

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN
EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad
Intelectual
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional
24 de Abril de 2008 (24.04.2008)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional
WO 2008/046949 A1

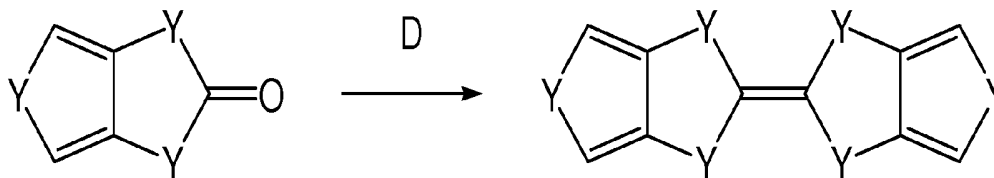
- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C07D 495/04 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2007/070170
- (22) Fecha de presentación internacional:
8 de Octubre de 2007 (08.10.2007)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P200602663 20 de Octubre de 2006 (20.10.2006) ES
- (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS** [ES/ES]; C/ Serrano 117, E-28006
Madrid (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **CRIV-
ILLERS CLUSELLA, Nuria** [ES/ES]; Instituto de
Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior
de Investigaciones Científicas, Campus Universidad
Autónoma, E-08193 Bellaterra (ES). **OXTOBY, Neil S.**
[ES/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona,
Consejo Superior de Investigaciones Científicas, Cam-
pus de la Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193

- Bellaterra (ES). **MAS TORRENT, Marta** [ES/ES];
Instituto de Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo
Superior de Investigaciones Científicas, Campus de la
Universitat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra
(ES). **VECIANA MIRÓ, Jaume** [ES/ES]; Instituto de
Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior
de Investigaciones Científicas, Campus de la Universi-
tat Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra (ES).
ROVIRA ANGULO, Concepció [ES/ES]; Instituto de
Ciencia de Materiales de Barcelona, Consejo Superior
de Investigaciones Científicas, Campus de la Universitat
Autònoma de Barcelona, E-08193 Bellaterra (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección nacional admisible): AE,
AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME,
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,
OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK,
SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa,
para toda clase de protección regional admisible): ARIPO

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR OBTAINING DERIVATIVES OF DICHALCOGENOPHENE-TETRACHALCOGENOFULVALENE AND USE THEREOF

(54) Título: PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS DEL DICALCÓGENOFENO-TETRACALCÓGENOFULVALENO Y SUS APLICACIONES



(57) Abstract: The invention relates to a method for obtaining derivatives of dichalcogenophene-tetrachalcogenofulvalene and to the use thereof, said method comprising a coupling reaction using at least one ketone (III), which may be identical or different, in the presence of a coupling agent (II) in order to produce a derivative having general formula (I). The compound (I) is easily obtained, with a greater yield, fewer reaction by-products and using an environmentally cleaner reaction. The invention is suitable for use in electronics based on plastics or organic materials.

(57) Resumen: El procedimiento de la invención comprende llevar a cabo una reacción de acoplamiento de por lo menos una cetona (III), igual o diferente, consigo misma, en presencia de un agente acoplador (II), para dar un derivado de fórmula general (I). Se obtiene el compuesto (I) de forma fácil, con mayor rendimiento, menos sub-productos de reacción y a través de una reacción más limpia desde del punto de vista medioambiental, con aplicación en el campo de la electrónica de plásticos o electrónica basada en materiales orgánicos.

WO 2008/046949 A1



(BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MT, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF,

CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional*

TITULO

PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCIÓN DE DERIVADOS DEL
DICALCÓGENOFENO-TETRACALCÓGENOFULVALENO Y SUS APLICACIONES

5 CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención tiene por objeto proporcionar un nuevo procedimiento de síntesis para la obtención de derivados de tetracalcógenofulvaleno, en particular, de derivados del dicalcógenofeno-tetracalcógenofulvaleno (DC-
10 TCF) de forma fácil, con elevado rendimiento, menos sub-productos de reacción y reacciones más limpias desde del punto de vista medioambiental.

Estos materiales muestran movilidades electrónicas muy altas, hecho que los hace muy atractivos dentro del
15 campo de la electrónica de plásticos o electrónica basada en materiales orgánicos.

