



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 01 828 T2 2005.12.08**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 1 390 422 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 01 828.5**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/EP02/03023**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 727 435.6**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 02/079295**

(86) PCT-Anmeldetag: **19.03.2002**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **10.10.2002**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **25.02.2004**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **03.11.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **08.12.2005**

(51) Int Cl.⁷: **C08G 61/12**
C07D 495/04

(30) Unionspriorität:
01000094 29.03.2001 EP

(73) Patentinhaber:
Agfa-Gevaert, Mortsel, BE

(74) Vertreter:
derzeit kein Vertreter bestellt

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE, DE, FR, GB

(72) Erfinder:
GROENENDAAL, Lambertus, B-2640 Mortsel, BE;
LOUWET, Frank, B-2640 Mortsel, BE; ZOTTI,
Gianni, I-35020 Padova, IT

(54) Bezeichnung: **THIOPHENE UND DAVON ABGELEITETE POLYMERE**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

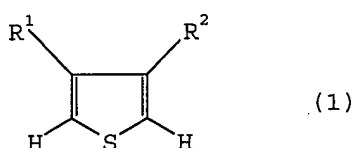
Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Thiophenverbindungen und davon abgeleitete Polythiophene.

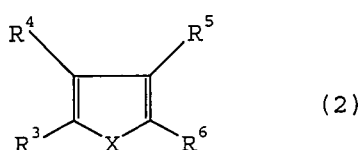
[0002] Aufgrund ihrer interessanten elektrischen und/oder optischen Eigenschaften sind Polythiophene Gegenstand ausführlicher Untersuchungen gewesen. Durch chemische oder elektrochemische Oxidation oder Reduktion werden Polythiophene elektrisch leitfähig gemacht. Die maximal erreichbare elektrische Leitfähigkeit richtet sich nach deren chemischer Zusammensetzung, der Stereoregularität der Polymerisation der Thiophenmonomere in der Polythiophenkette und deren n-Konjugationslängen. Solche Stereoregularitätsprobleme treten nicht auf bei Polymerisation nicht-substituierter Thiophene oder in 3- und 4-Stellung mit identischen Gruppen substituierter Thiophene.

[0003] In EP-A 257 573 wird ein intrinsisch elektrisch leitendes Polymer offenbart, bei dem durch Verknüpfung in 2-Stellung und/oder 5-Stellung folgende Struktureinheiten im angegebenen statistischen Mittel miteinander verbunden sind:

60 bis 100 Gew.-% Struktureinheiten, die sich von mindestens einem Monomer der Formel (1) ableiten:

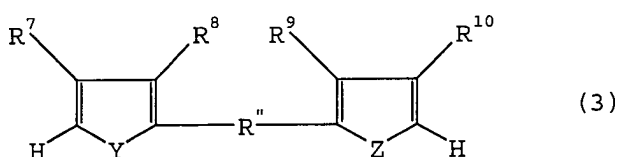


worin R^1 eine C_1 - C_2 -Alkoxygruppe oder $-O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ mit $n = 1$ bis 4 und R^2 ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{12} -Alkoxygruppe oder $-O(CH_2CH_2O)_nCH_3$ mit $n = 1$ bis 4 bedeuten oder R^1 und R^2 zusammen $-O(CH_2)_m-CH_2-$ oder $-O(CH_2)_m-O-$, worin $m = 1$ bis 12 ist, darstellen, 0 bis 40 Gew.-% Struktureinheiten, die sich von mindestens einem Monomer der Formel (2) ableiten:



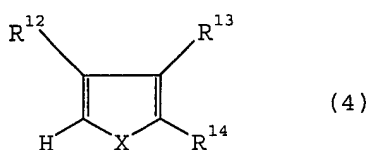
worin R^4 und R^5 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe oder eine Arylgruppe bedeuten oder zusammen mit den sie verbindenden C-Atomen einen aromatischen Ring bilden, R^3 und R^6 unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom bedeuten oder R^3 zusammen mit R^4 und den sie verbindenden C-Atomen oder R^5 zusammen mit R^6 und den sie verbindenden C-Atomen jeweils einen aromatischen Ring bilden, und X ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine =NH-Gruppe, eine =N-Alkylgruppe oder eine =N-Arylgruppe bedeutet,

0 bis 40 Gew.-% Struktureinheiten, die sich von mindestens einem Monomer der Formel (3) ableiten:



worin R^7 , R^8 , R^9 und R^{10} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{12} -Alkoxygruppe oder eine Arylgruppe bedeuten, Y und Z unabhängig voneinander ein Sauerstoffatom, ein Schwefelatom, eine =NH-Gruppe, eine =N-Alkylgruppe oder eine =N-Arylgruppe bedeuten, und R^{11} eine Arylgruppe, eine Heteroarylgruppe oder ein konjugiertes System der Formel $(CH=CH)_o$, worin o 1, 2 oder 3 ist, bedeutet, und

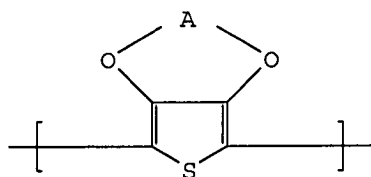
0 bis 40 Gew.-% Struktureinheiten, die sich von mindestens einem Monomer der Formel (4) ableiten:



worin R^{12} und R^{13} unabhängig voneinander ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{12} -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_4 -Alkylaminogruppe oder eine C_1 - C_4 -Acylaminogruppe bedeuten, R^{14} ein Halogenatom, eine C_1 - C_{12} -Alkylgruppe, eine C_1 - C_{12} -Alkoxygruppe, eine C_1 - C_4 -Alkylaminogruppe oder eine

C₁-C₄-Acylaminogruppe bedeutet und X die oben angegebene Bedeutung hat, wobei das Polymer in der oxidierten Form in dipolar aprotischen Lösungsmitteln bei 25°C völlig löslich ist und Lösungen mit einem Gehalt von zumindest 0,1 g des Polymers in 100 ml Lösungsmittel bei 25°C erhalten werden.

[0004] In EP-A 339 340 wird ein Polythiophen offenbart, das aus Struktureinheiten folgender Formel aufgebaut ist



