

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 021**

21 Número de solicitud: 201531835

51 Int. Cl.:

C07D 471/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

18.12.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

18.07.2017

56 Se remite a la solicitud internacional:

PCT/ES2016/070905

71 Solicitantes:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (70.0%)**

C/ Serrano, nº 117

28006 Madrid ES y

UNIVERSIDAD DE CÓRDOBA (30.0%)

72 Inventor/es:

GARCÍA FRUTOS, Eva María;

CAMACHO DELGADO, Luis y

DE MIGUEL ROJAS, Gustavo

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **COMPUESTOS DERIVADOS 7,7'-DIAZAIISOINDIGO Y SUS USOS**

57 Resumen:

Compuestos derivados 7,7'-diazaisoíndigo y sus usos. Uso de compuestos derivados de 7,7'-diazaisoíndigo como componentes para la fabricación de células solares, en concreto de células fotovoltaicas orgánicas. La invención también se refiere a unos compuestos nuevos derivados 7,7'-diazaisoíndigo sustituidos en posiciones 5,5', preferiblemente por átomos de halógeno.

ES 2 625 021 A1

Compuestos derivados 7,7'-diazaisoindigo y sus usos**DESCRIPCIÓN**

5 La presente invención se refiere al uso de compuestos derivados de 7,7'-diazaisoindigo como componente para la fabricación de células solares, en concreto de células fotovoltaicas. Además, la invención se refiere a unos compuestos derivados 7,7'-diazaisoindigo sustituidos en posiciones 5,5'.

10 ESTADO DE LA TÉCNICA

Las moléculas orgánicas π -conjugadas juegan un papel muy importante tanto en el área del magnetismo, de la fotónica, como de la electrónica debido a la comunicación π -electrónica entre los diferentes anillos. Durante las últimas décadas, el campo de la electrónica orgánica ha evolucionado de forma rápida y progresiva debido a su prometedora aplicación en diodos emisores de luz (OLEDs) o células fotovoltaicas (OPVs).

20 Los semiconductores orgánicos ofrecen grandes expectativas en el desarrollo de dispositivos no solo por el bajo precio, por preparación de grandes zonas flexibles (propiedades difíciles de lograr con la electrónica convencional), sino también por la posibilidad de modular propiedades claves (luminiscencia, absorción, banda de energía y el transporte de carga). Por otra parte, en los últimos años, la demanda mundial de energía está creciendo rápidamente. Es por eso, que las energías renovables y la energía solar en particular, son el futuro de la generación de energía. Las energías renovables son aquellas energías que provienen de recursos naturales que no se agotan. La energía solar es una energía renovable, obtenida a partir del aprovechamiento de la radiación electromagnética procedente del Sol. En la energía solar fotovoltaica se obtiene electricidad, directamente a partir de la radiación solar

25 mediante un dispositivo semiconductor denominado célula fotovoltaica. De entre todas las células fotovoltaicas, las células fotovoltaicas orgánicas en las que al menos una capa activa se compone de moléculas orgánicas han sido ampliamente estudiadas debido al bajo coste de los semiconductores orgánicos.

35 Diferentes clases de materiales orgánicos π -conjugados tanto dadores como

aceptores han causado gran atracción en los últimos años, aunque los aceptores han sido menos estudiados debido a su alta reactividad y estabilidad. De entre todos los aceptores descritos en la bibliografía los aceptores basados en materiales con grupos amida/imida en la molécula, son los que presentan excelentes estabilidades ambientales. Uno de los aceptores con este grupo imida/amida más empleado ha sido el isoindigo (Romain Stalder et al. *Chem. Mater* 2014, 26, 664-678) aunque muy pocas variaciones o modificaciones ha habido de la unidad central hasta la fecha.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

