes aplicados. Métodos de dopagem adequados compreendem por exemplo exposição a um vapor de doping na pressão atmosférica ou em uma pressão reduzida, doping eletroquímico em uma solução contendo um dopante, trazendo um dopante em contato com o material semicondutor a ser termicamente difundido, e implantação de íon do dopante no material semicondutor.

Quando elétrons forem utilizados como veículos, dopantes adequados são por exemplo halogênio (por exemplo, I₂, Cl₂, Br₂, ICl, ICl₃, IBr e SE), ácidos de Lewis (por exemplo, PF₅, AsF₅, SbF₅, BF₃, BCl₃, SbCl₅, BBr₃ e S0₃), ácidos protônicos, ácidos orgânicos, ou aminoácidos (por exemplo, HF, HCl, HNO₃, H₂SO₄, HClO₄, FSO₃H e CISO₃H), compostos de metal de transição (por exemplo, FeCl₃, FeOCl, Fe(ClO₄)₃, Fe(4-CH₃C₆H₄SO₃)₃, TiCl₄, ZrCl₄, HfCl₄, NbF₅, NbCl₅, TaCl₅, MoF₅, MoCl₅, WF₅, WCl₆, UF₆ e LnCl₃ (em que Ln é um lantanóide), ânions (por exemplo, Cl⁻, Br⁻, I⁻, I₃⁻, HSO₄⁻, SO₂⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻, BF₄⁻, PF₆⁻, AsF₆⁻, SbF₆⁻, FeCl₄⁻, Fe(CN)₆³⁻), ânions de vários ácidos sulfônicos, tal como aril-SO₃⁻). Quando orifícios forem utilizados como veículos, exemplos de dopantes são cátions (por exemplo, H⁺, Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ e Cs⁺), metais de álcali (por exemplo, Li, Na, K, Rb, e Cs), metais alcalinoterrosos (por exemplo, Ca, Sr, e Ba), O₂, XeOF₄, (NO₂⁺)(SbF₆⁻), (NO₂⁺)(SbCl₆⁻), (NO₂⁺)(BF₄⁻), AgClO₄, H₂IrCl₆, La(NO₃)₃·6 H₂O, FSO₂OOSO₂F, Eu, acetilcolina, R⁴N⁺, (R é um grupo alquila), R⁴P⁺ (R é um grupo alquila), R⁶As⁺ (R é um grupo alquila), e R³S⁺ (R é um grupo alquila).

A forma de condução dos compostos e materiais da presente invenção pode ser utilizada como um "metal orgânico" em aplicações, por exemplo, porém não limitada a, camadas de injeção de carga e camadas de *planarising* de ITO em aplicações de diodo de emissão de luz orgânica, películas para exibições de painel planas e telas sensíveis ao toque, películas antiestáticas, *tracts*, padrões ou substratos condutores impressos em apli-

cações eletrônicas tais como placas de circuito impresso e condensadores.

Halogênio é flúor, cloro, bromo e iodo.

- C_1-C_{25} alquila é tipicamente linear ou ramificada, onde possível. Exemplos são metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, 5 terc-butila, n-pentila, 2-pentila, 3-pentila, 2,2-dimetilpropila, 1,1,3,3-tetrametilpentila, n-hexila, 1-metilexila, 1,1,3,3,5,5-hexametilexila, n-heptila, isoheptila, 1,1,3,3-tetrametilbutila, 1-metileptila, 3-metileptila, n-octila, 1,1,3,3-tetrametilbutila e 2-etilexila, n-nonila, decila, undecila, dodecila, tridecila, tetradecila, pentadecila, hexadecila, heptadecila, octadecila, eicosila, heneicosila, docosila, tetracosila ou pentacosila. C_1-C_8 alquila é tipicamente metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, terc-butila, n-pentila, 2-pentila, 3-pentila, 2,2-dimetil-propila, n-hexila, n-heptila, n-octila, 1,1,3,3-tetrametilbutila e 2-etilexila. C_1-C_4 alquila é tipicamente metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, terc-butila.
- 15 Grupos C_1-C_{25} alcóxi são grupos alcóxi de cadeia linear ou ramificada, por exemplo metóxi, etóxi, n-propóxi, isopropóxi, n-butóxi, sec-butóxi, tert-butóxi, amilóxi, isoamilóxi ou terc-amilóxi, heptilóxi, octilóxi, isoocitóxi, nonilóxi, decilóxi, undecilóxi, dodecilóxi, tetradecilóxi, pentadecilóxi, hexadecilóxi, heptadecilóxi e octadecilóxi. Exemplos de C_1-C_8 alcóxi são metóxi, etóxi, 20 n-propóxi, isopropóxi, n-butóxi, sec-butóxi, isobutóxi, terc-butóxi, n-pentóxi, 2-pentóxi, 3-pentóxi, 2,2-dimetilpropóxi, n-hexóxi, n-heptóxi, n-octóxi, 1,1,3,3-tetrametilbutóxi e 2-etilexóxi, preferivelmente C_1-C_4 alcóxi tal como tipicamente metóxi, etóxi, n-propóxi, isopropóxi, n-butóxi, sec-butóxi, isobutóxi, terc-butóxi. O termo "grupo alquiltio" significa os mesmos grupos como os grupos 25 alcóxi, exceto que o átomo de oxigênio da ligação de éter seja substituída por um átomo de enxofre.

Grupos C_2-C_{25} alquenila são grupos alquenila de cadeia linear ou ramificada, tal como por exemplo vinila, alila, metallila, isopropenila, 2-butenila, 3-butenila, isobutenila, n-penta-2,4-dienila, 3-metil-but-2-enila, n-oct-2-enila, n-dodec-2-enila, isododecenila, n-dodec-2-enila ou n-octadec-4-enila.

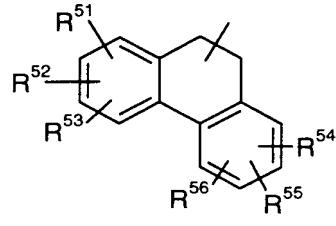
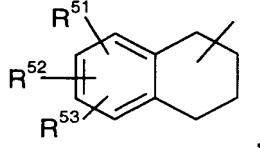
C_{2-24} alquinila é cadeia linear ou ramificada e preferivelmente C_{2-8} alquinila que pode ser não substituída ou substituída, tal como, por exemplo,

etinila, 1-propin-3-ila, 1-butin-4-ila, 1-pentin-5-ila, 2-metil-3-butin-2-ila, 1,4-pentadiin-3-ila, 1,3-pentadiin-5-ila, 1-hexin-6-ila, cis-3-metil-2-penten-4-in-1-ila, trans-3-metil-2-penten-4-in-1-ila, 1,3-hexadiin-5-ila, 1-octin-8-ila, 1-nonin-9-ila, 1-decin-10-ila, ou 1-tetracosin-24-ila.

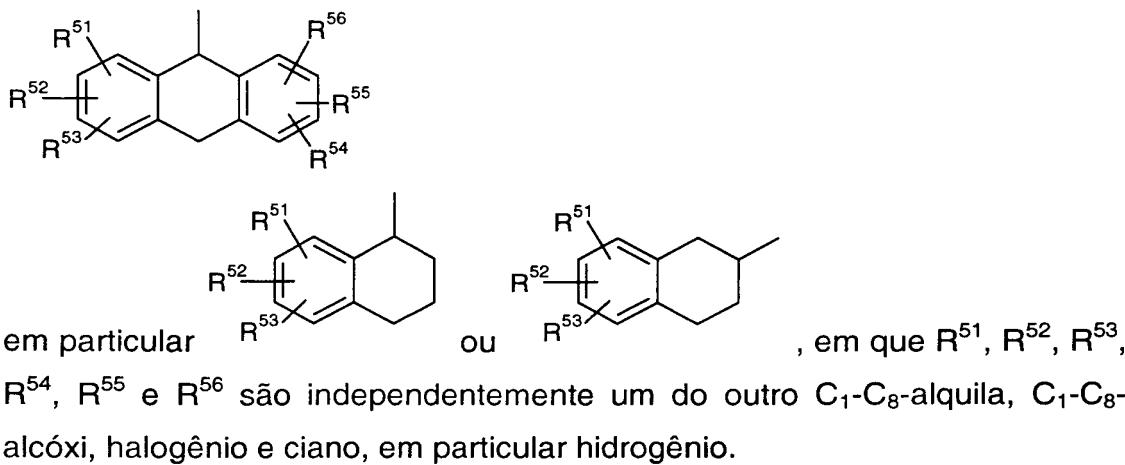
5 Os termos "haloalquila, haloalquenila e haloalquinila" significam grupos produzidos parcialmente ou completamente substituindo-se grupos alquila mencionados acima, grupo alquenila e grupo alquinila com halogênio, tal como trifluorometila etc. O "grupo aldeído", grupo cetona, grupo éster, grupo carbamoíla e grupo amino incluem aqueles substituídos por um grupo
10 alquila, um grupo cicloalquila, um grupo arila, um grupo aralquila ou um grupo heterocíclico, em que o grupo alquila, o grupo cicloalquila, o grupo arila, o grupo aralquila e o grupo heterocíclico podem ser não substituídos ou substituídos. O termo "grupo silila" significa um grupo da fórmula $-\text{SiR}^{62}\text{R}^{63}\text{R}^{64}$, em que R^{62} , R^{63} e R^{64} são independentemente um do outro um grupo $\text{C}_1\text{-C}_8$ alquila, em particular um grupo $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquila, um grupo $\text{C}_6\text{-C}_{24}$ arila ou um grupo
15 $\text{C}_7\text{-C}_{12}$ aralquila, tal como um grupo trimetilsilila.

O termo "grupo cicloalquila" é tipicamente $\text{C}_5\text{-C}_{12}$ cicloalquila, tal como ciclopentila, cicloexila, cicloheptila, ciclooctila, ciclononila, ciclodecila, cicloundecila, ciclododecila, preferivelmente ciclopentila, cicloexila, cicloheptila, ou ciclooctila que podem ser não substituídos ou substituídos. O termo "grupo cicloalquenila" significa um grupo hidrocarboneto alicíclico insaturado contendo uma ou mais ligações duplas, tal como ciclopentenila, ciclopentadienila, cicloexenila e similares que pode ser não substituído ou substituído. O grupo cicloalquila, em particular um grupo cicloexila, pode ser condensado
20 uma ou duas vezes por fenila que pode ser substituído uma a três vezes com $\text{C}_1\text{-C}_4$ -alquila, halogênio e ciano. Exemplos de tais grupos cicloexila
25

condensados são:



ou



5 O termo "grupo arila" é tipicamente C₆-C₂₄arila, tal como fenila, indenila, azulenila, naftila, bifenila, como-indacenila, s-indacenila, acenaftilenila, fluorenila, fenantrina, fluorantenila, triflenenila, crisenila, naftaceno, picenila, perilenila, pentafenila, hexacenila, pirenila, ou antracenila, preferivelmente fenila, 1-naftila, 2-naftila, 4-bifenila, 9-fenantrina, 2 ou 9-fluorenila, 3 ou 10 4-bifenila que podem ser não substituídos ou substituídos. Exemplos de C₆-C₁₂ arila são fenila, 1-naftila, 2-naftila, 3 ou 4-bifenila, 2 ou 9-fluorenila ou 9-fenantrina que podem ser não substituídos ou substituídos.

15 O termo "grupo aralquila" é tipicamente C₇-C₂₄aralquila, tal como benzila, 2-benzil-2-propila, β -fenil-etila, α,α -dimetilbenzila, ω -fenil-butila, ω,ω -dimetil- ω -fenil-butila, ω -fenil-dodecila, ω -fenil-octadecila, ω -fenil-eicosila ou ω -fenil-docosila, preferivelmente C₇-C₁₈aralquila tal como benzila, 2-benzil-2-propila, β -fenil-etila, α,α -dimetilbenzila, ω -fenil-butila, ω,ω -dimetil- ω -fenil-butila, ω -fenil-dodecila ou ω -fenil-octadecila, e particularmente preferido C₇-C₁₂ aralquila tal como benzila, 2-benzil-2-propila, β -fenil-etila, α,α -dimetilbenzila, 20 ω -fenil-butila, ou ω,ω -dimetil- ω -fenil-butila em que o grupo hidrocarboneto alifático e grupo hidrocarboneto aromático podem ser não substituídos ou substituídos.

25 O termo "grupo aril éter" é tipicamente um grupo C₆-C₂₄arilóxi, isto é O-C₆-C₂₄arila, tal como, por exemplo, fenóxi ou 4-metoxifenila. O termo "grupo aril tioéter" é tipicamente um grupo C₆-C₂₄ariltio, isto é S-C₆-C₂₄arila, tal como, por exemplo, feniltio ou 4-metoxifeniltio. O termo "grupo carbamoila" é tipicamente um radical de C₁-C₁₈carbamoaila, preferivelmente radical de C₁-C₈

carbamoíla que pode ser não substituído ou substituído, tal como, por exemplo, carbamoíla, metilcarbamoíla, etilcarbamoíla, n-butilcarbamoíla, terc-butilcarbamoíla, dimetilcarbamolóxi, morfolinocarbamoíla ou pirrolidinocarbamoíla.

5 Os termos "arila" e "alquila" em grupos alquilamino, grupos dialquilamino, grupos alquilarilamino, grupos arilamino e grupos diarila são tipicamente C₁-C₂₅alquila e C₆-C₂₄arila, respectivamente.

10 Alquilarila se refere a radicais de arila substituídos por alquila, especialmente C₇-C₁₂alquilarila. Exemplos são tolila, tal como 3-metil-, ou 4-metilfenila, ou xilila, tal como 3,4-dimetilfenila, ou 3,5-dimetilfenila.

15 Heteroarila é tipicamente C₂-C₂₆heteroarila, isto é um anel com cinco a sete átomos de anel ou um sistema de anel condensado, em que nitrogênio, oxigênio ou enxofre são os possíveis heteroátomos, e é tipicamente um grupo heterocíclico insaturado com cinco a 30 átomos tendo pelo menos seis π -elétrons conjugados tal como tienila, benzo[b]tienila, dibenzo[b,d]tienila, tiantrenila, furila, furfurala, 2H-piranila, benzofuranila, isobenzofuranila, dibenzofuranila, fenoxitienila, pirrolila, imidazolila, pirazolila, piridila, bipiridila, triazinila, pirimidinila, pirazinila, piridazinila, indolizinila, isoindolila, indolila, indazolila, purinila, quinolizinila, quinolila, isoquinolila, ftalazinila, naf-20 tiridinila, quinoxalinila, quinazolinila, cinolinila, pteridinila, carbazolila, carbolinila, benzotriazolila, benzoxazolila, fenantridinila, acridinila, pirimidinila, fenantrolinila, fenazinila, isotiazolila, fenotiazinila, isoxazolila, furazanila ou fenoxazinila que podem ser não substituídos ou substituídos.

25 Possíveis substituintes dos grupos mencionados acima são C₁-C₈alquila, um grupo hidroxila, um grupo mercapto, C₁-C₈alcóxi, C₁-C₈alquiltio, halogênio, halo-C₁-C₈alquila, um grupo ciano, um grupo aldeído, um grupo cetona, um grupo carboxila, um grupo éster, um grupo carbamoíla, um grupo amino, um grupo nitro ou um grupo silila.