worin A einen gegebenenfalls substituierten C₁-C₄-Alkylenrest bedeutet, sowie seine Herstellung durch Oxidationspolymerisation des entsprechenden Thiophens, wobei Poly(3,4-ethylenedioxythiophen), Poly[3,4-(1'-methyl)-ethylenedioxythiophen], Poly[3,4-(1'-n-hexyl)-ethylenedioxythiophen] und Poly[3,4-(1'-n-decyl)-ethylenedioxythiophen] als Beispiele erwähnt werden. B. Sankaran und J. R. Reynolds beschrieben 1995 in „Polymer Material Science and Engineering“, Band 72, Seiten 319–320, die Synthese von 3,4-(1'-n-Octyl)-ethylenedioxythiophen, 3,4-(1'-n-Tetradecyl)-ethylenedioxythiophen und deren entsprechenden Homopolymeren und D. M. Welsh et al. beschrieben 1997 in „Polymer Preprints“, Band 38(2), Seite 320, acrylat- und glymesubstituiertes 3,4-(1'-Hydroxymethyl)-ethylenedioxythiophen. S. C. Ng et al. beschrieben 1997 in „Journal of Materials Science Letters“, Band 16, Seiten 809–811, die Synthese von 3,4-(1'-Allyloxymethyl)-ethylenedioxythiophen, 3,4-(1'-Glycidoxymethylethylen)-dioxythiophen und 3,4-(1'-ω-Hydroxyhexyloxymethyl)-ethylenedioxythiophen, 3,4-(2'-Allyloxymethylpropylen)-dioxythiophen, 3,4-(2'-Glycidoxymethyl)-propylenedioxythiophen und 3,4-(2'-ω-Hydroxyhexyloxymethyl)-propylenedioxythiophen und deren entsprechenden Homopolymeren. O. Stephan et al. beschrieben 1998 in „Journal of Electroanalytical Chemistry“, Band 443, Seiten 217–226, die Synthese von 3,4-(1'-ω-Sulfobutyloxymethyl)-ethylenedioxythiophen und dessen entsprechendem Homopolymer. P. Scotland et al. beschrieben 1998 in „J. Chim. Phys.“, Band 95, Seiten 1258–1261, die Synthese von 3,4-(1'-n-Hexyloxymethyl)-ethylenedioxythiophen, 3,4-(1'-n-Octyloxymethyl)-ethylenedioxythiophen, 3,4-(1'-n-Decyloxymethyl)-ethylenedioxythiophen, 3,4-(1'-n-Dodecyloxymethyl)-ethylenedioxythiophen, 3,4-(1'-n-Tetradecyloxymethyl)-ethylenedioxythiophen, 3,4-(1'-n-Hexadecyloxymethyl)-ethylenedioxythiophen und deren entsprechenden Homopolymeren. In „Electrochemistry Communications“, Band 2, Seiten 72–76, beschrieben S. Akoudad et al. 2000 die Synthese von 3,4-(1'-(Polyoxyethylenoxymethylethylen)-dioxythiophen und dem entsprechenden Homopolymer.

[0005] D. M. Welsh et al. beschrieben 1999 in „Polymer Preprints“, Band 40(2), Seite 1206, die Synthese von 3,4-(2',2'-Dimethyl)-propylenedioxythiophen und 3,4-(2',2'-Diethyl)-propylenedioxythiophen durch eine Umetherungsreaktion und von davon abgeleitete Polymere.

[0006] L. J. Kloeppner et al. beschrieben 1999 in „Polymer Preprints“, Band 40(2), Seite 792, ebenfalls die Synthese von 3,4-(2',2'-Diethyl)-propylenedioxythiophen, 3,4-(2',2'-Dibutyl)-propylenedioxythiophen und 3,4-(2',2'-Diocetyl)-propylenedioxythiophen durch eine Umetherungsreaktion und von davon abgeleiteten Polymeren.

[0007] M. Lemaire et al. beschrieben 1988 in „Journal of the Chemical Society Chemical Communications“, Seite 658, die Polymerisation der chiralen Thiophene: (S)(+)- und (R)(-)-2-Phenylbutylether von 3-propylthiophen. M. M. Bouman et al. beschrieben 1995 die Polymerisation von Poly{3-[2-((S)-2-methylbutoxy)-ethyl]-thiophen}. Ferner beschrieben G. Bidam, S. Guillerez und V. Sorokin 1996 in „Advanced Materials“, Band 8, Seiten 157–160, die Herstellung von regioregulärem Poly[3-(S-3',7'-dimethyloctyl)-thiophen]. Sie zeigten, dass durch Ferneinbettung der sterischen Gruppe zur Hauptkette die Konjugation verhältnismäßig intakt bleibt und dieses Polymer infolge präziser Lösungsmittelvariation merkliche konformative Änderungen aufweist.

[0008] B. Groenendaal, G. Zotti und F. Jonas beschrieben 2001 in „Synthetic Metals“, Band 118(1–3), Seiten 105–109, die Leitfähigkeit von elektrochemisch polymerisiertem 3,4-(1'-Methyl)-ethylenedioxythiophen, 3,4-(1'-n-Hexylethylen)-dioxythiophen, 3,4-(1'-n-Decyl)-ethylenedioxythiophen und 3,4-(1'-n-Tetradecyl)-ethylenedioxythiophen und stellten fest, dass in 1'-Stellung durch n-Alkylgruppen mit höchstens 10 Kohlenstoffatomen substituierte(s) Poly(3,4-ethylenedioxythiophen)e eine niedrigere elektrische Leitfähigkeit aufweist (aufweisen) als die von Poly(3,4-ethylenedioxythiophen). Im Vergleich zu Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) weist durch eine n-C₁₄H₂₉-Gruppe substituiertes Poly(3,4-ethylenedioxythiophen) einen 30%igen Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit auf einen Wert zwischen 650 und 850 S/cm auf.

[0009] Die bisher hergestellten und untersuchten leitfähigen Polymere beinhalten den allgemeinen Nachteil, dass ihre Leitfähigkeit für gewisse Anwendungen noch immer nicht ausreicht, ihre Durchlässigkeit für sichtbares Licht nicht hoch genug ist und/oder sie nicht verarbeitbar sind.

Aufgaben der vorliegenden Erfindung

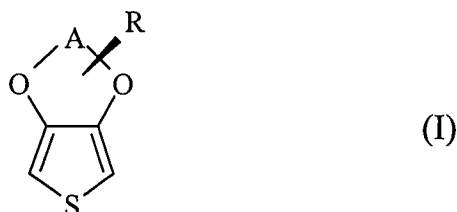
[0010] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es demgemäß, 3,4-Alkylendioxythiophene bereitzustellen, die durch Polymerisation Poly(3,4-alkylendioxythiophen)e ergeben, das (die) durch Oxidation oder Reduktion eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine hohe Durchlässigkeit für sichtbares Licht aufweist (aufweisen) und/oder gut verarbeitbar ist (sind).

[0011] Weitere Aufgaben und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der nachstehenden Beschreibung ersichtlich.

Kurze Darstellung der vorliegenden Erfindung

[0012] Man hat unerwartet gefunden, dass Poly(3,4-ethylendioxythiophen)e, in dem (denen) die Ethylengruppe stereoselektiv durch eine Gruppe substituiert ist, d. h. ein chirales Zentrum an der C₂-C₅-Alkylenbrücke aufweist, im Vergleich zu Polymeren, die mittels eines racemischen Gemisches von deren enantiomeren Monomeren hergestellt sind, eine verbesserte elektrische Leitfähigkeit in oxidierte Form aufweist (aufweisen). Beispielsweise bei der Polymerisation des chiralen 2-n-Decyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxins wird, vielmehr als bei einem Gemisch der d- und l-Formen von 2-Hexyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin, ein Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit um einen Faktor 9 gemessen, wobei die 2001 von Groenendaal et al. in „Synthetic Metals“, Band 118(1–3), Seiten 105–109, beschriebenen Polymerisations- und Messtechniken angewandt werden. Diese elektrische Leitfähigkeit ist ebenfalls um nahezu einen Faktor 2,8 höher als die von Poly(3,4-ethylendioxythiophen) unter Verwendung der gleichen Polymerisations- und Messtechniken.