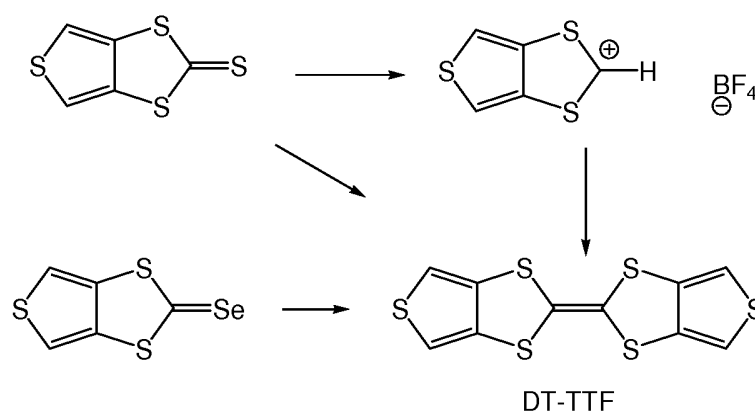
ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Los materiales basados en derivados
20 tetracalcógenofulvalenos (TCF) y, en particular derivados del tetratíafulvaleno (TTF), han sido muy estudiados en los últimos treinta años debido a que los materiales que dan lugar ofrecen propiedades eléctricas muy interesantes. Véase, por ejemplo, J. M. Williams, J. R. Ferraro, R. J.
25 Thorn, K. D. Carlson, U. Geiser, H. H. Wang, A. M. Kini, M.-H. Whangbo, *Organic Superconductors (Including Fullerenes): Synthesis, Structure, Properties, and Theory*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1992.

Los derivados del dicalcógenofeno-
30 tetracalcógenofulvaleno (DC-TCF) son tetracalcógeno-fulvalenos sustituidos simétricamente con heterocíclicos de cinco miembros.

Para la obtención del ditiofeno-tetratriafulvaleno (DT-TTF) se han descrito en la literatura los siguientes métodos de síntesis:

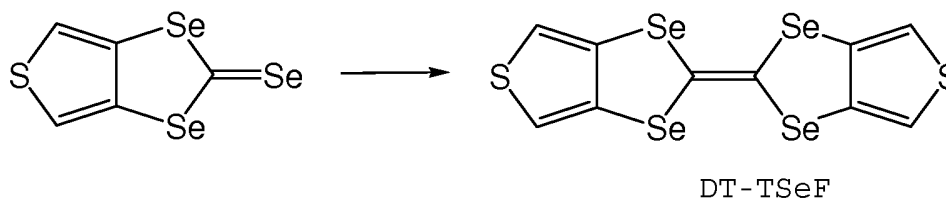
Por un lado, L.-Y Chiang, P. Shu, D. Holt, D. Cowan, J. Org. Chem. 1983, 48 4713; y C. Rovira, J. Veciana, N. Santaló, J. Tarrés, J. Cirujeda, E. Molins, J. Llorca, E. Espinosa, J. Org. Chem. 1994, 59, 3307, describen la síntesis de la tiona o selenona precursora y posterior acoplamiento de ésta. Sin embargo, el rendimiento de la reacción a través del acoplamiento de la tiona es muy bajo, siendo del orden del 20-30% en los mejores de los casos. El rendimiento de la reacción de acoplamiento a través de la selenona es mayor (58%), sin embargo, el reactivo utilizado es más tóxico. La síntesis del DT-TTF también se ha realizado a partir de la tiona a través de la sal de tetrafluoroborato, pero esta reacción también tiene un bajo rendimiento del orden del 30 % (ver P. Shu, T. Emge, D. Holt, T. Kistenmacher. M. Lee, J. Stokes, T. Poehler, A. Bloch, D. Cowan, J. Chem. Soc. Chem. Comm. 1981, 17, 920).



De forma similar, se ha sintetizado el derivado DT-TSeF por acoplamiento de la selenona precursora. No obstante, esta reacción es muy poco reproducible y se

3

obtienen sólo cantidades de producto prácticamente despreciables.

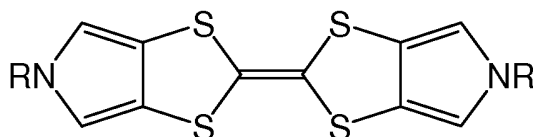


5

También de forma similar al DT-TSeF, pero a través del acoplamiento de la tiona, se ha descrito la síntesis del DSe-TTF en R. Ketcham, A. B. Hoernfeldt, S. Gronowitz, J. Org. Chem. 1984, 49(6), 1117 y la síntesis del derivado furano DF-TTF en Y. Siquot, P. Frere, T. Nozdryn, J. Cousseau, M. Salle, M. Jubault, J. Orduna, J. Garin, A. Gorgues. Tett. Lett. 1997, 38(11), 1919.