10

En la presente invención se proporciona unos compuestos derivados del 7,7'-diazaisoindigo cuyos experimentos fotofísicos en distintos disolventes han demostrado un *quenching* de la fluorescencia con tiempos de vida más cortos en disolventes con mayor polaridad o menor viscosidad. Estos resultados son explicados debido a la presencia de un mecanismo de desactivación no radiativo que sucede a través de una intersección cónica, como también ocurre en la molécula de isoindigo. En comparación con esta última molécula, el proceso de desactivación es mucho más lento en el caso de 7,7'-diazaisoindigo debido al ajuste de la energía de los orbitales al insertar el átomo de nitrógeno. La consecuencia más clara de la distinta cinética de desactivación para el isoindigo y el 7,7'-diazaisoindigo es la ausencia de fluorescencia en el caso del primero y la medida de una cierta señal de emisión en el caso del segundo. Esta desaceleración de la cinética de desactivación del estado excitado en el caso del 7,7'-diazaisoindigo es lo que le confiere una importante ventaja respecto al isoindigo para su uso en células solares, tanto las sensibilizadas por colorante como las de polímero.

15

20

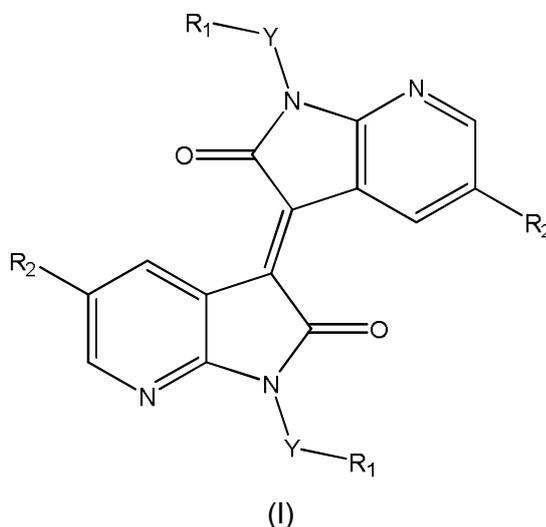
25

30

35

En ambos casos, la molécula de 7,7'-diazaisoindigo actúa absorbiendo el espectro electromagnético, lo cual promueve el paso de un electrón a un estado excitado que puede regresar al estado fundamental sino es atrapado por una molécula aceptora de electrones. El rendimiento global de una célula solar va a depender de la eficiencia del proceso de transferencia de ese electrón excitado a la molécula aceptora, el cual esta inversamente relacionado con la cinética de desactivación del estado excitado. Por lo tanto, debido a que el proceso de desactivación en el caso del 7,7'-diazaisoindigo es más lento que para el isoindigo, la eficiencia de transferencia de electrones hacia el sistema aceptor será mayor para el caso del 7,7'-diazaisoindigo y por lo tanto la eficiencia global es mayor.

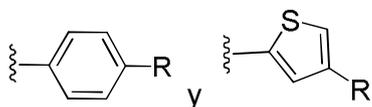
Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula general (I)



donde: Y se selecciona de entre CH₂, O, NH, C(O), S, S(O), NHC(O) y (O)CNH;

R₁ es un alquilo C₁-C₁₆; y

10 R₂ se selecciona de entre hidrógeno, halógeno y uno de los siguientes grupos:



donde R es un grupo alquilo C₁-C₁₆, preferiblemente es un alquilo C₃-C₁₁,

o cualquiera de sus isómeros, como componente activo para la fabricación de células solares, preferiblemente de células fotovoltaicas orgánicas.

15

Las células solares y en concreto las células fotovoltaicas orgánicas comprenden en su estructura al menos una capa activa que se compone de moléculas orgánicas, por tanto como "componente activo" nos referimos en la presente invención a un componente, seleccionado de entre al menos un compuesto de fórmula general (I) de la presente invención, comprendido en dicha capa activa.

20

El término "alquilo" se refiere, en la presente invención, a cadenas alifáticas, lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 16 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo, pentilo, dodecilo, etc.