[0013] Gelöst werden die erfindungsgemäßen Aufgaben durch eine Thiophenverbindung der Formel (I):



in der bedeuten

A eine C₂-C₅-Alkylenbrücke und R eine stereoselektiv substituierte, lineare oder verzweigte C₂-C₂₄-Alkyl-, C₃-C₁₈-Cycloalkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy- oder Polyethylenoxidgruppe, die gegebenenfalls durch mindestens einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- oder Sulfonatgruppe substituiert ist, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit mindestens einem an der C₂-C₅-Alkylenbrücke substituierten chiralen Zentrum.

[0014] Gelöst werden die erfindungsgemäßen Aufgaben weiterhin durch ein vom obengenannten Thiophen der Formel (I) abgeleitetes Poly(3,4-alkylendioxythiophen).

[0015] Gelöst werden die erfindungsgemäßen Aufgaben weiterhin durch ein Verfahren zur Polymerisation des obengenannten Thiophens.

[0016] Gelöst werden die erfindungsgemäßen Aufgaben weiterhin durch eine Dispersion, die ein vom obengenannten Thiophen der Formel (I) abgeleitetes Poly(3,4-alkylendioxythiophen) enthält.

[0017] Gelöst werden die erfindungsgemäßen Aufgaben weiterhin durch eine Druckpaste, die ein vom obengenannten Thiophen der Formel (I) abgeleitetes Poly(3,4-alkylendioxythiophen) enthält.

[0018] Gelöst werden die erfindungsgemäßen Aufgaben weiterhin durch Verwendung einer ein vom obengenannten Thiophen der Formel (I) abgeleitetes Poly(3,4-alkylendioxythiophen) enthaltenden Dispersion zur Beschichtung eines Gegenstands wie einer Glasplatte, einer Kunststoffolie, Papier usw.

[0019] Gelöst werden die erfindungsgemäßen Aufgaben weiterhin durch eine elektrisch leitfähige Schicht, die

ein vom obengenannten Thiophen der Formel (I) abgeleitetes Poly(3,4-alkylendioxythiophen) enthält.

[0020] Gelöst werden die erfindungsgemäßen Aufgaben weiterhin durch eine antistatische Schicht, die ein vom obengenannten Thiophen der Formel (I) abgeleitetes Poly(3,4-alkylendioxythiophen) enthält.

Ausführliche Beschreibung der vorliegenden Erfindung

[0021] [Fig. 1](#) ist eine schematische Darstellung der zur elektrochemischen Polymerisation der chiralen Thiophenverbindungen der Formel (I) eingesetzten drei Elektrodenzellen. Zwei 100 µm starke und 3 mm breite Platinbänder werden durch einen 20 µm starken Mylar™-Abstandshalter getrennt gehalten und sind in Epoxyharz in einem Glasrohr mit einem Durchmesser zwischen 5 und 8 mm eingebettet.

Definitionen

[0022] Es soll bemerkt werden, dass die in der Beschreibung und den Ansprüchen der vorliegenden Erfindung benutzten Einzahlformen „ein“, „eine“, „eines“, „einer“ und „einem“ auch die Mehrzahl umfassen, wenn nicht im Kontext deutlich etwas anders vermerkt wird. So umfasst beispielhaft eine Verweisung auf „ein Thiophen der Formel (I)“ ebenfalls mehr als ein solches Thiophen und umfasst eine Verweisung auf die Polymerisation „eines Thiophens der Formel (I)“ ebenfalls die Copolymerisation mehrerer solcher Thiophene.

[0023] Der Begriff „C₁-C₅-Alkylengruppe“ bedeutet eine Oxymethylenoxy-, 1,2-Dioxyethylen-, 1,3-Dioxypropylen-, 1,4-Dioxybuten- oder 1,5-Dioxypentengruppe.

[0024] Der Begriff „Alkyl“ umfasst alle möglichen Varianten für jede Anzahl von Kohlenstoffatomen in der Alkylgruppe, d. h. für drei Kohlenstoffatome: n-Propyl und Isopropyl, für vier Kohlenstoffatome: n-Butyl, Isobutyl und tert.-Butyl, für fünf Kohlenstoffatome: n-Pentyl, 1,1-Dimethylpropyl, 2,2-Dimethylpropyl und 2-Methylbutyl usw.

[0025] Ein chirales Zentrum ist ein Atom, z. B. ein Kohlenstoffatom, das an vier unterschiedliche Gruppen gebunden ist. Ein Molekül, das ein chirales Zentrum enthält, lässt sich nicht auf dessen Spiegelbild abbilden und wird Chiralität aufweisen, wobei Chiralität als die Händigkeit eines asymmetrischen Moleküls bezeichnet wird. Bei Abtrennung in reinem Zustand werden solche Moleküle in der Regel eine mit einem Polarimeter ermittelbare Drehung von polarisiertem Licht aufweisen.

[0026] Der Begriff „racemisches Gemisch aus d- und l-Verbindungen“ bedeutet, dass die Verbindung eine optisch aktive Gruppe enthält und das präzise Gemisch aus d- und l-Enantiomeren statistisch ermittelt ist.

[0027] Eine Triflatgruppe ist eine Trifluormethylsulfonatgruppe.

[0028] Eine Mesylatgruppe ist eine Methylsulfonylgruppe.

[0029] Eine Sharpless-Epoxidierung ist eine asymmetrische Epoxidierung, wie 1986 von A. Pfenniger in „Synthesis“, Seiten 89–116, beschrieben.

[0030] Die Bezeichnung „wässrig“ im Sinne der vorliegenden Erfindung deutet auf Gemische, die zumindest 60 Vol.-% Wasser, vorzugsweise zumindest 80 Vol.-% Wasser, und gegebenenfalls mit Wasser mischbare organische Lösungsmittel wie Alkohole, z. B. Methanol, Ethanol, 2-Propanol, Butanol, Isoamylalkohol, Octanol, Cetylalkohol usw., Glycole, z. B. Ethylenglycol, Glycerin, N-Methylpyrrolidon, Methoxypropanol, und Ketone, z. B. 2-Propanon, 2-Butanon usw. enthalten.

Thiophenverbindungen der Formel (I)

[0031] Nach einer ersten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthalten die Thiophenverbindungen der Formel (I) eine R-Gruppe, in der R eine C₄-C₂₀-Alkylgruppe ist.

[0032] Nach einer zweiten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthalten die Thiophenverbindungen der Formel (I) eine R-Gruppe, in der R eine C₆-C₁₈-Alkylgruppe ist.

[0033] Nach einer dritten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthalten die Thiophenverbindungen der Formel (I) eine R-Gruppe, in der R eine C₆-C₁₄-Alkylgruppe ist.

[0034] Nach einer vierten erfindungsgemäßen Ausführungsform enthalten die Thiophenverbindungen der Formel (I) eine R-Gruppe, wobei die R-Gruppe einen Ether-, einen Ester- oder einen Amidsubstituenten enthält oder zumindest einer der Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Sulfonat-, Phosphonat-, Halogen- und Hydroxylgruppe ausgewählt ist.