Por otro lado, también se ha descrito la obtención de derivados que contienen nitrógeno en los heterocíclicos externos. Véase K. Zong, W. Chen, M. P. Cava and R. D. Rogers, J. Org. Chem. 1996, 61, 8117. b) J. O. Jeppesen, K. Takimiya, F. Jensen, T. Brimert, K. Nielson, N. Thorup and J. Becher, J. Org. Chem. 2000, 65, 5794.

20



Sin embargo, todas estas reacciones tienen muy bajos rendimientos o utilizan reactivos tóxicos desde un punto de vista medioambiental.

Recientemente, se han preparado transistores de efecto de campo utilizando como semiconductores orgánicos el ditiofeno-tetratiafulvaleno (DT-TTF), dando lugar a dispositivos con movilidades electrónicas muy altas (véase M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira,

30

J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 984-985). Sin embargo, se debe tener en cuenta que la calidad del ditiófenotetratriafulvaleno como producto final de su obtención es una característica técnica muy importante en estos casos
5 puesto que sus propiedades eléctricas finales dependerán directamente de la calidad del producto.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

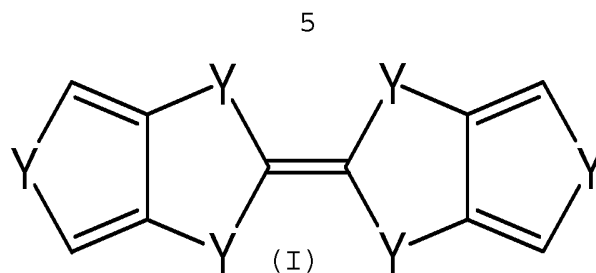
10 Descripción Breve

Un primer objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento de síntesis para la obtención de derivados del tetracalcógenofulvaleno, en particular, de derivados del dicalcógenofeno-tetracalcógenofulvaleno (DC-
15 TCF) de forma fácil, con elevado rendimiento, menos subproductos de reacción y a través de reacciones más limpias desde del punto de vista medioambiental.

Un segundo objeto de la presente invención se refiere a la utilización de dicho derivado del
20 dicalcógenofeno-tetracalcógenofulvaleno (DC-TCF) obtenido según el procedimiento del primer aspecto de la invención en el campo de la electrónica de plásticos o electrónica basada en materiales orgánicos, en particular, para la preparación de un dispositivo electrónico tal como un
25 transistor de efecto de campo.

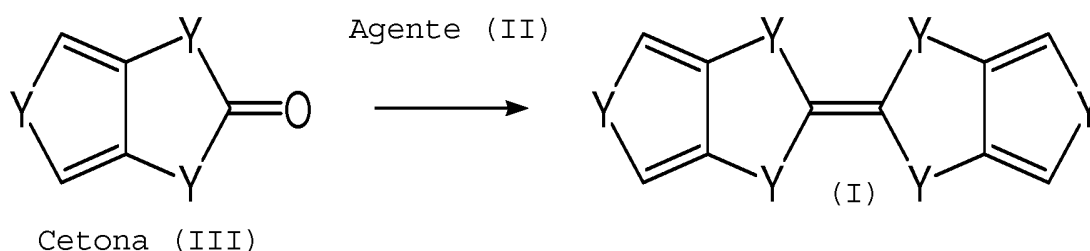
Descripción detallada de la invención

De acuerdo con el primer objeto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para la
30 obtención de derivados del dicalcógenofeno-tetracalcógenofulvaleno (DC-TCF) de fórmula general (I):



donde **Y** representa un átomo calcógeno, igual o diferente, seleccionado entre oxígeno, azufre, selenio y/o telurio, caracterizado por el hecho de que tiene lugar, en presencia de un agente acoplador (II), una reacción de acoplamiento de por lo menos una cetona (III), igual o diferente, consigo misma, donde **Y** tiene el significado definido más arriba, de acuerdo con la reacción:

10



para dar un derivado de fórmula general (I).