25 Preferiblemente el grupo alquilo tiene de 2 a 14 átomos de carbono, más preferiblemente de 3 a 11 átomos de carbono. Los grupos alquilo pueden estar

opcionalmente sustituidos por uno o más sustituyentes tales como halógeno, hidroxilo, azida, ácido carboxílico o un grupo sustituido o no sustituido, seleccionado de entre amino, amido, éster carboxílico, éter, tiol, acilamino o carboxamido.

5 El término "halógeno" se refiere, en la presente invención, a un átomo de cloro, bromo, flúor o yodo, preferiblemente es bromo.

10 Los compuestos de la presente invención representados por la fórmula (I) pueden incluir isómeros, incluyendo isómeros ópticos o enantiómeros, dependiendo de la presencia de centros quirales. Los isómeros, enantiómeros o diastereoisómeros individuales y las mezclas de los mismos caen dentro del alcance de la presente invención. Los enantiómeros o diastereoisómeros individuales, así como sus mezclas, pueden separarse mediante técnicas convencionales. Preferiblemente los isómeros son enantiómeros trans (*E*).

15

En una realización preferida del uso del compuesto de fórmula (I), R₂ es hidrógeno o halógeno, más preferiblemente R₂ es hidrógeno o bromo.

En una realización preferida del uso del compuesto de fórmula (I), Y es CH₂.

20

En otra realización preferida del uso del compuesto de fórmula (I), R₁ es un alquilo C₃-C₁₁.

25 En otra realización más preferida del uso del compuesto de fórmula (I), los compuestos se seleccionan de entre:

(*E*)-1,1'-dihexil-[3,3'-bipirrol[2,3-*b*]piridinilideno]-2,2'(1*H*,1'*H*)-diona,

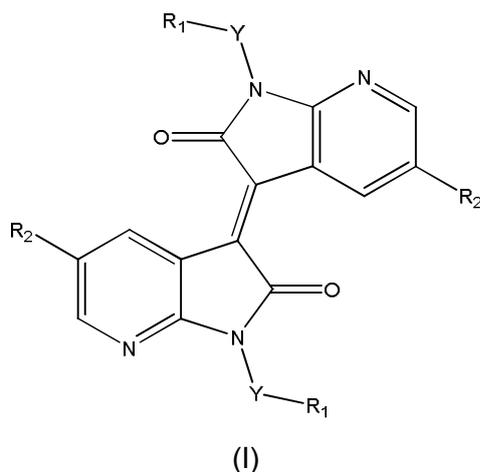
(*E*)-1,1'-dibutil-[3,3'-bipirrol[2,3-*b*]piridinilideno]-2,2'(1*H*,1'*H*)-diona,

(*E*)-1,1'-dioctil-[3,3'-bipirrol[2,3-*b*]piridinilideno]-2,2'(1*H*,1'*H*)-diona y

(*E*)-5,5'-dibromo-1,1'-didodecil-[3,3'-bipirrol[2,3-*b*]piridinilideno]-2,2'(1*H*,1'*H*)-diona.

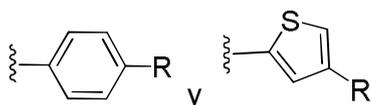
30

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula (I) o cualquiera de sus isómeros como se ha definido anteriormente:



donde: Y y R₁ se han descrito anteriormente; y

5 R₂ se selecciona de entre halógeno y uno de los siguientes grupos:



donde R es un grupo alquilo C₁-C₁₆.

10 En una realización preferida del compuesto de fórmula (I), R₂ es un halógeno, más preferiblemente R₂ es bromo.

En otra realización preferida del compuesto de fórmula (I), Y es CH₂.

15 En otra realización preferida del compuesto de fórmula (I), R₁ es un alquilo C₃-C₁₁.

En otra realización más preferida del compuesto de fórmula (I), el compuesto es (*E*)-5,5'-dibromo-1,1'-didodecil-[3,3'-bipirrolo[2,3-*b*]piridinilideno]-2,2'(1*H*,1'*H*)-diona.