[0035] Für die Herstellung erfindungsgemäßer Thiophenverbindungen der Formel (I) eignen sich bekannte Verfahren wie die in DE 38 04 522 und in HOUBEN-WEYL, Band VI/3, Teil 3, Seiten 171–173 (1971), beschriebene Umetherungsreaktion, bei der ein Thiophen-Derivat wie 3,4-Dimethoxythiophen verwendet wird, oder die 1994 in „Electrochimica Acta“, Band 39, Seiten 1345–1347, beschriebene doppelte Williamson-Reaktion, bei der ein Thiophen-Derivat wie der Dimethylester von 3,4-Dihydroxythiophen-2,5-dicarbonsäure verwendet wird. Reagenzien für die Herstellung der Thiophen-Derivate der Formel (I) sind chirale Moleküle der Formel (II):



in der bedeuten: R^1 und R^2 unabhängig voneinander OH, Halogen, einen Mesylat-Substituenten, einen Triflat-Substituenten, einen Tosylat-Substituenten oder einen anderen Sulfonat-Substituenten, R^3 eine stereoselektiv substituierte, geradlinige oder verzweigte, gegebenenfalls substituierte C_2 - C_{18} -Alkylgruppe, C_3 - C_{18} -Cycloalkylgruppe, C_1 - C_{18} -Alkoxygruppe oder Polyethylenoxidgruppe (gegebenenfalls mit zumindest einem Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- und Sulfonatgruppe) oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe und m eine Zahl von 0 bis 3.

[0036] Für die Herstellung chiraler Moleküle der allgemeinen Formel (II) eignen sich in der organischen Chemie bekannte Standardverfahren wie z. B. asymmetrische Dihydroxylierung oder Halogenierung von Olefinen, z. B. substituiertem Ethen, Propen, 1- oder 2-Buten, 1,2-Dimethyl-3-buten-2,3,1-penten, 1-Hexen, 1-Octen, 1-Decen, eine asymmetrische Ringöffnung von Epoxiden, und eine asymmetrische Epoxidierung, z. B. eine Sharpless-Epoxidierung und anschließende Dihydroxylierung. Sie können ebenfalls durch Komplexierung eines Enantiomers mit einem chiralen Molekül aus racemischen Gemischen von Enantiomeren abgespalten werden. Verschiedene Verbindungen sind ebenfalls im Handel erhältlich, z. B. (S)-(+)-1,2-Propandiol und (S)-(+)-1,2-Dodecandiol.

Von Thiophenverbindungen der Formel (I) abgeleitete(s) Poly(3,4-alkylendioxythiophen)e

[0037] Eine fünfte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein von einer Thiophenverbindung der Formel (I) abgeleitetes Poly(3,4-alkylendioxythiophen).

[0038] Eine sechste Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Poly(3,4-alkylendioxythiophen) aus der Gruppe bestehend aus
Poly{chiral-2-hexyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin},
Poly{chiral-2-octyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin} und
Poly{chiral-2-decyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin}.

[0039] Eine siebente Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist ein Poly(3,4-alkylendioxythiophen) aus der Gruppe bestehend aus:
Poly{chiral-2-hexyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin},
Poly{chiral-2-octyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin} und
Poly{chiral-2-decyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin},
Poly{chiral-2-dodecyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin},
Poly{chiral-2-tetradecyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin},
Poly{chiral-2-hexadecyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin} und
Poly{chiral-2-octadecyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin}.

[0040] Eine achte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Poly{chiral-2-n-hexyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin}.

[0041] Eine neunte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Poly{chiral-2-n-octyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin}.

[0042] Eine zehnte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Poly{chiral-2-n-decyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin}.

en-[3,4-b]-[1,4]-dioxin}.

Chemische Polymerisation von Thiophenverbindungen der Formel (I)

[0043] Thiophenverbindungen der Formel (I) können chemisch (durch Oxidation und Reduktion) polymerisiert werden. Als Oxidationsmittel für die Oxidationspolymerisation von Thiophenen können die für die Oxidationspolymerisation von Pyrrol geeigneten Oxidationsmittel verwendet werden, wie sie beispielsweise in „Journal of the American Chemical Society“, Band 85, Seiten 454–458 (1963), und in „J. Polymer Science“, Teil A, Polymer Chemistry, Band 26, Seiten 1287–1294 (1988), beschrieben werden. Nach einer siebten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man bei der Oxidationspolymerisation preiswerte und leicht handhabbare Oxidationsmittel, z. B. Eisen-III-Salze wie FeCl_3 , die Eisen-III-Salze organischer Säuren, z. B. $\text{Fe}(\text{OTs})$, H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Alkali- und Ammoniumpersulfate, Alkaliperborate und Kaliumpermanganat.

[0044] Für die Oxidationspolymerisation von Thiophenen werden theoretisch je Mol Thiophen der Formel (I) 2,25 Äquivalente Oxidationsmittel benötigt (siehe z. B. J. Polym. Sc., Teil A, Polymer Chemistry, Band 26, S. 1287 (1988)). Praktisch wird das Oxidationsmittel in einem Überschuss von 0,1 bis 2 Äquivalenten je polymerisierbare Einheit verwendet.

[0045] Der Einsatz von Persulfaten und Eisen-III-Salzen beinhaltet den wichtigen technischen Vorteil, dass sie nicht korrosiv wirken und insbesondere im Falle der Thiophenverbindungen der Formel (I) die Oxidationspolymerisation so langsam erfolgt, dass die Thiophene und das Oxidationsmittel in gelöster Form oder als Paste zusammengebracht und auf das zu behandelnde Substrat aufgetragen werden können. Nach Auftrag der Lösung oder Paste kann die Oxidationspolymerisation durch Erwärmung des beschichteten Substrats beschleunigt werden.

[0046] Die Reduktionspolymerisation kann durch eine Stille-Kupplung (Organozinn) und Suzuki-Kupplung (Organobor) vorgenommen werden, wie 2001 in „Tetrahedron Letters“, Band 42, Seiten 155–157, bzw. 1998 in „Macromolecules“, Band 31, Seiten 2047–2056, beschrieben, oder mit Nickelkomplexen, wie 1999 in „Bull. Chem. Soc. Japan“, Band 72, Seite 621, und 1998 in „Advanced Materials“, Band 10, Seiten 93–116, beschrieben.

[0047] Thiophenverbindungen der Formel (I) können ebenfalls mit anderen polymerisierbaren heterocyclischen Verbindungen wie Pyrrol chemisch copolymerisiert werden.

Elektrochemische Polymerisation von Thiophenverbindungen der Formel (I)

[0048] Thiophenverbindungen der Formel (I) können elektrochemisch polymerisiert werden. Die elektrochemische Oxidationspolymerisation von Thiophenverbindungen der Formel (I) erfolgt bei einer Temperatur zwischen -78°C und dem Siedepunkt des verwendeten Lösemittels, vorzugsweise bei einer Temperatur zwischen -20°C und 60°C . Die Reaktionszeit, die je nach Thiophen-Typ variiert, liegt in der Regel zwischen einigen Sekunden und mehreren Stunden. Die elektrochemische Polymerisation von Thiophenverbindungen ist 1994 von Dietrich et al. in „Journal Electroanalytical Chemistry“, Band 369, Seiten 87–92, beschrieben worden.