15

En la presente invención por "Agente acoplador (II)" se entiende cualquier compuesto capaz de acoplar una cetona (III) consigo misma, para dar un derivado de dicalcógenofeno-tetracalcógenofulvaleno de fórmula (I). Preferiblemente, dicho agente acoplador (II) es un derivado trialquilfosfito de C1 a C6 o trifenilfosfito, o un derivado trialquilfosfina de C1 a C6 o trifenilfosfina. Todavía más preferiblemente dicho agente acoplador (II) es trimetilfosfito. Este agente se utiliza a menudo en este tipo de reacciones debido a que es fácil eliminarlo.

25

Ventajosamente, dicha reacción se lleva a cabo a presión ambiente y temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, aunque también queda dentro del alcance de la

presente invención una temperatura de reacción comprendida entre -78°C y la temperatura de ebullición de la mezcla de reacción, y a una presión comprendida entre 2×10^{-3} Bar y 300 Bars.

5 La reacción también puede llevarse a cabo en presencia de un disolvente orgánico en el que la cetona (III) y el agente acoplador (II) sean solubles. Entre los disolventes orgánicos preferibles puede destacarse el tolueno y el benzeno.

10 Un segundo objeto de la presente invención se refiere a la utilización de dicho derivado del dicalcogénofeno-tetracalcogénofulvaleno (DC-TCF) obtenido según el procedimiento del primer aspecto de la invención en el campo de la electrónica de plásticos o electrónica
15 basada en materiales orgánicos, en particular, para la preparación de un dispositivo electrónico tal como un transistor de efecto de campo.

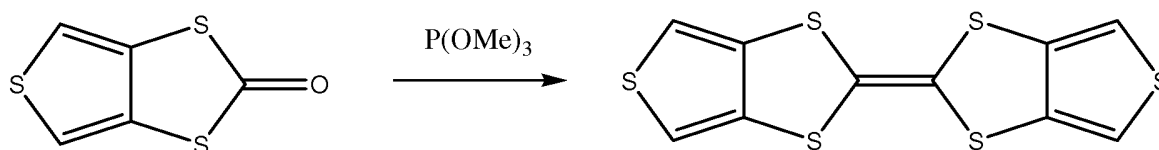
EJEMPLOS DE REALIZACIÓN

20 A continuación, se incluye una realización práctica de la invención dentro del alcance de protección de la presente invención definido por las reivindicaciones adjuntas, sin que ello represente una limitación de la misma.

25

Ejemplo 1: Síntesis del ditiofeno-tetratiafulvaleno

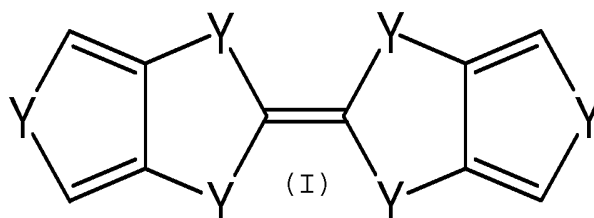
A 0,660 g de tieno[3,4-d][1,3]ditiol-2-ona se añade 5 ml de trimetilfosfito. La solución resultante se deja a reflujo durante 8 horas. Durante este tiempo va precipitando un
30 sólido amarillo que se separa por filtración y se caracteriza como ditiofeno-tetratiafulvaleno (0,361 g). El rendimiento de la reacción es del 60 %.



- 5 Los transistores de efecto de campo preparados (véase M. Mas-Torrent, M. Durkut, P. Hadley, X. Ribas, C. Rovira, J. Am. Chem. Soc. 2004, 126, 984-985) con el ditiufenotetratíafulvaleno obtenido mostraron movilidades electrónicas entre 1 y 3,6 cm^2/Vs .

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la obtención de derivados del dicalcógenofeno-tetracalcógenofulvaleno de fórmula general (I):

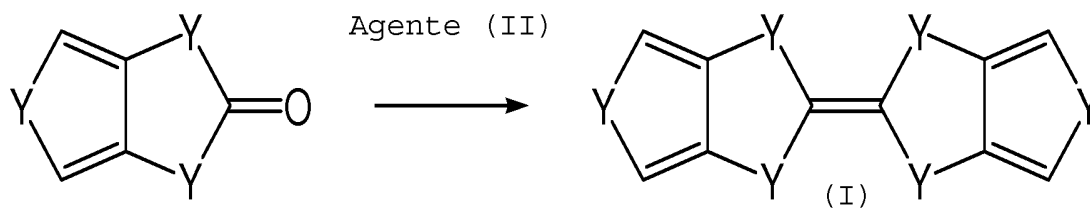


5

donde **Y** representa un átomo calcógeno, igual o diferente, seleccionado entre oxígeno, azufre, selenio y/o telurio,

caracterizado por el hecho de que tiene lugar, en presencia de un agente acoplador (II), una reacción de acoplamiento de por lo menos una cetona (III), igual o diferente, consigo misma, donde Y tiene el significado definido más arriba, de acuerdo con la reacción:

10



15

Cetona (III)

para dar un derivado de fórmula general (I).