30 Como descrito acima, os grupos anteriormente mencionados podem ser substituídos por E e/ou, se desejado, interrompidos por D. Interrupções são claras que possíveis apenas no caso de grupos contendo pelo menos 2 átomos de carbono conectados entre si por ligações simples; C₆-C₁₈

arila não é interrompida; arilalquila interrompida ou alquilarila contém a unidade D na porção de alquila. C₁-C₁₈alquila substituída por um ou mais E e/ou interrompida por uma ou mais unidades D é, por exemplo, (CH₂CH₂O)₁₋₉-R^x

5 onde R^x é H ou C_1-C_{10} alquila ou C_2-C_{10} alcanoíla (por exemplo $CO-CH(C_2H_5)C_4H_9$), $CH_2-CH(OR^y)-CH_2-O-R^y$, onde R^y é C_1-C_{18} alquila, C_5-C_{12} cicloalquila, fenila, C_7-C_{15} fenilalquila, e R^y abrange as mesmas definições como R^x ou é H;

C_1-C_8 alquieno-COO-R^z, por exemplo CH₂COOR^z, CH(CH₃)COOR^z,

10 $\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{COOR}^z$, onde R^z é H, $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ alquila, $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{1-9}\text{-R}^x$, e R^x abrange as definições indicadas acima;

$$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-O-CO-CH=CH}_2; \text{CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-O-CO-C(CH}_3\text{)=CH}_2$$

Os polímeros da invenção podem ser utilizados como a camada semicondutora em dispositivos semicondutores. Desta maneira, a presente invenção também refere-se aos dispositivos semicondutores, compreendendo um polímero da fórmula I. O dispositivo semicondutor é especialmente um diodo, um transistor de campo-efeito orgânico e/ou uma célula solar, ou um dispositivo que contém um diodo e/ou um transistor de campo-efeito orgânico, e/ou uma célula solar. Há numerosos tipos de dispositivos semicondutores. Comum a todos é presença de um ou mais materiais semicondutores. Dispositivos semicondutores foram descritos, por exemplo, por S. M. Sze in Physics of Semiconductor Devices, 2^a edição, John Wiley e Sons, New York (1981). Tais dispositivos incluem retificadores, transistores (dos quais há muitos tipos, incluindo p-n-p, n-p-n, e transistores de película fina), dispositivos semicondutores de emissão de luz (por exemplo, diodos de emissão de luz orgânica em aplicações de exibição ou *backlight* em, por exemplo, exibições em cristal líquido), fotocondutores, limitadores de corrente, células solares, termistores, junções de p-n, diodos de efeito de campo, diodos de Schottky, e assim por diante. Em cada dispositivo semicondutor, o material semicondutor é combinado com um ou mais metais e/ou isoladores para formar o dispositivo. Dispositivos semicondutores podem ser preparados ou fabricados por métodos conhecidos tal como, por exemplo, aqueles descritos

por Peter Van Zant in Microchip Fabrication, Quarta Edição, McGraw-Hill, New York (2000). Em particular, componentes eletrônicos orgânicos como descrito por D.R. Gamota e outros em D.R. Gamota e outro em Printed Organic and Molecular Electronics, Kluver Academic Publ., Boston, 2004.

5 Um tipo particularmente útil de dispositivo de transistor, o transistor de película fina (TFT), geralmente inclui um eletrodo de entrada, um dielétrico de entrada no eletrodo de entrada, um eletrodo de fonte e um eletrodo de drenagem adjacente ao dielétrico de entrada, e uma camada semicondutora adjacente ao dielétrico de entrada e adjacente aos eletrodos de 10 drenagem e fonte (veja, por exemplo, S. M. Sze, Physics of Semiconductor Devices, 2.sup.nd edição, John Wiley e Sons, página 492, New York (1981)). Estes componentes podem ser reunidos em uma variedade de configurações. Mais especificamente, um transistor de película fina orgânico (OTFT) tem uma camada semicondutora orgânica.

15 Tipicamente, um substrato suporta o OTFT durante a fabricação, teste, e/ou uso. Opcionalmente, o substrato pode fornecer uma função elétrica para o OTFT. Materiais de substrato úteis incluem materiais orgânicos e inorgânicos. Por exemplo, o substrato pode compreender materiais de silício inclusivo de várias formas apropriadas de silício, vidros inorgânicos, chapas 20 cerâmicas, materiais poliméricos (por exemplo, acrílico, poliéster, epóxis, poliamidas, policarbonatos, poliimidas, policetonas, poli(óxi-1,4-fenilenoóxi-1,4-fenilenocarbonil-1,4-fenileno) (às vezes chamado como poli(éter éter cетона) ou PEEK), polinorbornenos, polifenilenoóxidos, naftalenodicarboxilato de poli(etileno) (PEN), tereftalato de poli(etileno) (PET), sulfeto de poli(fenileno) (PPS)), materiais poliméricos cheios (por exemplo, plásticos reforçados com fibra (FRP)), e chapas metálicas revestidas.

O eletrodo de entrada pode ser qualquer material condutor útil. Por exemplo, o eletrodo de entrada pode compreender silício dopado, ou um metal, tal como alumínio, cromo, ouro, prata, níquel, paládio, platina, tântalo, 30 e titânio. Óxidos condutores, tal como óxido de estanho de índio, ou tintas/pastas condutoras compreendidas de negro de fumo/grafite ou dispersões de prata coloidais, opcionalmente contendo aglutinantes de polímero

podem da mesma forma ser utilizados. Polímeros condutores podem da mesma forma ser utilizados, por exemplo polianilina ou poli(3,4-etenodioxitofeno)/ sulfonato de poli(estireno) (PEDOT:PSS). Além disso, ligas, combinações, e multicamadas destes materiais podem ser úteis. Em alguns

- 5 OTFTs, o mesmo material pode fornecer a função de eletrodo de entrada e da mesma forma fornecer a função de suporte do substrato. Por exemplo, silício dopado pode funcionar como o eletrodo de entrada e suportar o OTFT.

O dielétrico de entrada é geralmente fornecido no eletrodo de 10 entrada. Este dielétrico de entrada eletricamente isola o eletrodo de entrada do equilíbrio do dispositivo de OTFT. Materiais úteis para o dielétrico de entrada podem compreender, por exemplo, um material eletricamente isolante inorgânico.

O dielétrico de entrada (isolador) pode ser um material, tal como, um óxido, nitreto, ou este podem ser um material selecionado da família 15 de isoladores ferroelétricos (por exemplo, materiais orgânicos tais como fluoreto de poli(vinilideno) /trifluoroetileno ou adipamida de poli(m-xileno)), ou este pode ser um isolador polimérico orgânico (por exemplo, poli(metacrilato)s, poli(acrilato)s, poliimidas, benzociclobutenos (BCBs), parilenos, 20 álcool polivinílico, polivinilfenol (PVP), poliestirenoes, poliéster, policarbonatos) como, por exemplo, descrito em J. Veres e outros Chem. Mat. 2004, 16, 4543 ou A. Facchetti e outro Adv. Mat. 2005, 17, 1705. Exemplos específicos 25 de materiais úteis para o dielétrico de entrada incluem estronciatos, tantalatos, titanatos, zirconatos, óxidos de alumínio, óxidos de silício, óxidos de tântalo, óxidos de titânio, nitretos de silício, titanato de bário, titanato de estrônio de bário, titanato de zirconato de bário, seleneto de zinco, e sulfeto de zinco, incluindo porém não limitado a $PbZr_xTi_{1-x}O_3$ (PZT), $Bi_4Ti_3O_{12}$, $BaMgF_4$, $Ba(Zr_{1-x}Ti_x)O_3$ (BZT). Além disso, ligas, materiais híbridos (por exemplo, polissiloxanos ou polímeros preenchidos com nanopartícula) combinações e 30 multicamadas destes materiais podem ser utilizados para o dielétrico de entrada. A espessura da camada de dielétrico é, por exemplo, de cerca de 10 a 1000 nm, com uma espessura mais específica sendo de cerca de 100 a 500

nm, fornecendo uma capacidade na faixa de 0,1 - 100 nanofarads (nF).

O eletrodo de fonte e eletrodo de drenagem são separados do eletrodo de entrada pelo dielétrico de entrada, enquanto a camada semicondutora orgânica pode estar acima ou abaixo do eletrodo de fonte e eletrodo de dreno. Os eletrodos de drenagem e fonte podem ser qualquer material condutor útil favoravelmente fornecendo um contato ôhmico de baixa resistência à camada semicondutora. Materiais úteis incluem a maioria desses materiais descritos acima para o eletrodo de entrada, por exemplo, alumínio, bário, cálcio, cromo, ouro, prata, níquel, paládio, platina, titânio, polianilina, PEDOT:PSS, outros polímeros condutores, liga destes, combinações destes, e multcamadas destes. Alguns destes materiais são apropriados para uso com materiais semicondutores de tipo n e outros são apropriados para uso com materiais semicondutores de tipo p, como é conhecido na técnica.

Os eletrodos de película fina (isto é, o eletrodo de entrada, o eletrodo de fonte, e o eletrodo de drenagem) podem ser fornecidos por quaisquer meios úteis tal como deposição de vapor físico (por exemplo, borrafação ou evaporação térmica) ou métodos de impressão (jato de tinta). A padronização destes eletrodos pode ser realizada por métodos conhecidos tal como mascaramento de sombra, fotolitografia aditiva, fotolitografia subtrativa, impressão, impressão de microcontacto, e revestimento padrão.

A presente invenção fornece um dispositivo de transistor de película fina compreendendo uma pluralidade de eletrodos de entrada eletricamente condutores sobre um substrato;

uma camada de isolador de entrada disposta sobre os eletrodos de entrada eletricamente condutores;

uma pluralidade de conjuntos de fonte eletricamente condutora e eletrodos de drenagem dispostos sobre a referida camada isoladora tal que cada um dos referidos conjuntos está em alinhamento com cada dentre os referidos eletrodos de entrada;

uma camada semicondutora orgânica disposta no canal entre os eletrodos de drenagem e fonte sobre a referida camada isoladora que sobrepõe substancialmente os referidos eletrodos de entrada; em que a referi-

da camada semicondutora orgânica compreende um polímero da fórmula I, ou uma mistura que contém um polímero de fórmula I.

A presente invenção também fornece um processo para preparar um dispositivo de transistor de película fina que compreende as etapas

5 de:

depositar uma pluralidade de eletrodos de entrada eletricamente condutores sobre um substrato;

depositar uma camada isoladora de entrada sobre os referidos eletrodos de entrada eletricamente condutores;

10 depositar uma pluralidade de conjuntos de fonte eletricamente condutora e eletrodos de drenagem sobre as referidas camadas tal que cada um dentre os referidos conjuntos está em alinhamento com cada dentre os eletrodos de entrada;

depositar uma camada de um polímero da fórmula I sobre a referida camada isoladora tal que a referida camada do composto da fórmula I, ou uma mistura que contém um polímero da fórmula I, substancialmente sobrepõe os referidos eletrodos de entrada; desse modo produzindo o dispositivo de transistor de película fina.

Uma mistura que contém um polímero da fórmula I resulta em uma camada semi-condutora que compreende um polímero da fórmula I (tipicamente 5% a 99,9999% em peso, especialmente 20 a 85% em peso) e pelo menos outro material. O outro material pode ser, porém não está restrinido a uma fração do mesmo polímero da fórmula I com peso molecular diferente, outro polímero da fórmula I, um polímero semi-condutor, moléculas pequenas orgânicas, nanotubos de carbono, um derivado de fulereno, partículas inorgânicas (pontos de quantum, varas de quantum, tripés de quantum, TiO_2 , ZnO etc.), partículas condutoras (Au, Ag etc.), materiais isoladores como aqueles descritos para o dielétrico de entrada (PET, PS etc.).

Para as células solares de heterojunção, a camada ativa compreende preferivelmente uma mistura de um polímero de fórmula I e um fulereno, tal como [60]PCBM (= éster metílico de ácido 6,6-fenil-C₆₁-butírico), ou [70]PCBM, em uma relação em peso de 1:1 a 1:3.

Qualquer substrato adequado pode ser utilizado para preparar as películas finas dos polímeros da presente invenção. Preferivelmente, o substrato utilizado para preparar as películas finas anteriores é um metal, silício, plástico, papel, papel revestido, tecido, vidro ou vidro revestido.

5 Alternativamente, um TFT é fabricado por, por exemplo, por deposição de solução de um polímero sobre um substrato de silício altamente dopado revestido com uma camada de óxido termicamente crescida seguido por deposição à vácuo e padronização de eletrodos de drenagem e fonte.

10 Em ainda outro método, um TFT é fabricado por deposição de eletrodos de drenagem e fonte sobre um substrato de silício altamente dopado revestido com um óxido termicamente crescido e em seguida deposição de solução do polímero para formar uma película fina.

15 O eletrodo de entrada pode ser da mesma forma um eletrodo de entrada de metal padronizado sobre um substrato ou um material condutor tal como, um polímero condutor que é revestido em seguida com um isolador aplicado por revestimento de solução ou por deposição à vácuo nos eletrodos de entrada padronizados.

Qualquer solvente adequado pode ser utilizada para dissolver, e/ou distribuir os polímeros da aplicação presente, contanto que seja inerte e 20 possa ser removido em parte, ou completamente do substrato por meios de secagem convencionais (por exemplo aplicação de calor, pressão reduzida, fluxo de ar etc.). Solventes orgânicos adequados para processar os semicondutores da invenção incluem, porém não são limitados a, hidrocarboneto alifáticos ou aromáticos, halogenados tal como hidrocarboneto fluorado ou 25 clorado, ésteres, amidas de éteres, tais como clorofórmio, tetracloroetano, tetraidrofurano, tolueno, tetralina, anisol, xileno, acetato de etila, metil etil cetona, dimetil formamida, diclorobenzeno, triclorobenzeno, acetato de monometil éter de propileno glicol (PGMEA) e misturas destes. A solução e/ou dispersão é, em seguida, aplicada por um método, tais como, revestimento 30 por centrifugação, revestimento por imersão, impressão em tela, impressão de microcontato, revestimento por lâmina de doutor ou outras técnicas de aplicação de solução conhecidas na técnica no substrato para obter pelícu-

las finas do material semicondutor.

O termo "dispersão" abrange qualquer composição que compreende o material semicondutor da presente invenção que não é dissolvido completamente em um solvente. A dispersão pode ser feita selecionando-se

- 5 uma composição que inclui pelo menos um polímero da fórmula I, ou uma mistura que contém um polímero da fórmula I, e um solvente, em que o polímero exibe solubilidade mais baixa no solvente em temperatura ambiente, porém, exibe maior solubilidade no solvente em uma temperatura elevada, em que os géis da composição quando a temperatura elevada é diminuída
10 em uma primeira temperatura mais baixa sem agitação;

- dissolvendo na temperatura elevada pelo menos uma porção do polímero no solvente; diminuindo a temperatura da composição da temperatura elevada à primeira temperatura mais baixa; agitando a composição para interromper qualquer gelificação, em que a agitação começa a qualquer
15 hora antes de, simultâneo com, ou subsequente à diminuição da temperatura elevada da composição à primeira temperatura mais baixa; depositando uma camada da composição em que a composição está em uma segunda temperatura inferior mais baixa do que a temperatura elevada; e secando pelo menos parcialmente a camada.