[0049] Geeignete inerte Flüssigkeiten zur Verwendung bei der elektrochemischen Oxidation von Thiophenverbindungen der Formel (I) sind Wasser, Alkohole wie Methanol und Ethanol, Ketone wie Acetophenon, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Chloroform, Tetrachlormethan und Fluorkohlenwasserstoffe, Ester wie Ethylacetat und Butylacetat, aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol und Xylol, alifatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan, Heptan und Cyclohexan, Nitrile wie Acetonitril und Benzonitril, Sulfoxide wie Dimethylsulfoxid, Sulfone wie Dimethylsulfon, Phenylmethylsulfon und Sulfolan, flüssige alifatische Amide wie Methylacetamid, Dimethylacetamid, Dimethylformamid, Pyrrolidon, N-Methylpyrrolidon, Caprolactam, N-Methylcaprolactam, alifatische und gemischte alifatische und aromatische Ether wie Diethylether und Anisol, flüssige Harnstoffe wie Tetramethylharnstoff oder N,N-Dimethylimidazolidinon.

[0050] Bevorzugte Elektrolyt-Additive zur Verwendung bei der elektrochemischen Polymerisation von Thiophenverbindungen der Formel (I) sind freie Säuren oder die üblichen leitfähigen Salze, die in gewissem Maße löslich im benutzten Lösungsmittel sind. Besonders geeignete Elektrolyte sind Alkali-, Erdalkali- oder gegebenenfalls alkylierte Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium- oder Oxonium-Kationen in Kombination mit Perchlorat-, Tosylat-, Tetrafluorborat- oder Hexafluorphosphonat-Anionen.

[0051] Die Elektrolyt-Additive werden in solcher Menge verwendet, dass während der elektrochemischen Oxi-

ation ein Stromwert von zumindest 0,1 mA erhalten werden.

[0052] Die elektrochemische Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Bekannte Elektrodenmaterialien sind ITO-Glas, Edelmetall- oder Stahlmaschen, kohlenstoffbeladene Polymere, metallisierte Isolationsschichten und Kohlefilz.

[0053] Die Stromdichte während der elektrochemischen Oxidation kann innerhalb weiter Grenzen variieren. Nach einer elften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Stromdichte in der elektrisch leitenden Schicht zwischen 0,0001 und 100 mA/cm². Nach einer zwölften Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Stromdichte in der elektrisch leitenden Schicht zwischen 0,01 und 40 mA/cm². Bei diesen Stromdichten werden Spannungen von etwa 0,1 und 50 V erhalten.

[0054] Thiophenverbindungen der Formel (I) können ebenfalls mit anderen polymerisierbaren heterocyclischen Verbindungen wie Pyrrol elektrochemisch copolymerisiert werden.

Dispersion, die ein von einem Thiophen der Formel (I) abgeleitetes Poly(3,4-alkylendioxythiophen) enthält

[0055] Nach einer ersten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Dispersion enthält die Dispersion ferner ein Polyanion.

[0056] Nach einer zweiten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Dispersion enthält die Dispersion ferner Poly(styrolsulfonsäure).

[0057] Nach einer dritten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Dispersion ist das Dispersionsmedium ein wässriges Dispersionsmedium.

Polyanionverbindung

[0058] Die Polyanionverbindungen zur Verwendung in der erfindungsgemäßen Dispersion sind beschrieben in EP-A 440 957. Als Beispiele sind polymere Carbonsäuren, z. B. Polyacrylsäuren, Polymethacrylsäuren, oder Polymaleinsäuren und Polysulfonsäuren, z. B. Poly(styrolsulfonsäure), zu nennen. Diese Polycarbonsäuren und Polysulfonsäuren können ebenfalls Copolymere von Vinylcarbonsäuren und Vinylsulfonsäuren mit anderen polymerisierbaren Monomeren sein, z. B. Acrylsäureester, Methacrylsäureester und Styrol.

Industrielle Anwendung

[0059] Chemisch oder elektrochemisch hergestellte, von chiralen Thiophenverbindungen der Formel (I) abgeleitete Polymere weisen eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine niedrige Absorption von sichtbarem Licht und hohe Absorption von Infrarotstrahlung auf. Deshalb sind daraus hergestellte Schichten stark elektrisch leitfähig, sehr durchlässig für sichtbares Licht und wärmeschützend. Solche Polythiophene können auf eine Verschiedenheit harter und biegsamer Substrate angebracht werden, z. B. Keramik, Glas und Kunststoffe, und sind besonders geeignet für biegsame Substrate wie Kunststofffolien. Zudem lassen sich die Substrate ohne Verlust an elektrischer Leitfähigkeit der Polythiophenschicht in erheblichem Maße biegen und verformen.

[0060] Solche Polythiophene können deshalb in fotoelektrischen Geräten, Batterien, Kondensatoren und organischen und anorganischen elektrolumineszierenden Geräten, in Schichten für elektromagnetische Schirmung, in Wärmeschutzschichten, in Antistatikbeschichtungen für eine Verschiedenheit von Produkten, wozu fotografischer Film, thermografische Aufzeichnungsmaterialien und fotothermografische Aufzeichnungsmaterialien zählen, in „smart windows“ (intelligenten Fenstern), in elektrochromen Geräten, in Sensoren für organische und bioorganische Materialien, in Feldeffekttransistoren, in Druckplatten, in elektrisch leitenden Harzklebmitteln und in frei stehenden elektrisch leitenden Folien verwendet werden [siehe ebenfalls Kapitel 10 des „Handbook of Oligo- and Polythiophenes“, herausgegeben von D. Fichou, Wiley-VCH, Weinheim (1999)].

[0061] Die folgenden vergleichenden und erfindungsgemäßen Beispiele erläutern die vorliegende Erfindung. Die in diesen Beispielen angegebenen Prozentsätze und Verhältnisse sind in Gewicht ausgedrückt, wenn nichts anders vermerkt ist. Die optische Drehung der chiralen Verbindungen wird für drei Verhältnisse in n-Hexan mittels eines „Optical Activity AA10 Multi-wavelength Polarimeters“ (wellenlängenselektive Polarimeter) und einer 5 cm-Zelle mit einem Innendurchmesser von 5 mm bei 25°C und einer Wellenlänge von 365, 436, 540, 578 und 589 nm gemessen.

VERGLEICHENDES BEISPIEL 1

Synthese von chiralem 2-Methyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin

[0062] Eine Lösung von 3,4-Dimethoxythiophen (5,18 g), (S)-1,2-Propandiol (3,0 g) und p-Toluolsulfonsäuremonohydrat (100 mg) in Toluol (50 ml) wird auf 95°C erhitzt, indem ein kontinuierlicher Stickstofffluss über die Lösung geblasen wird. Nach 30 h wird das Reaktionsgemisch in Ethylacetat gegossen, mit NaHCO₃ gewaschen und die organische Phase konzentriert. Durch anschließendes Filtrieren über SiO₂ mit n-Hexan als Elutionsmittel wird ein reines Produkt (3,90 g) erhalten. GC-MS : 156 (Reinheit > 99%), ¹H-NMR (CDCl₃): δ 6,30 (2 × d, 2H), 4,26 (m, 1H), 4,15 (dd, 1H), 3,82 (dd, 1H), 1,35 (d, 3H) ppm, spezifische Drehung [α] = -46° bei 25°C und 436 nm in Hexan (c = 0,066).