20 Otro aspecto más de la presente invención se refiere a los compuestos (*E*)-1,1'-dihexil-[3,3'-bipirrolo[2,3-*b*]piridinilideno]-2,2'(1*H*,1'*H*)-diona y (*E*)-1,1'-dibutil-[3,3'-bipirrolo[2,3-*b*]piridinilideno]-2,2'(1*H*,1'*H*)-diona.

25 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la

invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

5

FIG. 1 Imagen de microscopio óptico del compuesto **4** obtenido por evaporación lenta del compuesto en diclorometano.

10

FIG. 2 (A) Espectros de absorción normalizados (a $\lambda = 284$ nm) de las tres moléculas investigadas, **3** (línea continua), **2** (línea discontinua) y **1** (línea punteada) en CCl_4 . (b) Espectros de excitación (línea continua, $\lambda_{\text{em}} = 650$ nm) y de emisión de **2** en CCl_4 diferentes longitudes de onda de excitación, $\lambda_{\text{exc}} = 475$ nm (línea discontinua), $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm (línea punteada) y $\lambda_{\text{exc}} = 280$ nm (línea de puntos-discontinua).

15

FIG. 3 (A) Espectros de emisión de **2** en diferentes disolventes: CCl_4 (1), tolueno (2), ciclohexanol (3), anisol (4), CH_2Cl_2 (5), EtOH (6) y ACN (7). $\lambda_{\text{exc}} = 475$ nm. (B) Espectros de emisión normalizados de **2** en diferentes disolventes: CCl_4 (1), tolueno (2), anisol (3), CH_2Cl_2 (4), EtOH (5) y ACN (6). $\lambda_{\text{exc}} = 475$ nm. (C) Desplazamiento de Stokes $\Delta\nu$ versus Δf para las tres moléculas, **1** (triángulos), **2** (círculos) y **3** (cuadrados). La línea recta es el mejor ajuste lineal a los puntos de datos de **1**.

20

EJEMPLOS

25

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

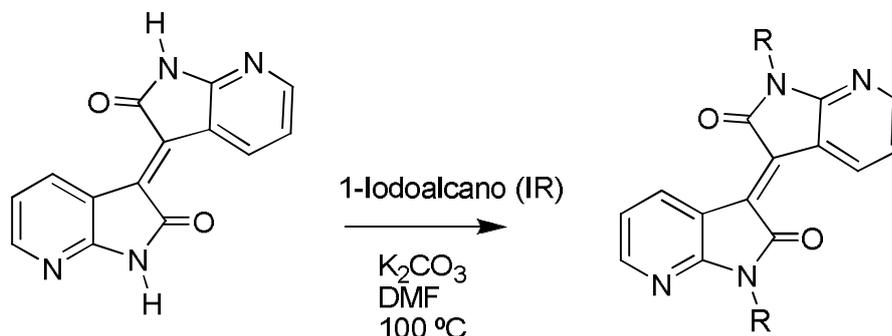
Ejemplo 1: Síntesis de los compuestos de fórmula (I)

Compuestos 1 a 3

30

La síntesis del *N,N*-dialquil 7,7'-diazaisoindigo (Esquema 1) fue llevada a cabo mediante la alquilación de una mezcla de 7,7'-diazaisoindigo (25 mg, 0,09 mmol), 1-iodoalcano (0,21 mmol) y K_2CO_3 (39,2 mg, 0,28 mmol) en 2 ml de dimetilformida (DMF) se calentó a 100 °C entre 16-18 horas. La disolución roja se disolvió en CH_2Cl_2 , se lavó con agua, y se secó con MgSO_4 anhidro. El disolvente se evaporó y el residuo se cromatógrafió sobre gel de sílice para dar un sólido rojo.