20 A dispersão pode da mesma forma ser constituída de (a) Uma fase contínua que compreende um solvente, uma resina de aglutinante, e opcionalmente um agente de dispersão, e (b) Uma fase dispersa que compreende um polímero da fórmula I, ou uma mistura que contém um polímero da fórmula I da presente invenção. O grau de solubilidade do polímero da
25 fórmula I no solvente pode variar, por exemplo, de 0% a cerca de 20% de solubilidade, particularmente de 0% a cerca de 5% de solubilidade.

Preferivelmente, a espessura da camada semicondutora orgânica está na faixa entre cerca de 5 a cerca de 1000 nm, especialmente a espessura está na faixa entre cerca de 10 a cerca de 100 nm.

30 Os polímeros da invenção podem ser utilizados sozinhos ou em combinação como a camada semicondutora orgânica do dispositivo semicondutor. A camada pode ser fornecida por quaisquer meios úteis, tal como,

por exemplo, deposição à vapor (para materiais com peso molecular relativamente baixo) e técnicas de impressão. Os compostos da invenção podem ser suficientemente solúveis em solventes orgânicos e podem ser padronizados e depositados por solução (por exemplo, revestimento por centrifugação, revestimento por imersão, impressão à jato de tinta, impressão em gravura, flexo impressão, impressão em ofsete, impressão em tela, impressão de microcontacto (onda), fundição por zona ou por gotejamento, ou outras técnicas conhecidas).

Os polímeros da invenção podem ser utilizados em circuitos integrados compreendendo uma pluralidade de OTFTs, bem como em vários artigos eletrônicos. Tais artigos incluem, por exemplo, rótulos de identificação de rádio-freqüência (RFID), placa-mãe para exibições flexíveis (para uso em, por exemplo, computadores pessoais, telefones celulares ou dispositivos portáteis), cartões inteligentes, dispositivos de memória, sensores (por exemplo, sensores de luz, imagem, bio, químico, mecânicos ou temperatura), especialmente fotodiodos, ou dispositivos de segurança e similares. Devido a sua ambi-polaridade, o material pode ser utilizado da mesma forma em Transistores de Emissão de Luz Orgânica (OLET).

A invenção fornece dispositivos fotovoltaicos orgânicos (PV) (células solares) compreendendo um polímero de acordo com a presente invenção.

O dispositivo PV compreendem nesta ordem:

- (a) um cátodo (eletrodo),
- (b) opcionalmente uma camada de transição, tal como um halogenueto de álcali, especialmente fluoreto de lítio,
- (c) Uma camada foto-ativa,
- (d) opcionalmente uma camada suavizadora,
- (e) um ânodo (eletrodo),
- (f) um substrato.

A camada fotoativa compreende os polímeros da presente invenção. Preferivelmente, a camada fotoativa é preparada de um polímero conjugado da presente invenção, como um doador de elétron e um material

aceptor, como um fulereno, particularmente um fulereno de PCBM funcionalizado, como um acceptor de elétron.

Os fulerenos úteis nesta invenção podem ter uma ampla faixa de tamanhos (número de átomos de carbono por molécula). O termo fulereno quando aqui utilizado inclui várias moléculas semelhantes à gaiola de carbono puro, incluindo Buckminsterfulereno (C_{60}) e os fulerenos "esféricos" relacionados bem como nanotubos de carbono. Fulerenos podem ser selecionados daqueles conhecidos na técnica que varia de, por exemplo, C_{20} - C_{1000} . Preferivelmente, o fulereno é selecionado da faixa de C_{60} a C_{96} . Preferivelmente, o fulereno é C_{60} ou C_{70} , tal como [60]PCBM, ou [70]PCBM. É da mesma forma permissível utilizar fulerenos quimicamente modificados, contanto que o fulereno modificado mantenha as características de mobilidade de elétron e o tipo acceptor. O material acceptor pode ser da mesma forma um material selecionado a partir do grupo que consiste em outro polímero da fórmula I ou qualquer polímero semi-condutor contanto que os polímeros mantenham as características de mobilidade de elétron e o tipo acceptor, moléculas pequenas orgânicas, nanotubos de carbono, partículas inorgânicas (pontos de quantum, varas de quantum, tripés de quantum, TiO_2 , ZnO etc.).

Os eletrodos são preferivelmente compostos de metal ou "substitutos de metal". Aqui o termo "metal" é utilizado para abranger ambos os materiais compostos de um metal de forma elementar puro, por exemplo, Mg, e da mesma forma ligas de metal que são materiais compostos de dois ou mais metais de forma elementar puro, por exemplo, Mg e Ag juntos, denotados Mg:Ag. Aqui, o termo "substituto de metal" refere-se a um material que não é um metal dentro da definição normal, porém que tem as propriedades que são desejadas em certas aplicações apropriadas. Substitutos de metal geralmente utilizados para eletrodos e camadas de transferência de carga incluiriam semicondutores de abertura de ampla faixa dopados, por exemplo, óxidos condutores transparentes tal como óxido de estanho de índio (ITO), óxido de estanho de índio de gálio (GITO), e óxido de estanho de índio de zinco (ZITO). Outro substituto de metal adequado é a polianalina de polímero condutor transparente (PANI) e seus parentes químicos, ou PE-

DOT:PSS. Os substitutos de metal podem ser também selecionados de uma ampla faixa de materiais não metálicos, em que o termo "não metálico" é significado abranger uma ampla faixa de materiais contanto que o material seja livre de metal em sua forma quimicamente não combinada. Cátodos altamente transparentes, não metálicos, de baixa resistência ou cátodos de composto metálico/não metálico de baixa resistência, altamente eficientes são, por exemplo, descritos em US-B-6.420.031 e US-B-5.703.436.

O substrato pode ser, por exemplo, um plástico (substrato flexível), ou substrato de vidro.

Em outra modalidade preferida da invenção, uma camada suavizadora está situada entre o ânodo e a camada fotoativa. Um material preferido para esta camada suavizadora compreende uma película de 3,4-polietilenodioxitiofeno (PEDOT), ou 3,4-polietilenodioxitiofeno:sulfonato de poliestireno (PEDOT:PSS).

Em uma modalidade preferida da presente invenção, a célula fotovoltaica compreende, como descrito por exemplo, em US-B-6.933.436 um veículo de vidro transparente sobre o qual uma camada de eletrodo preparada de óxido de índio/estanho (ITO) é aplicado. Esta camada de eletrodo geralmente tem uma estrutura de superfície comparativamente áspera, de forma que esta é revestida com uma camada suavizadora preparada de um polímero, tipicamente PEDOT que é tornado eletricamente condutor através da dopagem. A camada fotoativa é preparada de dois componentes, tem uma espessura de camada de, por exemplo, 100 nm em alguns μm que depende do método de aplicação, e é aplicado sobre esta camada suavizada. A camada fotoativa é preparada de um polímero conjugado da presente invenção, como um doador de elétron e um fulereno, particularmente PCBM de fulereno funcionalizado, como um aceptor de elétron. Estes dois componentes são misturados com um solvente e aplicado como uma solução sobre a camada suavizadora, por exemplo, pelo método de revestimento por centrifugação, pelo método de fundição, pelo método de Langmuir-Blodgett ("LB"), pelo método de impressão a jato de tinta e pelo método de gotejamento. Um método de impressão ou de secagem com rodo podem da mes-

ma forma ser utilizados para revestir superfícies maiores com uma tal camada fotoativa. Em vez de tolueno, que é típico, um agente de dispersão tal como clorobenzeno é preferivelmente utilizado como um solvente. Entre estes métodos, o método de deposição à vácuo, o método de revestimento 5 por centrifugação, o método de impressão à jato de tinta e o método de fundição são preferido particularmente devido à facilidade de operação e custo.

No caso de formar a camada utilizando o método de revestimento por centrifugação, o método de fundição e método de impressão à jato de 10 tinta, o revestimento pode ser realizado utilizando uma solução e/ou dispersão preparada(s) dissolvendo, ou dispersando a composição em uma concentração de 0,01 a 90% em peso em um solvente orgânico apropriado tal como benzeno, tolueno, xileno, tetraidrofurano, metiltetraidrofurano, N,N-dimetilformamida, acetona, acetonitrilo, anisol, diclorometano, dimetilsulfóxido, clorobenzeno, 1,2-diclorobenzeno e misturas destes.

Antes de um contra-eletrodo ser aplicado, uma camada de transição fina, que deve ser eletricamente isolante, tendo uma espessura de camada de, por exemplo, 0,6 nm, é aplicada à camada fotoativa 4. Nesta modalidade exemplar, esta camada de transição é preparada de um halogenu 20 de álcali, isto é, um fluoreto de lítio que é depositado por vapor em um vácuo de $2 \cdot 10^{-6}$ torr em uma taxa de 0,2 nm/minuto.

Se ITO for utilizado como um eletrodo de coleção de orifício, alumínio, que é depositado por vapor sobre a camada de transição eletricamente isolante, é utilizado como um eletrodo de coleção de elétron. As propriedades de isolamento elétrico da camada de transição obviamente previnem 25 as influências que impedem o cruzamento do veículo de carga de ser eficaz, particularmente na região de transição da camada fotoativa à camada de transição.

Em uma outra modalidade na invenção, uma ou mais camadas 30 pode(m) ser tratada(s) com plasma antes de depositar a próxima camada. É particularmente vantajoso que a camada de PEDOT:PSS seja submetida a um tratamento de plasma moderado antes de deposição da próxima camada.

O dispositivo fotovoltaico (PV) pode da mesma forma consistir nas células solares de múltiplas juncções que são preparadas sobre o topo uma da outra para absorver mais do espectro solar. Tais estruturas são, por exemplo, descritas em App. Phys. Let. **90**, 143512 (2007), Adv. Funct. Mater.

5 **16**, 1897 - 1903 (2006) e WO2004/112161.

Uma assim chamada 'célula solar tandem' compreende nesta ordem:

- (a) um cátodo (eletrodo),
- (b) opcionalmente uma camada de transição, tal como um halogeneto de álcali, especialmente fluoreto de lítio,
- (c) Uma camada fotoativa,
- (d) opcionalmente uma camada suavizadora,
- (e) um eletrodo mediano (tal como Au, Al, ZnO, TiO₂ etc.)
- (f) opcionalmente um extra eletrodo para comparar o nível de energia,
- (g) opcionalmente uma camada de transição, tal como um halogeneto de álcali, especialmente fluoreto de lítio,
- (h) Uma camada fotoativa,
- (i) opcionalmente uma camada suavizadora,
- (j) um ânodo (eletrodo),
- (k) um substrato.

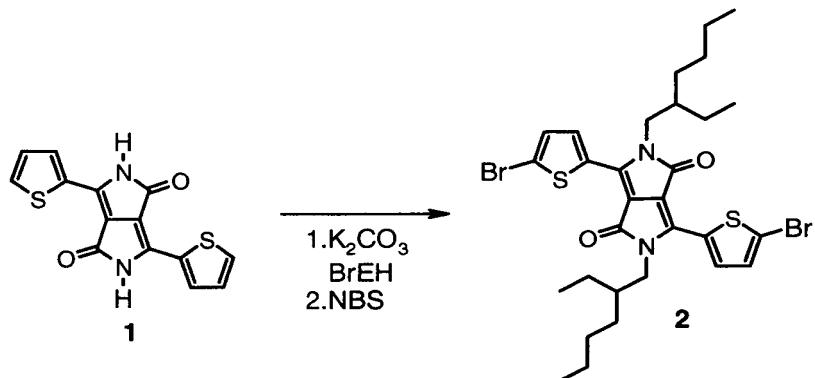
O dispositivo PV pode da mesma forma ser preparado sobre uma fibra como descrito, por exemplo, em US20070079867 e US 20060013549.

Devido as suas propriedades de auto-organização excelentes, 25 os compostos inventivos, materiais ou películas podem da mesma forma ser utilizados sozinhos ou junto com outros materiais em ou como camadas de alinhamento em dispositivos de OLED ou LCD, como descrito por exemplo no US2003/0021913.

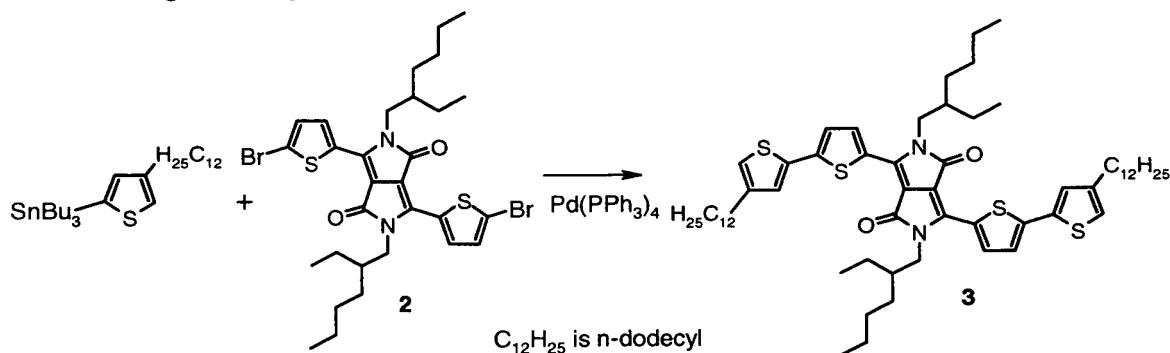
Os seguintes exemplos são apenas incluídos para propósitos 30 ilustrativos e não limitam o escopo das reivindicações. A menos que de outra maneira declarado, todas as partes e porcentagens são em peso. Peso molecular médio ponderado (M_p) e polidispersidade ($M_p/M_n = PD$) são determi-

nados por Cromatografia de Permeação de Gel (GPC) [Mecanismo: **GPC_{máx}** + **TDA 302** de Viscotek (Houston, TX, USA) produzindo as respostas formam o índice refrativo (RI), dispersão de luz de ângulo baixa (LALS), dispersão de luz de ângulo direito (RALS) e medidas de viscosidade diferencial (DP). Condições cromatográficas: Coluna: PL_{gel} mixed C (300 x 7,5 mm, partículas de 5 μ m) cobrindo a faixa de peso molecular de cerca de 1×10^3 a cerca de $2,5 \times 10^6$ Da de Polymer Laboratories (Church Stretton, UK); Fase móvel: tetraidrofurano contendo 5 g/l de trifluoroacetato de sódio; Fluxo de fase Móvel: 0,5 ou 0,7 ml/min; Concentração de soluto: cerca de 1-2 mg/ml; Volume de injeção: 100 μ l; Detecção: RI, LALS, RALS, DP. Procedimento de calibre de peso molecular: **Calibre relativo** é feito por uso de um conjunto de 10 padrões de calibre de poliestireno obtidos de Polymer Laboratories (Church Stretton, UK) atravessando a faixa de peso molecular de 1'930'000 Da - 5'050 Da, isto é, PS 1'930'000, PS 1'460'000, PS 1'075'000, PS 560'000, PS 330'000, PS 96'000, PS 52'000, PS 30'300, PS 10'100, PS 5'050 Da. **Calibre absoluto** é feito na base das respostas de LALS, RALS e DP. Como experimentado em um número grande de investigações, esta combinação fornece cálculo ideal de dados de peso molecular. Normalmente PS 96'000 é utilizado como o padrão de calibre de peso molecular, porém em geral todos os outros padrões PS que está na faixa de peso molecular a ser determinada podem ser escolhidos para este propósito.