VERGLEICHENDES BEISPIEL 2

Synthese von racemischem 2-Methyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin

[0063] Racemisches 2-Methyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin wird durch Umetherung von 3,4-Dimethoxythiophen mit racemischem 1,2-Propandiol synthetisiert, wie beschrieben im VERGLEICHENDEN BEISPIEL 1. Die Kennzeichen des Syntheseprodukts werden mit einem GC-MS (Gaschromatograf-Massenspektrometer) und durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Es ist keine optische Drehung sichtbar.

ERFINDUNGSGEMÄßES BEISPIEL 1

Synthese von chiralem 2-n-Decyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin

[0064] Eine Lösung von 3,4-Dimethoxythiophen (1,90 g), Toluol (30 ml), (S)-1,2-Dodecandiol (2,50 g) und p-Toluolsulfonsäuremonohydrat (100 mg) wird auf 95°C erhitzt, indem ein kontinuierlicher N₂-Fluss über die Lösung geblasen wird. Nach 24 h wird das Reaktionsgemisch in Ethylacetat gegossen, mit NaHCO₃ gewaschen und die organische Phase konzentriert. Durch anschließendes Filtrieren über SiO₂ mit n-Hexan/CH₂Cl₂ (98/2) als Elutionsmittel wird ein reines Produkt (2,40 g) erhalten. ¹H-NMR (CDCl₃): δ 6,29 (s, 2H), 4,15 (dd, 1H), 4,11 (m, 1H), 3,93 (dd, 1H), 1,67–1,20 (18H), 0,88 (t, 3H) ppm, spezifische Drehung [α] = -88° bei 25°C und 436 nm in Hexan (c = 0,066).

VERGLEICHENDES BEISPIEL 3

Synthese von racemischem 2-n-Decyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin

[0065] Racemisches 2-n-Decyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin wird durch Umetherung von 3,4-Dimethoxythiophen mit racemischem 1,2-Dodecandiol synthetisiert, wie beschrieben in BEISPIEL 1. Die Kennzeichen des Syntheseprodukts werden mit einem GC-MS (Gaschromatograf-Massenspektrometer) und durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Es ist keine optische Drehung sichtbar.

ERFINDUNGSGEMÄßES BEISPIEL 2

Synthese von chiralem 2-n-Hexyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin

[0066] Chirales 2-n-Hexyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin wird durch Umetherung von 3,4-Dimethoxythiophen mit (S)-1,2-Oktandiol synthetisiert und auf eine Reinheit von 99,69% gereinigt, wie in ERFINDUNGSGEMÄßEM BEISPIEL 1 beschrieben. Die Kennzeichen des Syntheseprodukts werden mit einem GC-MS (Gaschromatograf-Massenspektrometer) und durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Es wird eine spezifische Drehung von -100° bei 25°C und 436 nm in Hexan ermittelt.

VERGLEICHENDES BEISPIEL 4

Synthese von racemischem 2-n-Hexyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin

[0067] Racemisches 2-n-Hexyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin wird durch Umetherung von 3,4-Dimethoxythiophen mit racemischem 1,2-Oktandiol synthetisiert, wie beschrieben in BEISPIEL 1. Die Kennzeichen des Syntheseprodukts werden mit einem GC-MS (Gaschromatograf-Massenspektrometer) und durch ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Es ist keine optische Drehung sichtbar.

ERFINDUNGSGEMÄßES BEISPIEL 3

Synthese von chiralem 2-n-Octyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin

[0068] Chirales 2-n-Octyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin wird durch Umetherung von 3,4-Dimethoxythiophen mit (S)-1,2-Decandiol synthetisiert und auf eine Reinheit von 99,24% gereinigt, wie in ERFINDUNGSGEMÄßEM BEISPIEL 1 beschrieben. Die Kennzeichen des Syntheseprodukts werden mit einem GC-MS (Gaschromatograf-Massenspektrometer) und durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Es wird eine spezifische Drehung von -88° bei 25°C und 436 nm in Hexan ermittelt.

ERFINDUNGSGEMÄßES BEISPIEL 4

Synthese von chiralem 2-n-Dodecyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin

[0069] Chirales 2-n-Dodecyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin wird durch Umetherung von 3,4-Dimethoxythiophen mit (S)-1,2-Tetradecandiol synthetisiert und auf eine Reinheit von 98,01% gereinigt, wie in ERFINDUNGSGEMÄßEM BEISPIEL 1 beschrieben. Die Kennzeichen des Syntheseprodukts werden mit einem GC-MS (Gaschromatograf-Massenspektrometer) und durch $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie bestimmt. Es wird eine spezifische Drehung von -65° bei 25°C und 436 nm in Hexan ermittelt.

Elektropolymerisation der 3,4-Ethylendioxythiophen-Derivate der ERFINDUNGSGEMÄßEN BEISPIELE 1 bis 4 und der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 bis 4

[0070] Die Elektropolymerisation erfolgt bei 25°C mittels einer Standard-Dreielektrodenzelle. Die aktive Elektrode ist eine Platin-, Gold- oder Indium-Zinn-Oxid-Elektrode. Die Gegenelektrode ist eine Platinelektrode. Die Bezugselektrode ist eine Silber/0,1 M-Silberperchlorat-Elektrode in Acetonitril (0,34 V/Standardkalomelektrode).

[0071] 10^{-2} M-Acetonitrillösungen in einer der 2-Alkyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-Verbindungen der ERFINDUNGSGEMÄßEN BEISPIELE 1 bis 4 und der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 bis 5 und 0,1 M-Acetonitrillösungen in NaClO_4 werden durch Anlegen einer Spannung von 0,7–0,8 V in der in [Fig. 1](#) gezeigten Zelle polymerisiert. Bei der Elektropolymerisation wird eine Stromdichte von 5 mA cm^{-2} angewandt.

In Situ-Messungen der elektrischen Leitfähigkeit der elektropolymerisierten 3,4-Ethylendioxythiophen-Derivate der ERFINDUNGSGEMÄßEN BEISPIELE 1 bis 4 und der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 bis 4

[0072] Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit erfolgen ohne Monomer in der gleichen Dreielektrodenzelle als diejenige, in der die Elektropolymerisation vorgenommen wurde. Die Elektrode für die Messungen der Leitfähigkeit ist eine Doppelband-Platinelektrode ($0,3 \text{ cm} \times 0,01 \text{ cm}$ für jedes Band) mit einem Zwischenabstand zwischen den Bändern von $20 \mu\text{m}$, wie in [Fig. 1](#) dargestellt. Für die Beschichtung der Platinelektrode mit Polymer wird ein mC-Wert von 80 mC angelegt, wodurch die Widerstandsbedingungen beschränkt gehalten werden. Die elektrische Leitfähigkeit wird durch Anlegen einer Gleichspannung mit geringer Amplitude (in der Regel 10 mV) zwischen den Bändern gemessen und der dabei erhaltene Stromwert aufgezeichnet. Poly(3-methylthiophen) (60 S/cm) wird als elektrischer Leitfähigkeitsstandard genommen. Die Ergebnisse sind bei der Elektropolymerisation der 2-Alkyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin-Verbindungen der ERFINDUNGSGEMÄßEN BEISPIELE 1 bis 4 und der VERGLEICHENDEN BEISPIELE 1 bis 4 ermittelte elektrische Leitfähigkeitsmesswerte und sind in Tabelle 3 zusammengesetzt.