35



Esquema 1

5

Compuesto 1: R = C₈H₁₇

(E)-1,1'-dioctil-[3,3'-bipirrolo[2,3-*b*]piridinilideno]-2,2'(1*H*,1'*H*)-diona (1): Columna cromatográfica (hexano:acetona, 5:1); rendimiento: 65%, ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 9.46 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 1.4 Hz, 2H) 8.24 (dd, *J* = 5.1 Hz, *J* = 1.4 Hz, 2H), 7.02 (dd, *J* = 5.1 Hz, *J* = 7.8 Hz, 2H), 3.90 (t, *J* = 7.5 Hz, 4H), 1.76 (m, 4H), 1.24 (m, 20H), 0.87 (t, *J* = 6.5 Hz, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ 167.6, 157.7, 150.2, 137.5, 132.3, 118.4, 116.1, 39.4, 31.8, 29.2, 29.2, 27.8, 27.0, 22.6, 14.1; UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C) λ_{max} (ε) 283 (30690), 327 (12034), 477 (5069); MALDI-TOF MS *m/z* 489 (M⁺); HRMS (MALDI-TOF) calculado para C₃₀H₄₀N₄O₂: 489.3224, encontrado: 489.3240.

15

Compuesto 2: R = C₆H₁₃

(E)-1,1'-dihexil-[3,3'-bipirrolo[2,3-*b*]piridinilideno]-2,2'(1*H*,1'*H*)-diona (2): Columna cromatográfica (hexano:acetona, 3:1); rendimiento: 55%, punto de fusión: 124-126 °C; ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 9.46 (dd, *J* = 8 Hz, *J* = 2 Hz, 2H), 8.24 (dd, *J* = 5.1 Hz, *J* = 1.6 Hz, 2H), 7.02 (dd, *J* = 5.1 Hz, *J* = 7.8 Hz, 2H), 3.90 (t, *J* = 7 Hz, 4H), 1.76 (m, 4H), 1.24 (m, 36H), 0.88 (t, *J* = 6.8 Hz, 6H); ¹³C NMR (50 MHz, CDCl₃) δ 167.6, 157.7, 150.2, 137.5, 132.3, 118.4, 116.1, 39.4, 31.85, 27.8, 26.7, 22.5, 14.01; UV-vis (CH₂Cl₂, 25 °C) λ_{max} (ε) 283 (39478), 327 (15100), 477 (5943); MALDI-TOF MS *m/z* 433 (M⁺); HRMS (MALDI-TOF) calculado para C₂₆H₃₂N₄O₂: 433.2598, encontrado: 433.2599.

20

25

Compuesto 3: R = C₄H₉

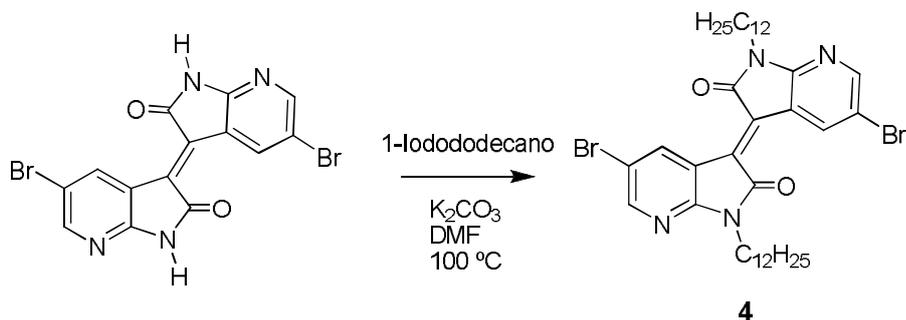
(E)-1,1'-dibutil-[3,3'-bipirrolo[2,3-*b*]piridinilidene]-2,2'(1*H*,1'*H*)-diona (3): Columna cromatografía (hexano:acetona, 6:1), rendimiento: 60%, punto de fusión: 176-179 °C, ¹H NMR (200 MHz, CDCl₃) δ 9.45 (dd, *J* = 8.0 Hz, *J* = 1.6 Hz, 2H), 8.23 (dd, *J* = 5.1

30

Hz, $J = 1.7$ Hz, 2H), 7.0 (dd, $J = 5.1$ Hz, $J = 7.9$ Hz, 2H), 3.90 (t, $J = 7$ Hz, 4H), 1.76 (m, 4H), 1.24 (m, 36H), 0.88 (t, $J = 6.8$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 167.6, 157.7, 150.2, 137.5, 132.3, 118.4, 116.1, 39.2, 29.8, 20.2, 13.8; UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} (ϵ) 282 (41501), 328 (15861), 477 (6300); MALDI-TOF MS m/z 377 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{N}_4\text{O}_2$: 377.1972, encontrado: 377.1988.