Todas as estruturas de polímero produzidas nos exemplos abaixo são representações idealizadas dos produtos de polímero obtidos pelos procedimentos de polimerização descritos. Se mais de dois componentes são copolimerizados entre si, seqüências nos polímeros podem ser alternadas ou aleatórias dependendo das condições de polimerização.

ExemplosExemplo 1

- a) Uma solução de 4,5 g de DPP 1, 6,23 g de K_2CO_3 e 8,68 g de 5 1-bromo-2-etyl-hexila em 60 ml de N-metil-pirrolidona (NMP) é aquecida a 140°C durante 6h. A mistura é lavada com água e extraída com diclorometano. A fase orgânica é, em seguida, secada e filtrada em uma camada dupla de sílica gel e Hiflo® (CAS 91053-39-3; Fluka 56678) antes de ser concentrada. O resíduo é dissolvido em 100 ml de clorofórmio, arrefescido a 0°C e 10 2 equivalentes de N-bromossuccinimida são em seguida adicionados porção a porção durante um período de 1h. Depois que a reação foi concluída, a mistura é lavada com água. A fase orgânica é extraída, secada e concentrada. O composto é, em seguida, purificado em uma coluna de sílica gel para produzir 1,90 g de um pó violeta de DPP 2.

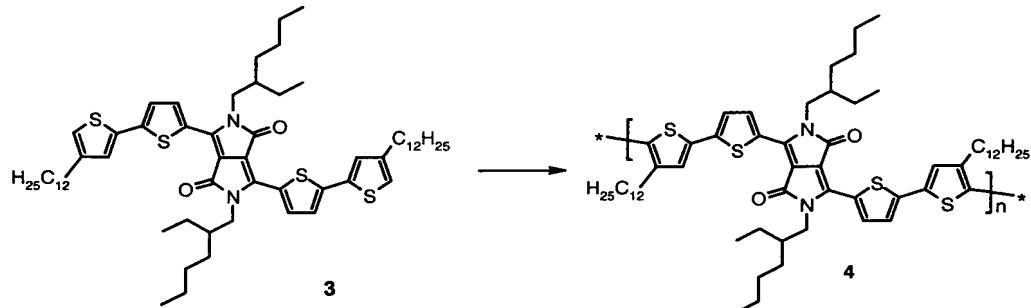


Legenda:

- n-dodecila

- b) Uma solução de 500 mg do DPP 2 dibromado, 990 mg do 20 derivado de estanho e 85 mg de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ em 30 ml de tolueno seco é re-

fluxada durante a noite sob condições inertes. Depois de arrefecer, a mistura é filtrada em uma camada dupla de sílica gel/Hiflo®, concentrada e precipitada com metanol. O precipitado é filtrado e enxaguado com metanol para produzir 530 mg de um sólido azul de DPP 3.



5

c) Uma solução de 2,55 g do monômero **3** correspondente em clorobenzeno é desgaseificada com argônio durante 15 min a 50°C. Em seguida, 1,6 g de FeCl_3 são adicionados em nitrometano e a mistura é agitada enquanto desgaseificando durante 4 horas a 50°C. A solução é, em seguida, vertida em metanol e o precipitado azul é, em seguida, filtrado e lavado com metanol. O sólido é, em seguida, purificado por extração de soxhlet, utilizando metanol e hexano para purificar e cloroformizar para extrair 2 g da fração de polímero (**4**).

$M_p = 13301$

15

Teor de Fe = 75 ppm

Propriedades Fotofísicas:

Espectros de UV de películas revestidas por centrifugação sobre substratos de vidro são preparados a partir de soluções de clorobenzeno quentes e anelados em temperaturas diferentes:

| Condições de Anelamento | absorção de UV/Vis |
|-------------------------|--------------------|
| Temperatura ambiente | 680 nm |
| 20 minutos a 100 °C | 720 nm, 800 nm, |
| 20 minutos a 150 °C | 720 nm, 800 nm, |

20

O crescimento da faixa em 800 nm mostra o aparecimento de comportamento de agregação forte enquanto anelando.

Exemplo de Aplicação 1a - Transistores de campo-efeito com Base em polímeros de DPP

a) Experimental:

Estruturas de transistor de película fina de entrada de base 5 (TFT) com entrada de *p*-Si foram utilizadas para todas as experiências. Uma camada de SiO_2 térmica de alta qualidade serviu como isolador de entrada de $C_i = 32,6 \text{ nF/cm}^2$ de capacidade por área unitária. Eletrodos de drenagem e fonte foram padronizados por fotolitografia diretamente no óxido de entrada (configuração de contato de base). Em cada substrato, 16 transistores 10 estão presentes com drenagem/fonte de Au eletrodos que definem os canais de comprimento diferente. Antes da deposição do semicondutor orgânico, a superfície de SiO_2 foi derivada com hexametildissilazano (HMDS) ou octadeciltriclorossilano (OTS). As películas são preparadas fundindo-se por centrifugação ou fundindo-se por gotejamento o polímero obtido no exemplo 1 em 15 solventes diferentes. O comportamento do transistor é medido em um verificador automatizado elaborado por CSEM, Transistor Prober TP-10.

b) Desempenho do transistor:

Os transistores de película fina mostraram comportamento de transistor tipo *p* claro. A partir A partir de um ajuste linear à raiz quadrada 20 das características de transferência saturadas, uma mobilidade de campo-efeito de $0,15 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pode ser determinada. Os transistores mostraram uma voltagem limiar de cerca de 0 V a 5 V. Os transistores mostraram boas relações de corrente de liga/desliga de 104 a 107.

O anelamento da amostra resulta em um aumento drástico dos 25 desempenhos (especialmente mobilidade), que pode estar correlacionado a uma agregação melhor do polímero no estado sólido.

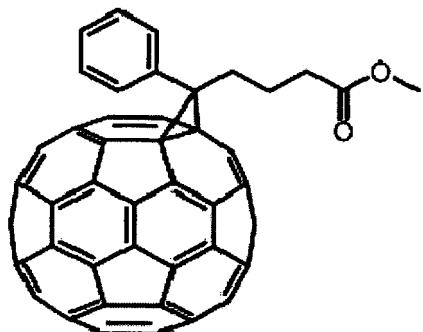
O teste de um conjunto de OFETs depois de 2 meses expostos em condições de ar mostra a estabilidade notável quando a mobilidade é quase constante. A relação de liga/desliga, que normalmente sofre a maioria, é apenas reduzida por um fator de 10.

Exemplo de Aplicação 1b

Célula solar de heterojunção em volume com base em polímero de DPP

a) Experimental:

A célula solar tem a seguinte estrutura: eletrodo de Al /camada LiF / camada orgânica, incluindo o polímero da invenção/[poli(3,4-etileno-dióxi-tiofeno) (PEDOT) / ácido poli(estirenossulfônico) (PSS)] / eletrodo de ITO / substrato de vidro. As células solares são preparadas revestindo-se por centrifugação uma camada de PEDOT-PSS em um ITO pré-padronizado sobre o substrato de vidro. Em seguida, uma mistura de 1:4 do polímero do exemplo 1 (0,5 % em peso) : [60]PCBM (um fulereno C_{60} substituído:

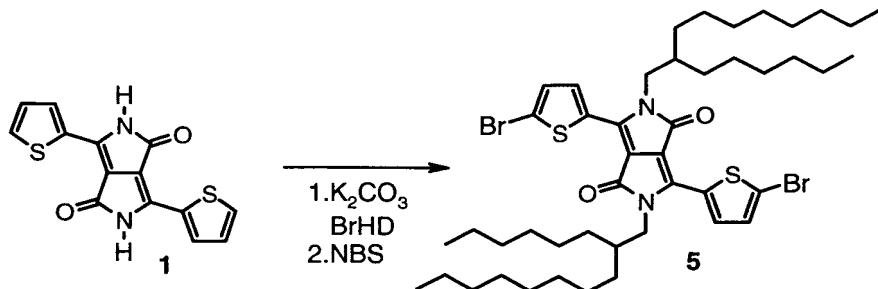


) é revestido por centrifugação (camada orgânica). LiF e Al são sublimados sob alto vácuo por um mascaramento de sombra.

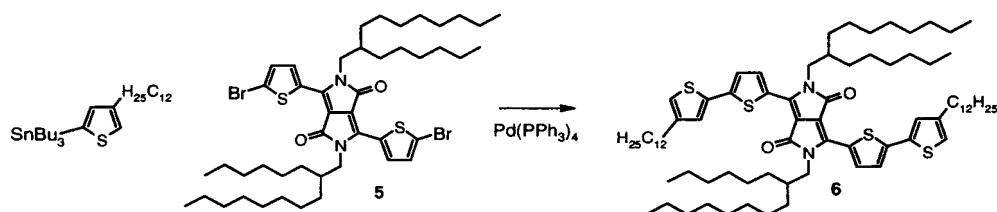
b) Desempenho de célula solar:

A célula solar é medida sob um simulador claro solar. Em seguida, com o gráfico de Eficiência de Quantum Externa (EQE), a corrente é calculada sob condições de AM1.5.

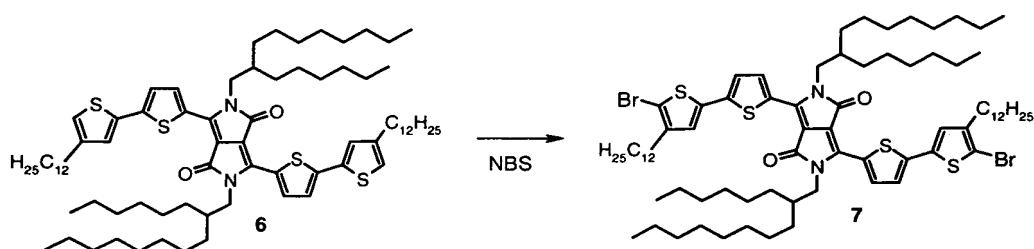
Isto leva ao valor de $J_{sc} = 4,1 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,539$ e $V_{oc} = 0,733 \text{ V}$ para uma eficiência global calculada de 1,62% medida antes do anelamento. Depois de 10 min a 100°C, a eficiência calculada cresce para 2%. Depois da otimização da morfologia da camada ativa variando-se o solvente de deposição, a relação de polímero/[60]PCBM etc., o desempenho do dispositivo pode ser empurrado até 3,06% ($J_{sc} = 9,5 \text{ mA/cm}^2$, $FF = 0,46$ e $V_{oc} = 0,7 \text{ V}$).

Exemplo 2

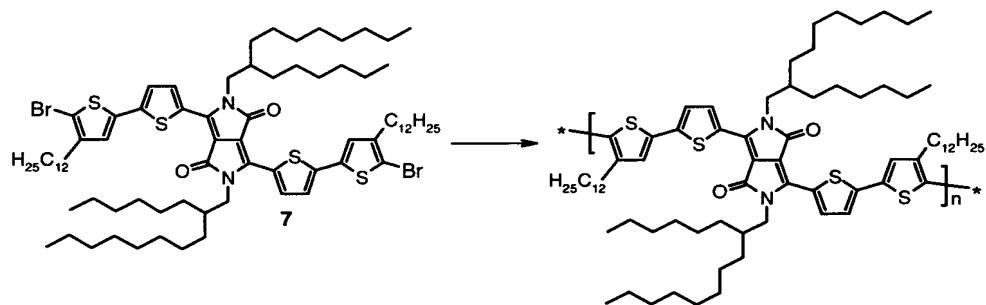
Uma solução de 25 g de DPP 1, 46,07 g de K_2CO_3 e 75 g de 5 1-bromo-2-hexil-decila entre 300 ml de N-metil-pirrolidona (NMP) é aquecida a 140°C durante 6h. A mistura é lavada com água e extraída com diclorometano. A fase orgânica é, em seguida, secada e filtrada em uma camada dupla de sílica gel e Hiflo® antes de ser concentrada. O resíduo é dissolvido em 100 ml de clorofórmio, arrefescido a 0°C e 2 equivalentes de N-bromossuccinimida são em seguida adicionados porção a porção durante um 10 período de 1h. Depois que a reação foi concluída, a mistura é lavada com água. A fase orgânica é extraída, secada e concentrada. O composto é, em seguida, purificado em uma coluna de sílica gel para produzir 19 g de um pó violeta de DPP 5.



15 b) Uma solução de 18,5 g do DPP 5 dibromado, 27,47 g do derivado de estanho e 2,36 g de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ em 250ml de tolueno seco é refluxada durante a noite sob condições inertes. Depois de arrefecer, a mistura é purificada em uma coluna de sílica gel ($\text{CHCl}_3/\text{hexano}$ 3/7) para produzir 20,2 g de um sólido azul de DPP 6.



c) Uma solução de 10 g do derivado de DPP **6** são dissolvidos em 300 ml de clorofórmio, arrefescida a 0°C e 2 equivalentes de N-bromossuccinimida são em seguida adicionados porção a porção durante um período de 1h. Depois que a reação é concluída, a mistura é lavada com 5 água. A fase orgânica é extraída, secada, concentrada e precipitada com metanol. O precipitado é filtrado e enxaguado com metanol para produzir 10 g de um sólido azul de DPP **7**.



Em um tubo de shlenk, uma solução de 240 mg de Ni(COD)₂ e 10 140 mg de bipiridina em 10 ml de tolueno é desgaseificada durante 15 min. 1 g do monômero dibromado correspondente **7** é adicionado a esta solução e em seguida a mistura é aquecida a 80°C e agitada vigorosamente durante a noite. A solução é vertida em 100 ml de uma mistura de 1/1/1 de metanol / HCl / acetona e agitada durante 1h. O precipitado é, em seguida, filtrado, é 15 dissolvido em CHCl₃ e é agitado vigorosamente a 60°C com uma solução aquosa de sal tetrassódico de ácido etilenodiaminetetraacético (EDTA) durante mais uma hora. A fase orgânica é lavada com água, concentrada e precipitada em metanol. O resíduo é purificado por extração de soxhlet utilizando metanol e hexano e o polímero é, em seguida, extraído com CHCl₃ 20 para produzir 250 mg de fibras roxas.

$M_p = 77465$

Teor de Ni = 65 ppm

Solubilidade > 10% em peso em tolueno

Propriedades Fotofísicas:

25 UV de película revestida por centrifugação em substrato de vidro é preparado a partir de uma solução de clorobenzene quente e anelado em temperaturas diferentes:

| Condições de Anelamento | absorção de UV/Vis |
|-------------------------|--------------------|
| Temperatura ambiente | 680 nm |
| 20 minutos a 100 °C | 720 nm, 800 nm, |

Crescimento na faixa em 800 nm mostra o aparecimento de comportamento de agregação forte enquanto anelando.