2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha reacción se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -78°C y temperatura de ebullición de la mezcla de reacción.

3. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha reacción se lleva a cabo a una presión comprendida entre 2×10^{-3} Bar y 300Bars.

25

4. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicha reacción se lleva a cabo a presión ambiente y temperatura de ebullición de la muestra.

5

5. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que dicho agente acoplador (II) se selecciona entre un trialquilfosfito de C1 a C6, un trifenilfosfito, una trialquilfosfina de C1 a C6 o una

10 trifenilfosfina.

6. Procedimiento según la reivindicación 5, caracterizado por el hecho de que dicho agente acoplador (II) es trimetilfosfito.

15

7. Utilización de un derivado del dicalcógenofenotetracalcógenofulvaleno (DC-TCF) obtenido según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el campo de la electrónica de plásticos o electrónica basada en materiales

20 orgánicos.

8. Utilización de un derivado del dicalcógenofenotetracalcógenofulvaleno (DC-TCF) obtenido según cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 6 para la fabricación de un

25 dispositivo electrónico.

9. Utilización de un derivado del dicalcógenofenotetracalcógenofulvaleno (DC-TCF) según la reivindicación 8, para la fabricación de un transistor de efecto de campo.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2007/070170

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 495/04 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CIBEPAT,EPODOC,WPI,REGISTRY,CAS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CHIANG et al, Journal Organic Chemistry 1983, vol. 48, pages 4713-4717 (American Chemical Society). "Chemistry in route to Bithieno[3,4-d]-1,3-dithiole (DTTTF) and its selenium analogue" see pág. 4714 column derecha final, pág. 4715 column izquierda, esquemas I and II citada in the application	1-9
A	ROVIRA et al, Journal Organic Chemistry 1994, vol. 59, pages 3307-3313 (American Chemical Society). "Synthesis of several isomeric tetrethiafulvalene electron donors with peripheral sulfur atoms"	1-9

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T"

later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y"

document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&"

document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 January 2008 (15.01.2008)

Date of mailing of the international search report

(05/02/2008)

Name and mailing address of the ISA/
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.

Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

P. Fernández Fernández

Telephone No. +34 91 349 5489

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2007/070170

C (continuation).		DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT
Category*	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>see page 3308 column izquierda paragraph final, esquema I citada in the application</p> <p>SIQUOT et al, Tetrahedron Letters 1997, vol. 38, n° 11, pages 1919-1922 (Elsevier Science). "Synthesis and electrochemical properties of fused [3,4]furano-tetrathiafulvalenes" see page 1920 ruta A citada in the application</p>	1-9

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº
PCT/ ES 2007/070170

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C07D 495/04 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C07D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

CIBEPAT,EPODOC,WPI,REGISTRY,CAS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	CHIANG et al, Journal Organic Chemistry 1983, vol. 48, páginas 4713-4717 (American Chemical Society). "Chemistry en route to Bithieno[3,4-d]-1,3-dithiole (DTTTF) and its selenium analogue" ver pág. 4714 columna derecha final, pág. 4715 columna izquierda, esquemas I y II citada en la solicitud	1-9
A	ROVIRA et al, Journal Organic Chemistry 1994, vol. 59, páginas 3307-3313 (American Chemical Society). "Synthesis of several isomeric tetrethiafulvalene electron donors with peripheral sulfur atoms"	1-9

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.		
"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.

15 Enero 2008 (15.01.2008)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

05 de febrero de 2008 (05/02/2008)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
Nº de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

P. Fernández Fernández

Nº de teléfono +34 91 349 5489

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES 2007/070170

C (continuación).		DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	<p>ver página 3308 columna izquierda párrafo final, esquema I citada en la solicitud</p> <p>SIQUOT et al, Tetrahedron Letters 1997, vol. 38, n° 11, páginas 1919-1922 (Elsevier Science). "Synthesis and electrochemical properties of fused [3,4]furano-tetrathiafulvalenes" ver página 1920 ruta A citada en la solicitud</p>	1-9