Tabelle 3

Monomer Beispiel Nr.	Polymer	Elektrische Leitfähigkeit in S cm ⁻¹
Vergleich. Beispiel 1	elektropolymerisiertes chirales 2-Methyl-2,3-dihydrothien-[3,4- <i>b</i>]-[1,4]-dioxin	350
Vergleich. Beispiel 2	elektropolymerisiertes racemisches Gemisch aus d- & l-2-Methyl-2,3-dihydrothien-[3,4- <i>b</i>]-[1,4]-dioxin	350
Erfind. Beispiel 1	elektropolymerisiertes chirales 2-n-Decyl-2,3-dihydrothien-[3,4- <i>b</i>]-[1,4]-dioxin	1500
Vergleich. Beispiel 3	elektropolymerisiertes racemisches Gemisch aus d- and l-2-n-Decyl-2,3-dihydrothien-[3,4- <i>b</i>]-[1,4]-dioxin	550
Erfind. Beispiel 2	elektropolymerisiertes chirales 2-n-Hexyl-2,3-dihydrothien-[3,4- <i>b</i>]-[1,4]-dioxin	200
Vergleich. Beispiel 4	elektropolymerisiertes racemisches Gemisch aus d- and l-2-n-Hexyl-2,3-dihydrothien-[3,4- <i>b</i>]-[1,4]-dioxin	1800
Erfind. Beispiel 3	elektropolymerisiertes chirales 2-n-Octyl-2,3-dihydrothien-[3,4- <i>b</i>]-[1,4]-dioxin	1500
Erfind. Beispiel 4	elektropolymerisiertes chirales 2-n-Dodecyl-2,3-dihydrothien-[3,4- <i>b</i>]-[1,4]-dioxin	600

[0073] Die Ergebnisse in Tabelle 3 zeigen, dass elektropolymerisiertes chirales 2-Methyl-2,3-dihydrothien-[3,4-*b*]-[1,4]-dioxin die gleiche elektrische Leitfähigkeit wie ein elektropolymerisiertes racemisches Gemisch aus d- und l-2-Methyl-2,3-dihydrothien-[3,4-*b*]-[1,4]-dioxin aufweist.

[0074] Im Vergleich zu einem elektropolymerisierten racemischen Gemisch aus d- und l-2-n-Decyl-2,3-dihydrothien-[3,4-*b*]-[1,4]-dioxin aber wird bei einem elektropolymerisierten chiralen 2-n-Decyl-2,3-dihydrothien-[3,4-*b*]-[1,4]-dioxin ein 2,7-facher Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit erhalten.

[0075] Ferner ist im Vergleich zu einem elektropolymerisierten racemischen Gemisch aus d- und l-2-n-Decyl-2,3-dihydrothien-[3,4-*b*]-[1,4]-dioxin bei einem elektropolymerisierten chiralen 2-n-Hexyl-2,3-dihydrothien-[3,4-*b*]-[1,4]-dioxin ein 9-facher Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit erhalten.

[0076] Elektropolymerisiertes chirales 2-n-Octyl-2,3-dihydrothien-[3,4-*b*]-[1,4]-dioxin und chirales 2-n-Dodecyl-2,3-dihydrothien-[3,4-*b*]-[1,4]-dioxin weisen eine elektrische Leitfähigkeit von 1.500 bzw. 600 S/cm auf.

[0077] Da diese Messungen in gleicher Weise und in der gleichen Vorrichtung wie von Groenendaal et al. in „Synthetic Metals“, Band 118(1–3), Seiten 105–109 (2001), beschrieben erfolgen, erlauben sie einen direkten Vergleich der Messwerte mit der von Groenendaal et al. für Poly(3,4-ethylendioxythiophen) angegebenen elektrischen Leitfähigkeit von 650 S cm⁻¹. Aus diesem Vergleich ergibt sich, dass elektropolymerisiertes chirales 2-n-Hexyl-2,3-dihydrothien-[3,4-*b*]-[1,4]-dioxin, chirales 2-n-Octyl-2,3-dihydrothien-[3,4-*b*]-[1,4]-dioxin und chirales 2-n-Decyl-2,3-dihydrothien-[3,4-*b*]-[1,4]-dioxin einen 2,8-fachen, 2,3-fachen bzw. 2,3-fachen Anstieg im Vergleich zu der mit Poly(3,4-ethylendioxythiophen) erhaltenen elektrischen Leitfähigkeit aufweisen.

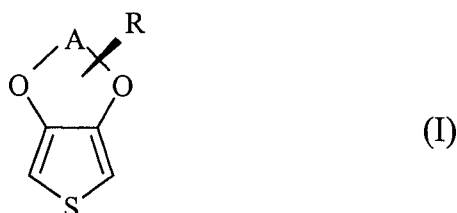
[0078] Solche In-Situ-Messungen der elektrischen Leitfähigkeit sind ein verhältnismäßig neues und sehr in-

interessantes Werkzeug zur Messung der elektrischen Leitfähigkeit von elektrochemisch polymerisierten elektrisch leitenden Polymerfolien als Funktion des Oxidationszustandes dieser Folien. Diese Technik beinhaltet eine Reihe von Vorteilen im Vergleich zu Standardmessungen der elektrischen Leitfähigkeit (2- oder 4-Punkt-Messsonde): es werden nur kleine Monomermengen (15–50 mg) benötigt, alle Monomere werden unter genau denselben Bedingungen polymerisiert, die Messungen erfolgen sehr schnell, die erhaltenen Werte der elektrischen Leitfähigkeit werden kaum durch externe Faktoren wie Feuchtigkeit, Luft usw. beeinflusst und zwar weil die Messungen unter inerten Bedingungen erfolgen, und außer der maximalen elektrischen Leitfähigkeit wird ebenfalls Information über den Einfluss des Oxidationszustandes auf die elektrische Leitfähigkeit erfasst.

[0079] Die vorliegende Erfindung kann alle beliebigen, implizit oder explizit in der vorliegenden Erfindung beschriebenen Eigenschaften oder alle beliebige Kombinationen dieser Eigenschaften oder jegliche Verallgemeinerung umfassen, ungeachtet, ob sie sich auf die vorliegende Erfindung beziehen. Aufgrund der obigen Beschreibung der vorliegenden Erfindung dürfte es den Fachleuten auf diesem Gebiet klar sein, dass hier innerhalb des Schutzbereichs der vorliegenden Erfindung zahlreiche Modifikationen möglich sind.