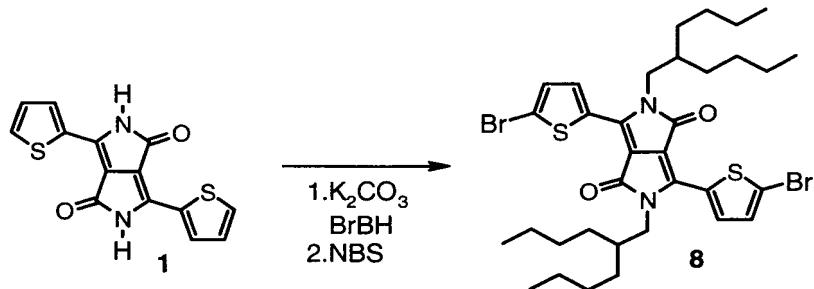
Exemplo de Aplicação 2a - Transistores de Campo-Efeito com Base em polímeros de DPP

5 a) Experimental:

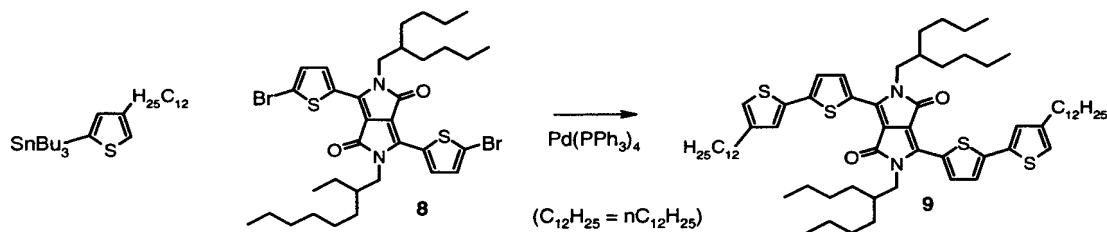
Exemplo de Aplicação 1a é repetido, a não ser que em vez do polímero obtido no exemplo 1, o polímero obtido no exemplo 2 seja utilizado.

b) Desempenho do transistor:

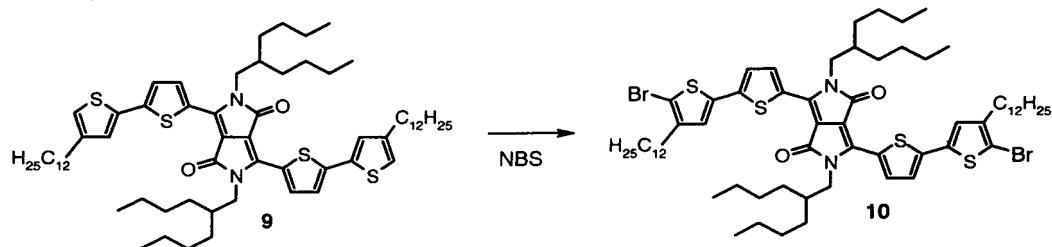
Os transistores de película fina mostraram comportamento de transistor tipo p claro. De um ajuste linear à raiz quadrada das características de transferência saturadas, uma mobilidade de campo-efeito até $0,013 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ pode ser determinada. Os transistores mostraram uma voltagem limiar de cerca de 0 V a 4 V. Os transistores mostraram boas relações de corrente de liga/desliga de 105 a 107. O teste de um conjunto de OFETs depois de 7 dias 10 expostos em condições de ar mostra estabilidade notável quando a mobilidade é quase constantemente ainda melhor, a relação de liga/desliga que normalmente sofre a mais é apenas reduzida por um fator de 5. Este composto mostra uma mobilidade de elétron até $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ na estrutura normal. Depois da otimização desta estrutura utilizando transistores de contato de 15 topo, a ambi-polaridade deste polímero é ainda mais pronunciada com mobilidades similares para orifícios e elétrons até $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. 20

Exemplo 3

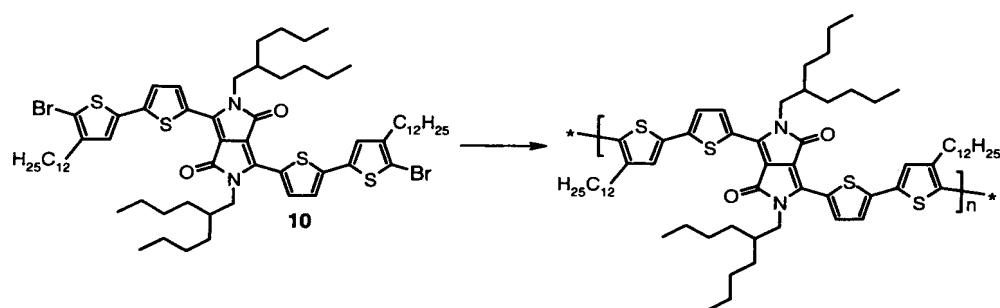
a) Uma solução de 25 g de DPP 1, 46,07 g de K_2CO_3 e 55 g de 1-bromo-2-butil-hexila em 300 ml de N-metil-pirrolidona (NMP) é aquecida a 140°C durante 6h. A mistura é lavada com água e extraída com diclorometano. A fase orgânica é, em seguida, secada e filtrada em uma camada dupla de sílica gel e Hiflo® antes de ser concentrada. O resíduo é dissolvido em 100 ml de clorofórmio, arrefescido a 0°C e 2 equivalentes de N-bromossuccinimida são em seguida adicionados porção a porção durante um período de 1h. Depois que a reação foi concluída, a mistura é lavada com água. A fase orgânica é extraída, secada e concentrada. O composto é, em seguida, purificado em uma coluna de sílica gel para produzir 9,5 g de um pó violeta de DPP 8.



b) Uma solução de 2,24 g de DPP 8 dibromado, 4,11 g do derivado de estanho e 351 mg de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ em 50ml de tolueno seco é refluxada durante a noite sob condições inertes. Depois de arrefecer, a mistura é purificada em uma coluna de sílica gel ($\text{CHCl}_3/\text{hexano}$ 3/7) para produzir 2,37 g de um sólido azul de DPP 9.



c) Uma solução de 1,27 g do derivado de DPP **9** são dissolvidos em 60 ml de clorofórmio, arrefescida a 0°C e 2 equivalentes de N-bromossuccinimida são, em seguida, adicionados porção a porção durante um período de 1h. Depois que a reação é concluída, a mistura é lavada com 5 água. A fase orgânica é extraída, secada, concentrada e precipitada com metanol. O precipitado é filtrado e enxaguado com metanol para produzir 1,32 g de um sólido azul de DPP **10**.



d) Em um tubo de Schlenk, uma solução de 244 mg de 10 Ni(COD)₂ e 142 mg de bipiridina em 10 ml de tolueno é desgaseificada durante 15 min. 1 g do monômero dibromado correspondente **10** é adicionado a esta solução e, em seguida, a mistura é aquecida a 80°C e agitada vigorosamente durante a noite. A solução é vertida em 100 ml de uma mistura de 1/1/1 de metanol / HCl / acetona e agitada durante 1h. O precipitado é, em 15 seguida, filtrado, dissolvido em CHCl₃ e agitado vigorosamente a 60°C com uma solução aquosa de sal tetrassódico de ácido etilenodiaminetetraacético (EDTA) durante mais uma hora. A fase orgânica é lavada com água, concentrada e precipitada em metanol. O resíduo é purificado por extração de soxhlet utilizando metanol e hexano e o polímero é, em seguida, extraído com 20 CHCl₃ para produzir 650 mg de fibras roxas.

$$M_p = 30000$$

$$\text{Teor de Ni} = 52 \text{ ppm}$$

$$\text{Solubilidade} = 0,5\% \text{ em peso em CHCl}_3$$

Propriedades Fotofísicas:

25 UV de película revestida por centrifugação em substrato de vidro é preparado a partir de uma solução de clorobenzeno quente e anelado em temperaturas diferentes:

| Condições de Anelamento | absorção de UV/Vis |
|-------------------------|--------------------|
| Temperatura ambiente | 720 nm, 810 nm, |

A faixa em 810 nm é atribuída ao comportamento de agregação.

Exemplo de Aplicação 3 - Transistores de Campo-Efeito com Base em polímeros de DPP

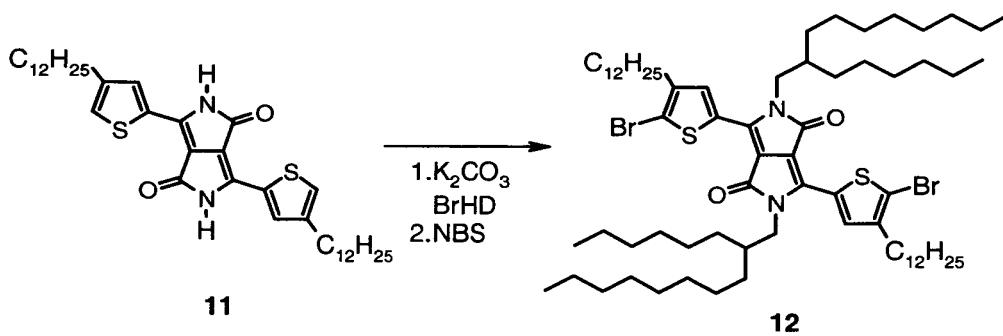
a) Experimental:

5 Aplicação Exemplo 1a está repetido, a não ser que em vez do polímero obtido em exemplo 1 o polímero obtido em exemplo 3 é utilizado.

b) Desempenho de transistor:

10 Os transistores de película fina mostraram comportamento de transistor tipo p claro. A partir de um ajuste linear à raiz quadrada das características de transferência saturadas, uma mobilidade de campo-efeito até 0,1 cm²/Vs pode ser determinada. Os transistores mostraram uma voltagem limiar de cerca de 6 V. Os transistores mostraram boas relações de corrente de liga/desliga de 104 a 105.

Exemplo 4



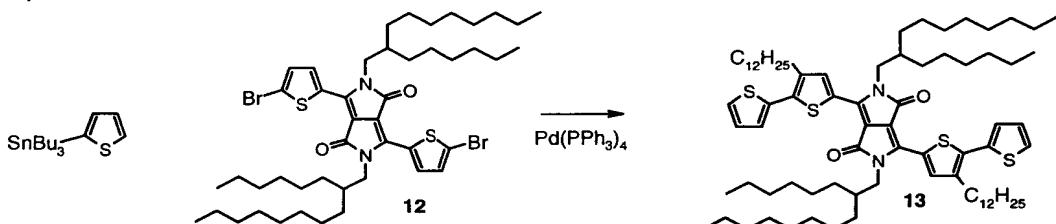
a) Uma solução de 3,5 g de DPP 11, 3,04 g de K₂CO₃ e 4,13 g de 1-bromo-2-hexil-decila em 60 ml de N-metil-pirrolidona (NMP) é aquecida a 140°C durante 6h. A mistura é lavada com água e extraída com diclorometano. A fase orgânica é, em seguida, secada e filtrada em uma camada dupla de sílica gel e Hiflo® antes de ser concentrada. O resíduo é dissolvido em 100 ml de clorofórmio, arrefescido a 0°C e 2 equivalentes de N-bromossuccinimida são, em seguida, adicionados porção a porção durante um período de 1h. Depois que a reação foi concluída, a mistura é lavada com água. A fase orgânica é extraída, secada e concentrada. O composto é,

20

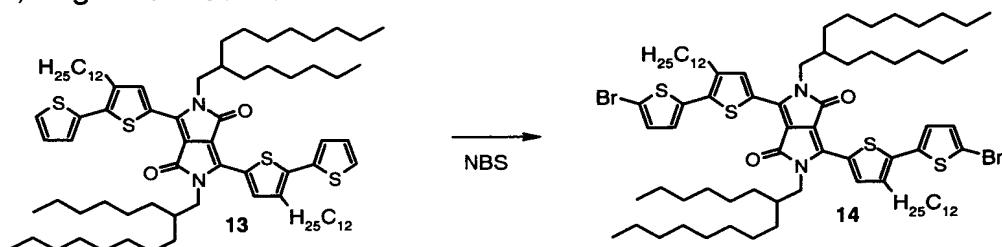
25

em seguida, purificado em uma coluna de sílica gel para produzir 1,7 g de

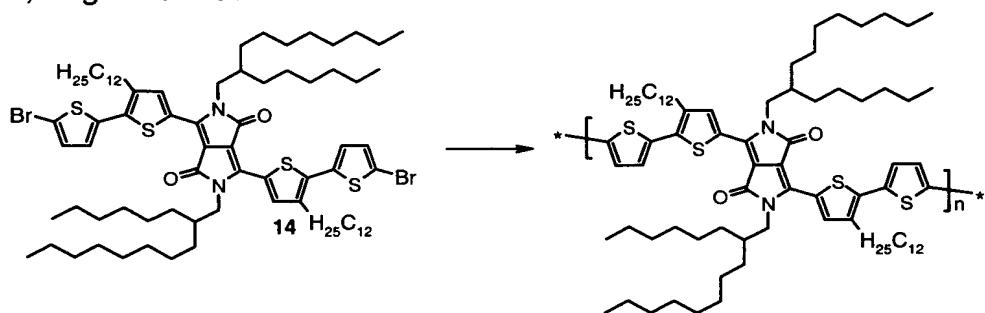
um pó violeta de DPP **12**.



b) Uma solução de 1,6 g do DPP **12** dibromado, 0,65 g do derivado de estanho e 150 mg de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ em 60ml de tolueno seco é refluxada durante a noite sob condições inertes. Depois de arrefrescer, a mistura é purificada em uma coluna de sílica gel ($\text{CHCl}_3/\text{hexano}$ 3/7) para produzir 1,27 g de um sólido azul de DPP **13**.



c) Uma solução de 1,27 g do derivado de DPP **13** são dissolvidos em 50 ml de clorofórmio, arrefescida a 0°C e 2 equivalentes de N-bromossuccinimida são, em seguida, adicionados porção a porção durante um período de 1h. Depois que a reação é concluída, a mistura é lavada com água. A fase orgânica é extraída, secada, concentrada e precipitada com metanol. O precipitado é filtrado e enxaguado com metanol para produzir 1,22 g de um sólido azul de DPP **14**.



d) Em um tubo de Schlenk, uma solução de 292 mg de $\text{Ni}(\text{COD})_2$ e 170 mg de bipiridina em 10 ml de tolueno é desgaseificada durante 15 min. 1,2 g do monômero dibromado correspondente **14** é adicionado a esta solução e, em seguida, a mistura é aquecida a 65°C e agitada vi-

gorosamente durante 41h. A solução é vertida em 100 ml de uma mistura de 1/1/1 de metanol / HCl / acetona e agitada durante 1h. O precipitado é, em seguida, filtrado, dissolvido em CHCl_3 e agitado vigorosamente a 60°C com uma solução aquosa de sal tetrassódico de ácido etilenodiaminetetraacético (EDTA) durante mais uma hora. A fase orgânica é lavada com água, concentrada e precipitada em metanol. O resíduo é purificado por extração de soxhlet utilizando metanol e hexano e o polímero é, em seguida, extraído com CHCl_3 para produzir 730 mg de fibras roxas.

$M_p = 30000$

10 Teor de Ni = 14 ppm

Solubilidade = 0,5% em peso em CHCl_3

Propriedades fotofísicas:

UV de película revestida por centrifugação sobre substrato de vidro é preparado de uma solução de clorobenzeno quente e anelado em temperaturas diferentes:

| Condições de Anelamento | absorção de UV/Vis |
|-------------------------|--------------------|
| Temperatura ambiente | 720 nm, 800 nm, |

A faixa em 800 nm é atribuída ao comportamento de agregação.