Compuesto 4

La síntesis del *N,N*-didodecil 5,5'-dibromo-7,7'-diazaisoindigo (Esquema 2) fue llevada a cabo mediante la alquilación del 5,5'-dibromo-7,7'-diazaisoindigo (29 mg, 0,07 mmol) mediante 1-iodododecano (0,04 ml, 0,10 mmol) en presencia K_2CO_3 (28,2 mg, 0,20 mmol) en 2 ml de DMF se calentó a 100°C durante 20 h. La disolución roja se disolvió en CH_2Cl_2 , se lavó con agua, y se secó con MgSO_4 anhidro. El disolvente se evaporó y el residuo se cromatografió sobre gel de sílice (hexano:diclorometano, 3:1) para dar un sólido rojo (**4**) (14 mg, 56%):



Esquema 2

(E)-5,5'-dibromo-1,1'-didodecyl-[3,3'-bipyrrolo[2,3-b]pyridinylidene]-2,2'(1H,1'H)-dione (4**):** ^1H NMR (200 MHz, CDCl_3) δ 9.65 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 8.32 (d, $J = 2.2$ Hz, 2H), 3.88 (t, $J = 7.3$ Hz, 4H), 1.73 (m, 4H), 1.25 (m, 36H), 0.87 (t, $J = 6.4$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (50 MHz, CDCl_3) δ 167.0, 156.4, 151.1, 139.9, 132.2, 117.1, 113.9, 39.6, 31.9, 29.6, 29.5, 29.3, 29.3, 27.6, 26.9, 22.7, 14.1; UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} (ϵ) 292 (30260), 334 (9963), 502 (2453); MALDI-TOF MS m/z 759 (M^+); HRMS (MALDI-TOF) calculado para $\text{C}_{38}\text{H}_{55}\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_2$: 759.2654, encontrado: 759.2670.

Ejemplo 2. Geometrías moleculares de los compuestos anteriores

Las geometrías moleculares de los diferentes compuestos (**1** a **3**) en fase gaseosa fueron optimizadas sin restricciones de simetría mediante la teoría del funcional de la densidad (DFT) utilizando funcionales híbridos B3LYP y un conjunto base 6-311+G**.

Todos los cálculos puntuales de energía se llevaron a cabo con el nivel B3LYP/6-311++G(2d,p), mientras que las energías de transición verticales de **3** y *N,N*-dibutil isoindigo se calcularon con DFT dependiente del tiempo (TD-DFT) al nivel de la teoría B3LYP/6-311++G(2d,p).