Patentansprüche

1. Thiophenverbindung der Formel (I):



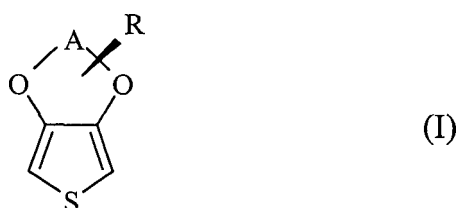
in der bedeuten:

A eine C₂-C₅-Alkylenbrücke und R eine stereoselektiv substituierte, lineare oder verzweigte C₂-C₂₄-Alkyl-, C₃-C₁₈-Cycloalkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy- oder Polyethylenoxidgruppe, die gegebenenfalls durch mindestens einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- oder Sulfonatgruppe substituiert ist, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit mindestens einem an der C₂-C₅-Alkylenbrücke substituierten chiralen Zentrum.

2. Thiophenverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe R eine C₄-C₂₀-Alkylgruppe bedeutet.

3. Thiophenverbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Gruppe R eine C₆-C₁₈-Alkylgruppe bedeutet.

4. Poly(3,4-alkylendioxythiophen), abgeleitet von einer Thiophenverbindung der Formel (I):



in der bedeuten:

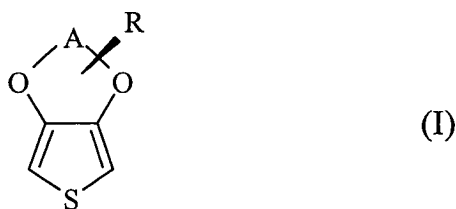
A eine C₂-C₅-Alkylenbrücke und R eine stereoselektiv substituierte, lineare oder verzweigte C₂-C₂₄-Alkyl-, C₃-C₁₈-Cycloalkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy- oder Polyethylenoxidgruppe, die gegebenenfalls durch mindestens einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- oder Sulfonatgruppe substituiert ist, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit mindestens einem an der C₂-C₅-Alkylenbrücke substituierten chiralen Zentrum.

5. Poly(3,4-alkylendioxythiophen) nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Polymeres von chiralem 2-n-Hexyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin handelt.

6. Poly(3,4-alkylendioxythiophen) nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Polymeres von chiralem 2-n-Octyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin handelt.

7. Poly(3,4-alkylendioxythiophen) nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Polymeres von chiralem 2-n-Decyl-2,3-dihydrothien-[3,4-b]-[1,4]-dioxin handelt.

8. Verfahren zur Polymerisation eines Thiophens der Formel (I):

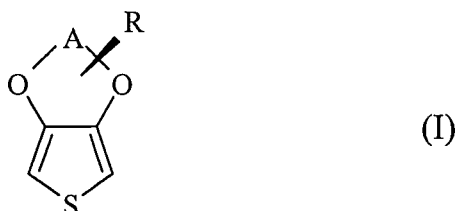


in der bedeuten:

A eine C₂-C₅-Alkylenbrücke und R eine stereoselektiv substituierte, lineare oder verzweigte C₂-C₂₄-Alkyl-, C₃-C₁₈-Cycloalkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy- oder Polyethylenoxidgruppe, die gegebenenfalls durch mindestens einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- oder Sulfonatgruppe substituiert ist, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit mindestens einem an der C₂-C₅-Alkylenbrücke substituierten chiralen Zentrum.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein chemisches oder elektrochemisches Verfahren handelt.

10. Dispersion, enthaltend ein von einer Thiophenverbindung der Formel (I):



in der bedeuten:

A eine C₂-C₅-Alkylenbrücke und R eine stereoselektiv substituierte, lineare oder verzweigte C₂-C₂₄-Alkyl-, C₃-C₁₈-Cycloalkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy- oder Polyethylenoxidgruppe, die gegebenenfalls durch mindestens einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- oder Sulfonatgruppe substituiert ist, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit mindestens einem an der C₂-C₅-Alkylenbrücke substituierten chiralen Zentrum, abgeleitetes Poly(3,4-alkylendioxythiophen).

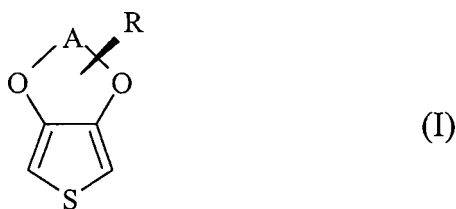
11. Dispersion nach Anspruch 10, ferner enthaltend ein Polyanion.

12. Dispersion nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Polyanion um Poly(styrolsulfonsäure) handelt.

13. Dispersion nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Dispersionsmedium wässrig ist.

14. Verwendung einer Dispersion gemäß Anspruch 10 zum Beschichten eines Gegenstands.

15. Druckpaste, enthaltend ein von einer Thiophenverbindung der Formel (I):

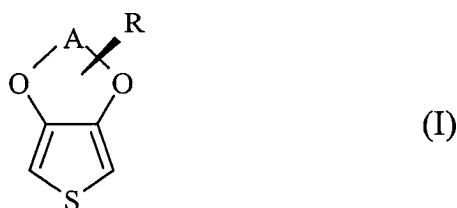


in der bedeuten:

A eine C₂-C₅-Alkylenbrücke und R eine stereoselektiv substituierte, lineare oder verzweigte C₂-C₂₄-Alkyl-, C₃-C₁₈-Cycloalkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy- oder Polyethylenoxidgruppe, die gegebenenfalls durch mindestens einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- oder Sulfonatgruppe substituiert ist, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit mindestens einem an der C₂-C₅-Alkylenbrücke substituierten chiralen Zentrum.

cke substituierten chiralen Zentrum, abgeleitetes Poly(3,4-alkylendioxythiophen).

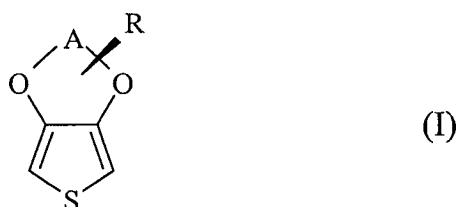
16. Elektrisch leitfähige Schicht, enthaltend ein von einer Thiophenverbindung der Formel (I):



in der bedeuten:

A eine C₂-C₅-Alkylenbrücke und R eine stereoselektiv substituierte, lineare oder verzweigte C₂-C₂₄-Alkyl-, C₃-C₁₈-Cycloalkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy- oder Polyethylenoxidgruppe, die gegebenenfalls durch mindestens einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- oder Sulfonatgruppe substituiert ist, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit mindestens einem an der C₂-C₅-Alkylenbrücke substituierten chiralen Zentrum, abgeleitetes Poly(3,4-alkylendioxythiophen).

17. Antistatikschiicht, enthaltend ein von einer Thiophenverbindung der Formel (I):



in der bedeuten:

A eine C₂-C₅-Alkylenbrücke und R eine stereoselektiv substituierte, lineare oder verzweigte C₂-C₂₄-Alkyl-, C₃-C₁₈-Cycloalkyl-, C₁-C₁₈-Alkoxy- oder Polyethylenoxidgruppe, die gegebenenfalls durch mindestens einen Substituenten aus der Gruppe bestehend aus einer Alkohol-, Amid-, Ether-, Ester- oder Sulfonatgruppe substituiert ist, oder eine gegebenenfalls substituierte Arylgruppe mit mindestens einem an der C₂-C₅-Alkylenbrücke substituierten chiralen Zentrum, abgeleitetes Poly(3,4-alkylendioxythiophen).

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