Exemplo de Aplicação 4 - Transistores de Campo-Efeito com Base em polímeros de DPP

a) Experimental:

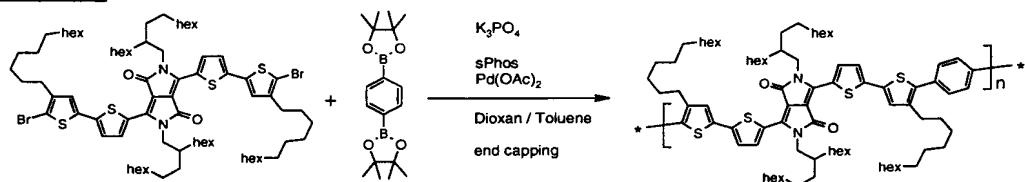
20 Exemplo de Aplicação 1a é repetido, a não ser que em vez do polímero obtido no exemplo 1, o polímero obtido no exemplo 4 seja utilizado.

b) Desempenho do transistor:

Os transistores de película fina mostraram comportamento de transistor tipo p claro. A partir de um ajuste linear à raiz quadrada das características de transferência saturadas, uma mobilidade de campo-efeito pode ser determinada até $0,013 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Os transistores mostraram uma voltagem limiar de cerca de 4 V a 8 V. Os transistores mostraram boas relações de correntes de liga/desliga de 10^4 a 10^5 . o teste de um conjunto de OFETs depois de 2 meses expostos em condições de ar mostra estabilidade notável quando a mobilidade é ainda melhor (até $0,028 \text{ cm}^2/\text{Vs}$), relação de li-

ga/desliga que normalmente sofre a maioria é da mesma forma aumentada por um fator de 5 a 10 e voltagem limiar na faixa de 0 V a 4 V.

Exemplo 5



5 Legenda:

- dioxano / tolueno
- tamponamento da extremidade

Em um frasco de três gargalos, uma solução desgasificada de 5 g de 7, 1,185 g de éster de bis(pinacol) de ácido 1,4-benzenodiborônico, 10 3,773 g de K_3PO_4 , 88,5 mg de sPhos (2-dicicloexilfosfino-2',6'-dimetoxibifenibifenil) e 80,6 mg de acetato de paládio em 60 ml de tolueno, 20 ml de dioxano e 10 ml de água são aquecidos a 90°C e agitados vigorosamente durante a noite. Um excesso de bromobenzeno é, em seguida, adicionado e depois de 2 horas na mesma temperatura um excesso de éster de pinacol de ácido fenilborônico é, em seguida, adicionado para tamponamento da extremidade do polímero. Depois de 2 horas para completar o tamponamento da extremidade, 100mL de NaCN (1% em peso) em água são adicionados e a mistura é agitada a 90°C durante 3 horas. A fase orgânica é extraída e precipitada em metanol. O resíduo é re-dissolvido em tolueno e re-submetido ao tratamento de NaCN e a fase orgânica é precipitada em metanol. O resíduo é purificado por extração de soxhlet utilizando acetona e Et_2O e o polímero é, em seguida, extraído com $CHCl_3$ para produzir 2,5 g de fibras roxas.

$$M_p = 27000$$

25 Teor de Pd = 30 ppm

$$\text{Solubilidade} = 1\% \text{ em peso em } CHCl_3$$

Propriedades fotofísicas:

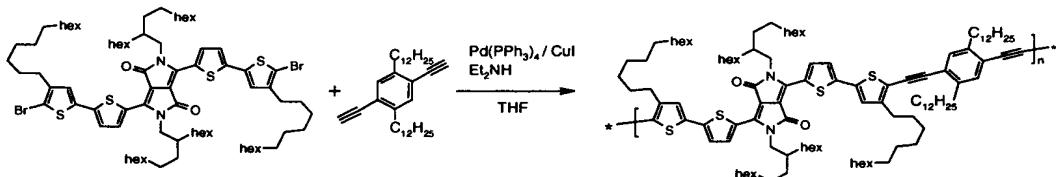
UV de película revestida por centrifugação sobre substrato de vidro é preparado de uma solução de clorobenzeno quente e anelado em

temperaturas diferentes:

| Condições de Anelamento | absorção de UV/Vis |
|-------------------------|--------------------|
| Temperatura ambiente | 630 nm, 680 nm, |

A faixa em 680 nm é atribuída ao comportamento de agregação.

Exemplo 6



5 1g de 7,82 mg de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (10% em mol) e 13,5 mg de iodeto de cobre (10% em mol) são dissolvidos em dietilamina, (0,85 ml) e THF (2 ml) em um frasco estimulado com nitrogênio seco. O frasco é em seguida fixo sob vácuo, estimulado com nitrogênio, isto é repetido três vezes. 328 mg do derivado de diacetilenique são em seguida adicionados, o frasco é selado sob nitrogênio, aquecido até 85°C e agitado durante noite. A mistura de reação é dissolvida em 50 ml de CHCl_3 , triturado em 500 ml de MeOH, e filtrada. Esta ação é repetida uma vez. O sólido é em seguida purificado por meio de extração de soxhlet utilizando MeOH, acetona e heptano e o polímero é em seguida extraído com CHCl_3 para produzir 0,5 g de fibras roxas.

10 15 $M_w = 38000$;

Solubilidade = 0,5% em peso em CHCl_3 .

Propriedades Fotofísicas:

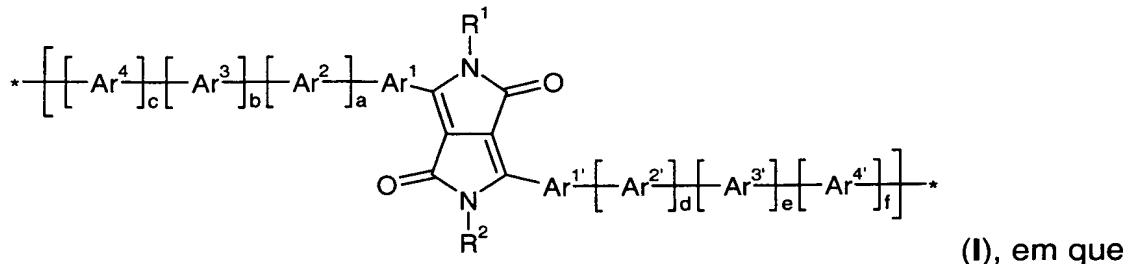
UV de película revestida por centrifugação em substrato de vidro é feito a partir de uma solução de clorobenzeno quente e anelado em temperaturas diferentes:

| Condições de anelamento | Absorção de UV/Vis |
|-------------------------|--------------------|
| Temperatura ambiente | 650 nm, 700 nm, |

A faixa a 700 nm é atribuída ao comportamento de agregação.

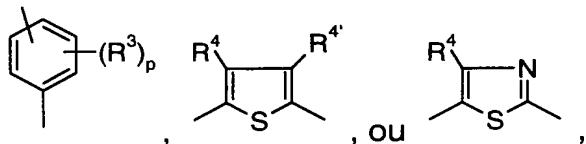
REIVINDICAÇÕES

1. Polímero compreendendo unidade(s) de repetição(ões) da fórmula



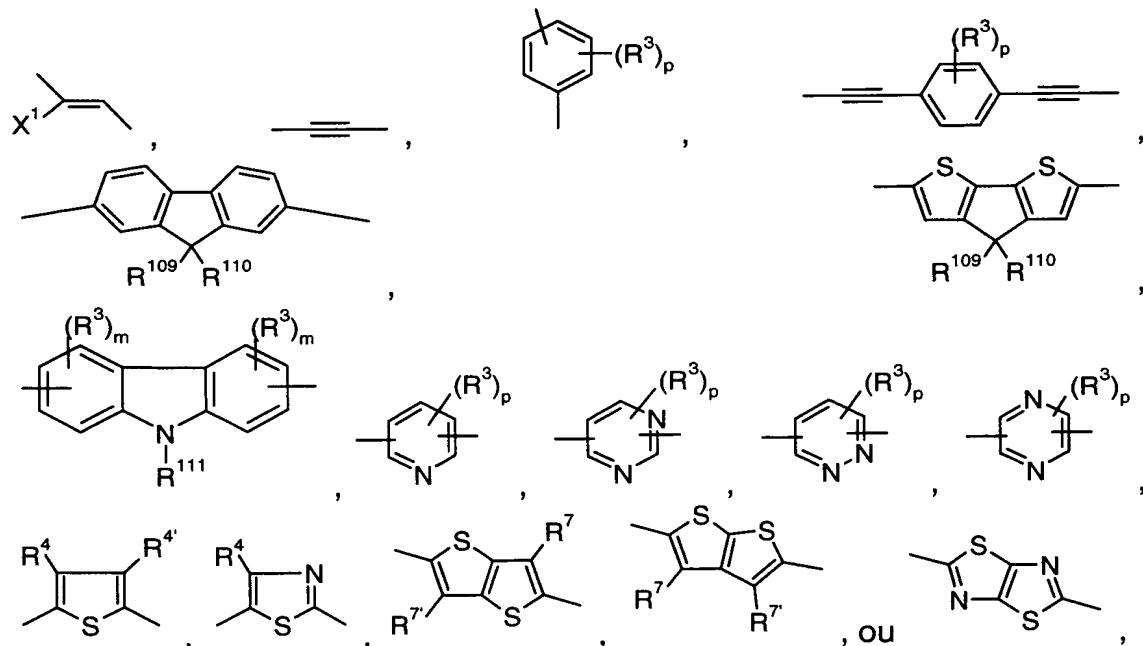
5 a, b, c, d, e e f são 0 a 200, especialmente 0, 1, 2, ou 3;

Ar¹ e Ar^{1'} são independentemente um do outro um grupo da fórmula



Ar², Ar^{2'}, Ar³, Ar^{3'}, Ar⁴ e Ar^{4'} são independentemente um do outro

10 um grupo da fórmula



15 p representa 0, 1, 2, 3 ou 4, se possível,

R¹ e R² podem ser os mesmos ou diferentes e são selecionados a partir de hidrogênio, um grupo C₁-C₂₅alquila, um grupo alquenila, um grupo alquinila que pode opcionalmente ser substituído por E e/ou interrompido por

D, um grupo alila que pode ser substituído uma a três vezes com C₁-C₄ alquila; um grupo cicloalquila que pode ser substituído uma a três vezes com C₁-C₈alquila, C₁-C₈tioalcóxi, ou C₁-C₈alcóxi ou um grupo cicloalquila que pode ser condensado uma ou duas vezes por fenila que pode ser substituída

5 uma a três vezes com C₁-C₄-alquila, halogênio, nitro ou ciano; um grupo cicloalquenila, um grupo aldeído ou cetona, um grupo éster, um grupo carbamoila, um grupo silila, um grupo siloxanila, Ar¹⁰ ou -CR⁵R⁶-(CH₂)₉-Ar¹⁰, em que

10 R⁵ e R⁶ independentemente um do outro representam hidrogênio, flúor, ciano ou C₁-C₄alquila que pode ser substituída por flúor, cloro ou bromo, ou fenila que pode ser substituída uma a três vezes com C₁-C₄alquila

15 Ar¹⁰ representa arila ou heteroarila que pode opcionalmente ser substituída por G, em particular fenila ou 1- ou 2-naftila que pode ser substituída uma a três vezes com C₁-C₈alquila, C₁-C₈tioalcóxi, e/ou C₁-C₈alcóxi, e g representa 0, 1, 2, 3 ou 4,

10 R³ pode ser o mesmo ou diferente dentro de um grupo e é selecionado a partir de C₁-C₂₅alquila, que pode opcionalmente ser substituído por E e/ou interrompido por D, C₆-C₂₄arila que pode opcionalmente ser substituída por G, C₂-C₂₀heteroarila que pode opcionalmente ser substituída por

20 G, C₁-C₁₈alcóxi que pode opcionalmente ser substituído por E e/ou interrompido por D, C₇-C₂₅aralquila, em que ar (= arila) de aralquila pode opcionalmente ser substituída por G, ou -CO-R²⁸, ou dois ou mais grupos R³ que estão na redondeza um do outro, formam um anel;

15 R⁴, R^{4'}, R⁷ e R^{7'} independentemente de um ao outro representam hidrogênio, C₁-C₂₅alquila que pode opcionalmente ser substituída por E e/ou interrompida por D, C₆-C₂₄arila que pode opcionalmente ser substituída por G, C₂-C₂₀heteroarila que pode opcionalmente ser substituída por G, C₁-C₁₈ alcóxi que pode opcionalmente ser substituído por E e/ou interrompido por D, C₇-C₂₅aralquila, em que ar (= arila) de aralquila pode opcionalmente ser substituído por G, ou -CO-R²⁸; ou R⁴ e R^{4'} formam um anel;

20 D é -CO-; -COO-; -S-; -SO-; -SO₂-; -O-; -NR²⁵-; -CR²³=CR²⁴-; ou -C≡C-; e

E é OR^{29} ; $-SR^{29}$; $-NR^{25}R^{26}$; $-COR^{28}$; $-COOR^{27}$; $-CONR^{25}R^{26}$; $-CN$; ou halogênio; G é E, C_1 - C_{18} alquila, que pode ser interrompida por D ou C_1 - C_{18} alcóxi que é substituído por E e/ou interrompido por D, em que

5 R^{23} , R^{24} , R^{25} e R^{26} são independentemente um do outro H; C_6 - C_{18} arila; C_6 - C_{18} arila que é substituída por C_1 - C_{18} alquila, ou C_1 - C_{18} alcóxi; C_1 - C_{18} alquila; ou C_1 - C_{18} alquila que é interrompida por $-O-$;

R^{27} e R^{28} são independentemente um do outro H; C_6 - C_{18} arila; C_6 - C_{18} arila que é substituída por C_1 - C_{18} alquila, ou C_1 - C_{18} alcóxi; C_1 - C_{18} alquila; ou C_1 - C_{18} alquila que é interrompida por $-O-$,

10 R^{29} é H; C_6 - C_{18} arila; C_6 - C_{18} arila que é substituída por C_1 - C_{18} alquila ou C_1 - C_{18} alcóxi; C_1 - C_{18} alquila; ou C_1 - C_{18} alquila que é interrompida por $-O-$,

R^{109} e R^{110} são independentemente um do outro H, C_1 - C_{18} alquila, C_1 - C_{18} alquila que é substituída por E e/ou interrompida por D, C_6 - C_{24} arila,

15 C_6 - C_{24} arila que é substituída por G, C_2 - C_{20} heteroarila, C_2 - C_{20} heteroarila que é substituída por G, C_2 - C_{18} alquenila, C_2 - C_{18} alquinila, C_1 - C_{18} alcóxi, C_1 - C_{18} alcóxi que é substituído por E e/ou interrompido por D, ou C_7 - C_{25} aralquila, ou

R^{109} e R^{110} juntos formam um grupo da fórmula $=CR^{100}R^{101}$, em que

20 R^{100} e R^{101} são independentemente um do outro H, C_1 - C_{18} alquila, C_1 - C_{18} alquila que é substituída por E e/ou interrompida por D, C_6 - C_{24} arila, C_6 - C_{24} arila que é substituída por G, ou C_2 - C_{20} heteroarila, ou C_2 - C_{20} heteroarila que é substituída por G, ou

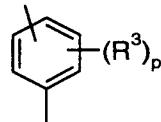
25 R^{109} e R^{110} juntos formam um anel de cinco ou seis membros, que podem opcionalmente ser substituídos por C_1 - C_{18} alquila, C_1 - C_{18} alquila que é substituída por E e/ou interrompida por D, C_6 - C_{24} arila, C_6 - C_{24} arila que é substituída por G, C_2 - C_{20} heteroarila, C_2 - C_{20} heteroarila que é substituída por G, C_2 - C_{18} alquenila, C_2 - C_{18} alquinila, C_1 - C_{18} alcóxi, C_1 - C_{18} alcóxi que é substituído por E e/ou interrompido por D, C_7 - C_{25} aralquila, ou $-C(=O)-R^{18}$,

30 R^{111} é H, um grupo C_1 - C_{25} alquila, um grupo C_4 - C_{18} cicloalquila, um grupo C_1 - C_{25} alcóxi, em que ou mais átomos de carbono que não estão na redondeza um ao outro poderiam ser substituídos por $-O-$, $-S-$, ou $-C(=O)-$

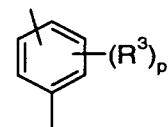
O-, e/ou em que um ou mais átomos de hidrogênio podem ser substituídos por F, um grupo C₆-C₂₄arila, ou um grupo C₆-C₂₄arilóxi, em que um ou mais átomos de carbono podem ser substituídos por O, S, ou N, e/ou que podem ser substituídos por um ou mais grupos não aromáticos R¹¹¹;

5 m pode ser o mesmo ou diferente em cada ocorrência e é 0, 1, 2, ou 3, especialmente 0, 1, ou 2, muito especialmente 0 ou 1;

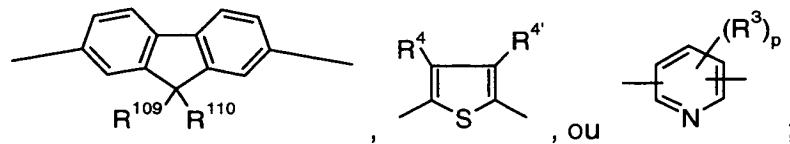
X¹ é um átomo de hidrogênio, ou um grupo ciano, com a condi-



ção que, se Ar¹ e Ar¹ forem um grupo da fórmula

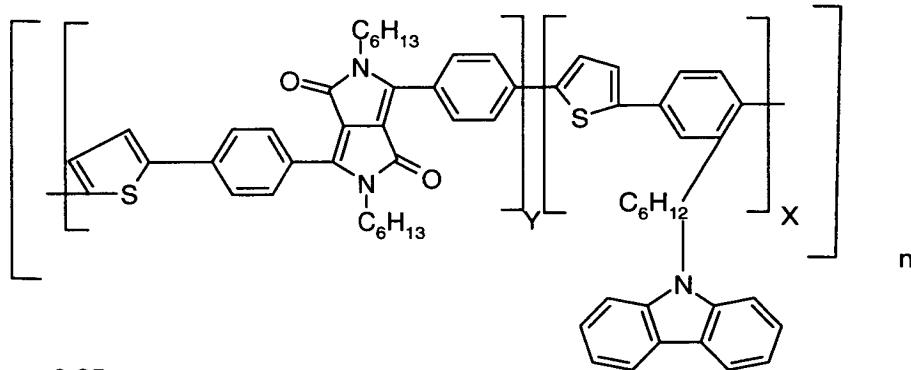
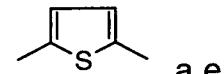


ambos 1 e Ar² e Ar² sejam diferentes de um grupo da fórmula



10

com a condição que, se Ar¹ e Ar¹ forem um grupo da fórmula d não sejam 0; e com a condição que um polímero da fórmula



y = 0,05, x = 0,95

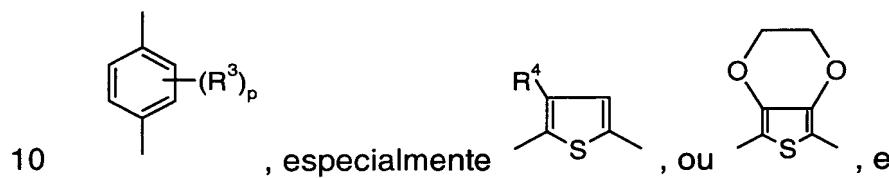
seja excluído.

15

2. Polímero, de acordo com a reivindicação 1, em que R¹ e R² são independentemente um do outro hidrogênio, C₁-C₂₅alquila que pode opcionalmente ser interrompida por um ou mais átomos de oxigênio, C₅-C₁₂-cicloalquila, especialmente cicloexila, que pode ser substituída uma a três vezes com C₁-C₈alquila e/ou C₁-C₈alcóxi ou C₅-C₁₂cicloalquila, especialmente-

te cicloexila, que pode ser condensada uma ou duas vezes por fenila, que pode ser substituída uma a três vezes com C₁-C₄alquila, halogênio, nitro ou ciano, fenila ou 1 ou 2-naftila que podem ser substituída uma a três vezes com C₁-C₈alquila e/ou C₁-C₈alcóxi, ou -CR⁵R⁶-(CH₂)_g-Ar¹⁰ em que R⁵ e R⁶ representam hidrogênio, Ar¹⁰ representa fenila ou 1 ou 2-naftila, que podem ser substituída uma a três vezes com C₁-C₈alquila e/ou C₁-C₈alcóxi e g representa 0 ou 1.

5 3. Polímero, de acordo com a reivindicação 1, ou 2, em que Ar¹ e Ar^{1'} são os mesmos e são um grupo da fórmula



Ar², Ar^{2'}, Ar³, Ar^{3'}, Ar⁴ e Ar^{4'} são independentemente um do outro um grupo da fórmula



15 p representa 0, 1, ou 2, R³ pode ser o mesmo ou diferente dentro de um grupo e é selecionado a partir de C₁-C₂₅alquila, que pode opcionalmente ser substituída por E e/ou interrompida por D, ou C₁-C₁₈alcóxi que pode opcionalmente ser substituído por E e/ou interrompido por D;

20 R⁴ é C₆-C₂₅alquila, que pode opcionalmente ser substituída por E e/ou interrompida por D, C₆-C₁₄arila, tal como fenila, naftila, ou bifenilila que pode opcionalmente ser substituída por G, C₁-C₂₅alcóxi que pode opcionalmente ser substituído por E e/ou interrompido por D, ou C₇-C₁₅aralquila, em que ar pode opcionalmente ser substituído por G,

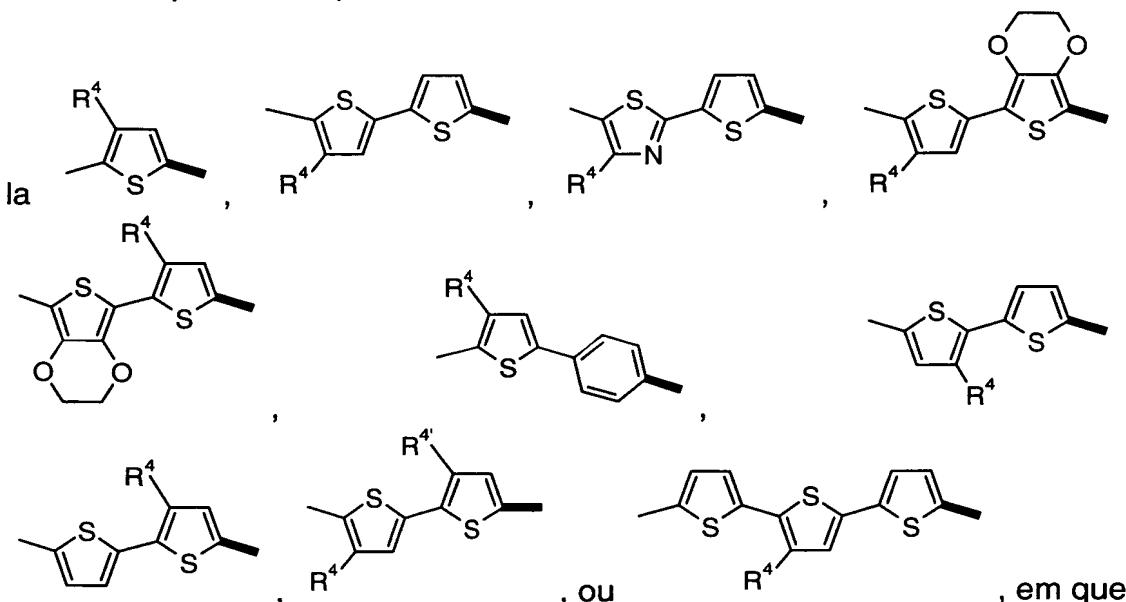
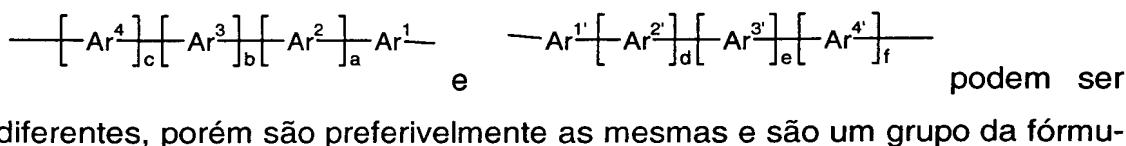
25 D é -CO-, -COO-, -S-, -SO-, -SO₂-, -O-, -NR²⁵-, em que R²⁵ é C₁-C₁₂ alquila, tal como metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, isobutila, ou sec-butila;

E é -OR²⁹; -SR²⁹; NR²⁵R²⁵; COR²⁸; COOR²⁷; CONR²⁵R²⁵; ou CN; em que R²⁵, R²⁷, R²⁸ e R²⁹ são independentemente um do outro C₁-C₁₂ alquila, tal como metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, isobutila, sec-butila,

hexila, octila, ou 2-etyl-hexila, ou C₆-C₁₄ arila, tal como fenila, naftila, ou bifenila,

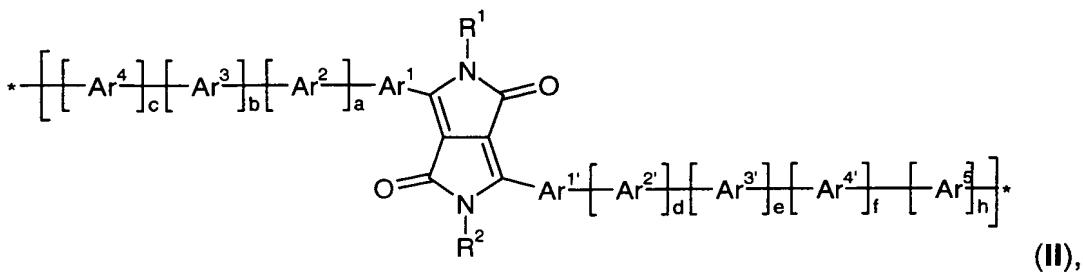
G tem a mesma preferência como E, ou é C₁-C₁₈alquila, especialmente C₁-C₁₂alquila, tal como metila, etila, n-propila, iso-propila, n-butila, 5 isobutila, sec-butila, hexila, octila, ou 2-etyl-hexila.

4. Polímero, de acordo com a reivindicação 3, em que



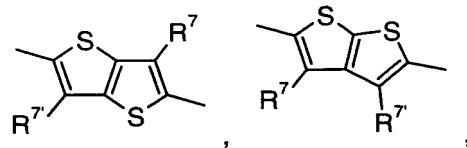
- indica a ligação ao esqueleto de dicetopirrolópirrol, e R⁴ é como definido de acordo com a reivindicação 3 e R^{4'} tem o significado de R⁴.

5. Polímero, de acordo com quaisquer dentre as reivindicações 15 1 a 4, em que o polímero compreende unidades de repetição da fórmula

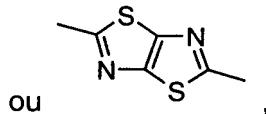


em que a, b, c, d, e, f, R¹, R², Ar¹, Ar^{1'}, Ar², Ar^{2'}, Ar³, Ar^{3'}, Ar⁴ e Ar^{4'} são como definido de acordo com a reivindicação 1,

h é 1, e



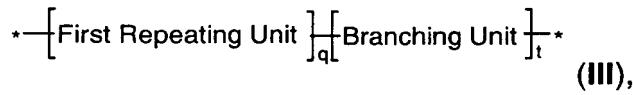
Ar⁵ é um grupo da fórmula, ou,



ou

em que R⁷ e R⁷ são como definidos de acordo com a reivindicação 1; ou

5 o polímero tem a estrutura da fórmula



- primeira unidade de repetição

- unidade de ramificação

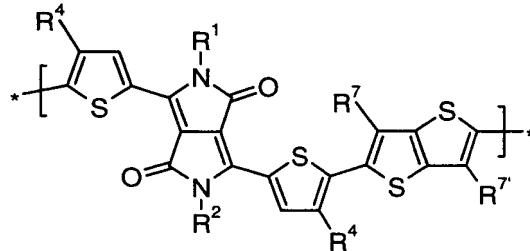
em que a Primeira Unidade de Repetição é uma unidade de repetição da

10 fórmula I de acordo com a reivindicação 1, a Unidade de Ramificação é uma unidade tendo mais do que dois sítios de ligação, e

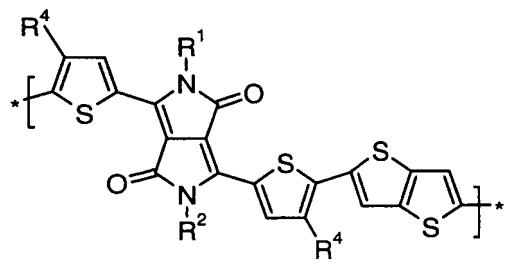
q e t são números inteiros.

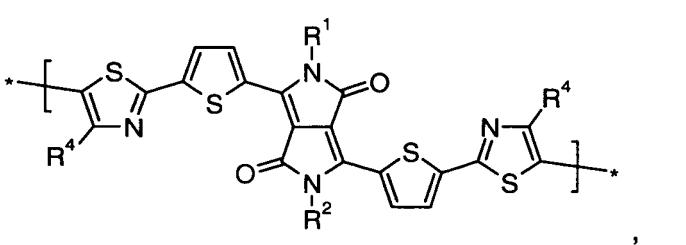
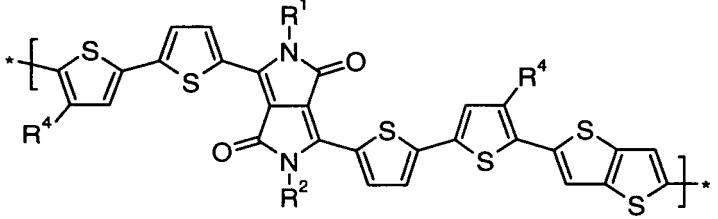
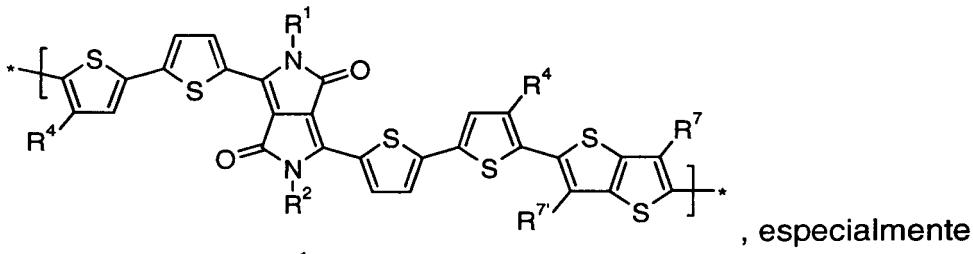
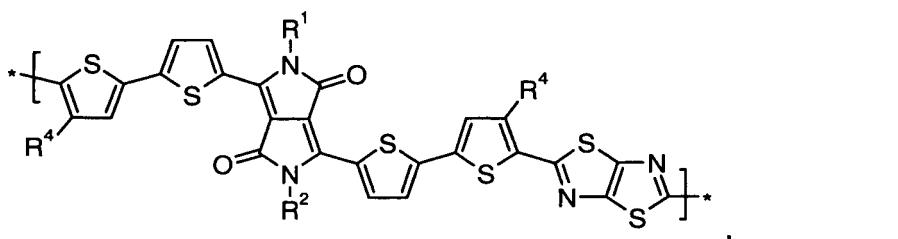
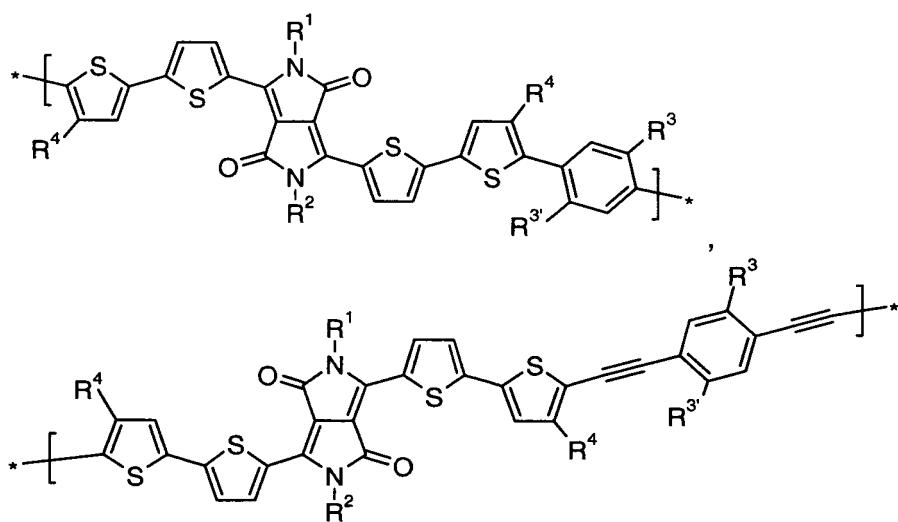
6. Polímero, de acordo com quaisquer dentre as reivindicações

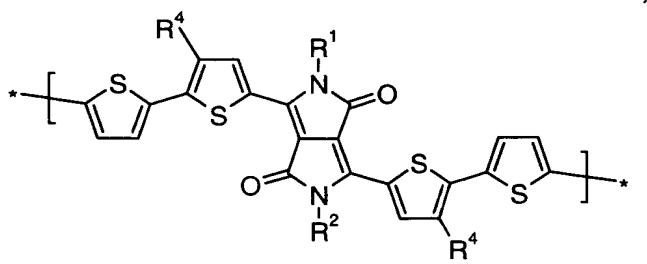
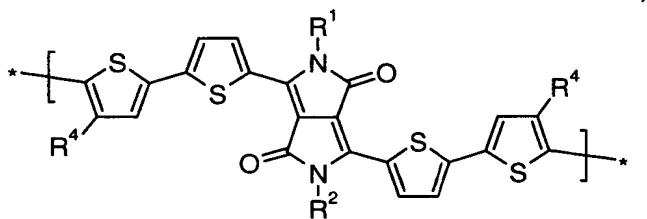
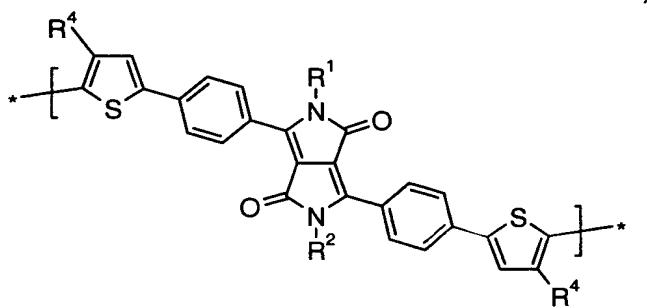
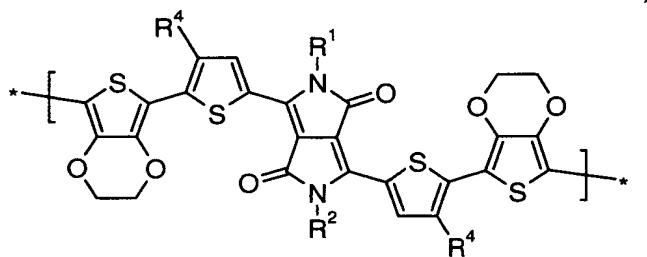
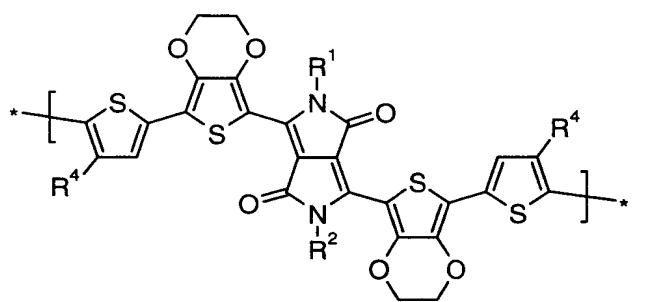
1 a 5, compreendendo unidades de repetição da fórmula,



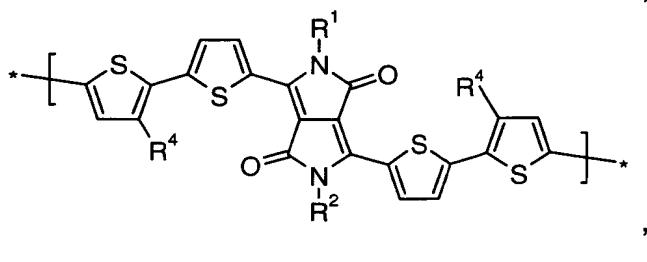
15 , especialmente

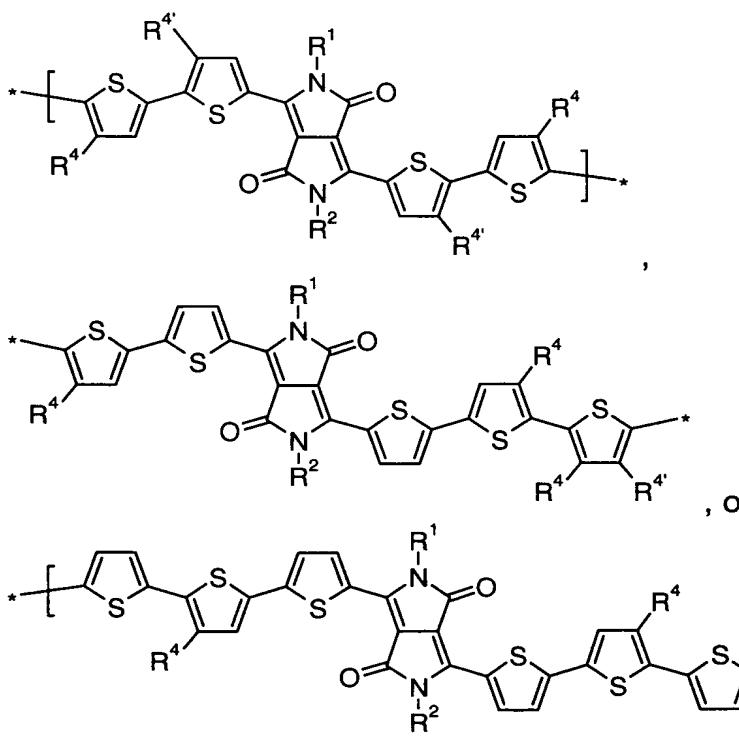






5





5 R^1 e R^2 são independentemente um do outro C₁-C₂₅alquila, e

R^3 e R^3 são independentemente um do outro C₆-C₂₅alquila que pode opcionalmente ser interrompida por um ou mais átomos de oxigênio,

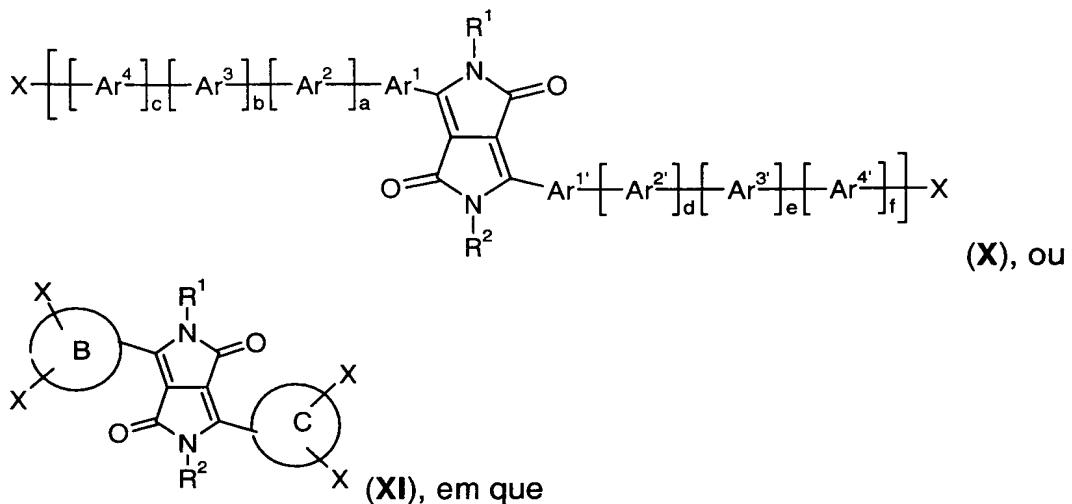
R^4 e R^4' são independentemente um do outro C₆-C₂₅alquila, que pode opcionalmente ser interrompido por um ou mais átomos de oxigênio, e

R^7 e R^7' são independentemente um do outro C₆-C₂₅alquila, que

10 pode opcionalmente ser interrompida por um ou mais átomos de oxigênio.

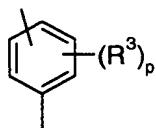
7. Dispositivo semicondutor, compreendendo um polímero da fórmula I, de acordo com a reivindicação 1, especialmente um diodo, um fotodiodo, um transistor de campo-efeito orgânico e/ou uma célula solar, ou um dispositivo contendo um diodo e/ou fotodiodo e/ou um transistor de campo-efeito orgânico, e/ou uma célula solar.

8. Processo para a preparação de um dispositivo semicondutor orgânico, cujo processo compreende aplicar uma solução e/ou dispersão de um polímero da fórmula I, de acordo com a reivindicação 1 em um solvente orgânico a um substrato adequado e remoção do solvente.



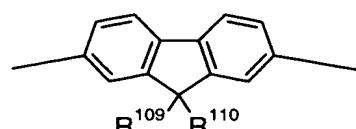
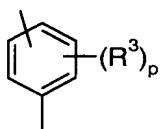
B e C são independentemente um do outro um anel aromático, ou heteroaromático opcionalmente condensado,

5 a, b, c, d, e, f, R¹, R², Ar¹, Ar^{1'}, Ar², Ar^{2'}, Ar³, Ar^{3'}, Ar⁴ e Ar^{4'} são como definido de acordo com a reivindicação 1 e X é ZnX¹², -SnR²⁰⁷ R²⁰⁸R²⁰⁹, em que R²⁰⁷, R²⁰⁸ e R²⁰⁹ são idênticos ou diferentes e são H ou C₁-C₆alquila, em que dois radicais opcionalmente formam um anel comum e estes radicais são opcionalmente ramificados ou não ramificados e X¹² é um 10 átomo de halogênio, muito especialmente I, ou Br; ou -OS(O)₂CF₃, -OS(O)₂- arila, especialmente, -OS(O)₂CH₃, -B(OH)₂, -B(OY¹)₂, -BF₄Na, ou -BF₄K, em que Y¹ é independentemente em cada ocorrência um 15 grupo C₁-C₁₀alquila e Y² é independentemente em cada ocorrência um grupo C₂-C₁₀alquíleno, tal como -CY³Y⁴-CY⁵Y⁶- ou -CY⁷Y⁸-CY⁹Y¹⁰- CY¹¹Y¹²-, em que Y³, Y⁴, Y⁵, Y⁶, Y⁷, Y⁸, Y⁹, Y¹⁰, Y¹¹ e Y¹² são independentemente um do outro hidrogênio, ou um grupo C₁-C₁₀alquila, especialmente -C(CH₃)₂ C(CH₃)₂, ou -C(CH₃)₂CH₂C(CH₃)₂ com a condição que, se Ar¹ e Ar^{1'} forem



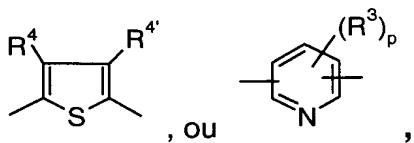
um grupo da fórmula

, a e d não sejam 0 e Ar² e Ar^{2'} sejam dife-

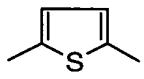


rentes de um grupo da fórmula,

,



com a outra condição que, se Ar^1 e Ar^1 forem um grupo da fórmula



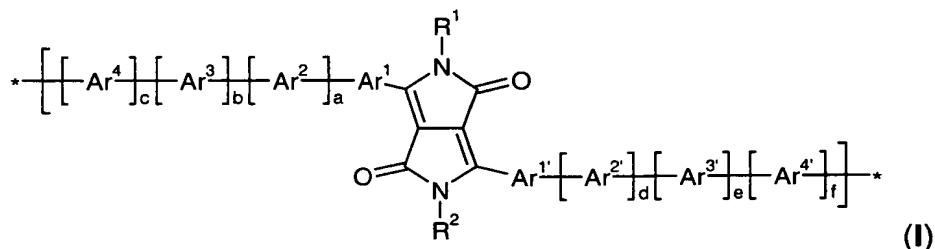
, a e d não sejam 0.

10. Uso do polímero da fórmula I, de acordo com quaisquer
 5 dentre as reivindicações 1 a 7, como transporte de carga, semi-condução,
 condução, fotocondução, material de emissão de luz, material de modifica-
 ção de superfície, materiais de eletrodo em baterias, camadas de alinhamen-
 to, ou em OFETs, ICs, TFTs, exibições, rótulos de RFITD, dispositivos eletro-
 ou fotoluminescentes, *backlights* de exibições, dispositivos fotovoltáicos ou
 10 de sensor, camadas de injeção de carga, diodos de Schottky, dispositivos de
 memória (por exemplo, FeFET), camadas de *planarising*, antiestáticos, subs-
 tratos condutores ou padrões, fotocondutores, ou aplicações eletrofotográfi-
 cas (registro).

RESUMO

Patente de Invenção: "POLÍMEROS DE DICETOPIRROLOPIRROL COMO SEMICONDUTORES ORGÂNICOS".

A presente invenção refere-se a polímeros compreendendo uma
5 unidade de repetição da fórmula



e seu uso como semicondutor orgânico em dispositivos orgânicos, especialmente um diodo, um transistor orgânico de campo efeito e/ou uma célula solar, ou um dispositivo contendo um diodo e/ou um transistor de campo-efeito orgânico, e/ou uma célula solar. Os polímeros de acordo com a invenção têm solubilidade excelente em solventes orgânicos e propriedades de formação de película excelentes. Além disso, alta eficiência de conversão de energia, mobilidade de campo-efeito excelente, boas relações de correntes de liga/desliga e/ou estabilidade excelente podem ser observadas, quando 10 os polímeros de acordo com a invenção são utilizados em dispositivos semicondutores ou dispositivos fotovoltaicos orgânicos (PV) (células solares).
15