5

La geometría molecular optimizada para **3** y *N,N*-dibutil isoindigo calculada al nivel B3LYP/6-311+G** de la teoría, muestra que las estructuras minimizadas difieren en el valor de ángulo diedro (ángulo de torsión entre los dos fragmentos aza-oxindol), con 4° y 16° para **3** y *N,N*-dibutil isoindigo, respectivamente. El último valor para el derivado de isoindigo está en consonancia con la observada en la literatura para el isoindigo no sustituido y el *N,N*-dimetil, ~15°, lo que indica la pequeña influencia de la cadena de N-alquilo en el ángulo de torsión (sin impedimento estérico) (L. A. Estrada et al. *Macromolecules* 2013, 46, 8832-8844; E. A. Perpète et al. *J. Phys. Chem A* 2006, 110, 5629-5639.). En los compuestos diaza isoindigo, se observó el mismo comportamiento, es decir, un cambio insignificante del ángulo de torsión en los compuestos con cadenas N-alquílicas más largas, 3° y 4° para **1** y **2**, respectivamente. Por lo tanto, la sustitución diaza en **1** a **3** impone claramente una estructura más plana en la molécula, lo que constituye un resultado relevante debido al pequeño cambio respecto a la contraparte isoindigo. El ángulo diedro en esta familia de compuestos es gobernado, básicamente, por el efecto de aplanamiento de la columna vertebral π -conjugada, y por el impedimento estérico que fuerza al sistema a cierta rotación alrededor del doble enlace central. Sin embargo, la inserción del átomo de N no debería afectar significativamente a los dos factores anteriores. Nos inclinamos por atribuir el cambio en el ángulo diedro a las atracciones electrostáticas entre los grupos carbonilo y los átomos de H unidos al C en la posición 4 en cada uno de los restos aza-oxindol. Así, de la mayor electronegatividad del átomo N vs C, se infiere que sobre los átomos de C debe existir una carga positiva parcial en el fragmento piridínico debido a efectos mesoméricos e inductivos. Este comportamiento puede ser visualizado en los mapas de potencial electrostático, que describen la energía de interacción de las moléculas con una carga puntual positiva. Así, se observó en el átomo de H unido al átomo de C en la posición 4, un potencial más positivo en **3** en comparación al *N,N*-dibutil isoindigo. Por lo que esta carga positiva extra en **3** debe generar una atracción electrostática con la carga negativa parcial del grupo carbonilo favoreciendo la estructura plana de la molécula.

35

Se determinaron las superficies de isodensidad ($0,032 \text{ e/bohr}^3$) y las energías de los orbitales moleculares frontera de **3** y *N,N*-dibutil isoindigo, calculadas al nivel B3LYP/6-311++G(2d,p) de la teoría. Las mismas superficies fueron calculados para **1** y **2** donde la sustitución aza conduce a alguna variación en las energías de los orbitales de frontera (FOEs): así, tanto el orbital HOMO como el LUMO se estabilizan con energías similares, $\sim 0,35 \text{ eV}$. Este efecto se atribuye enteramente al carácter dador de electrones del átomo de N del grupo aza-oxindol, ya que resultados similares han sido reportados en estructuras piridínicas, donde no se observan cambios significativos en la separación entre las energías de los orbitales HOMO y LUMO (D. Chen, et al. *J. Mater. Chem. C* 2014, 2, 9565-9578). Un examen detallado de los coeficientes de las CLOA de los orbitales HOMO y LUMO revela que la ubicación de estos orbitales es casi idéntica en ambas moléculas. El orbital HOMO se distribuye homogéneamente sobre la región π -conjugada (unidad de estilbeno), mientras que el orbital LUMO se localiza preferentemente en los grupos oxo-pirrolidina. Esta configuración denota cierto carácter de transferencia de carga intramolecular para la transición HOMO \rightarrow LUMO, como se ha indicado anteriormente para el isoindigo. En los derivados de 7,7'-diazaisoindigo, el mayor carácter dador de electrones del grupo piridina puede reforzar la naturaleza de transferencia cargar de la transición de menor energía. Por último, se calcularon los momentos dipolares de los estados fundamentales. Curiosamente, la molécula de 7,7 '-diazaisoindigo posee un momento dipolar casi nulo ($\sim 0,02 \text{ D}$) en contraposición al valor obtenido para el *N,N*-dibutil isoindigo ($0,6 \text{ D}$), lo que coincide bien con el reportado para el *N,N*-dimetil isoindigo ($\sim 0,5 \text{ D}$). Este resultado se explica por el diferente ángulo diedro en las dos moléculas.

Se realizaron cálculos mediante TD-DFT al nivel B3LYP/6-311++G(2d,p) de la teoría, para investigar las transiciones verticales hacia estados excitados. **3** presenta dos transiciones verticales centradas a $3,85$ y $2,59 \text{ eV}$ con fuerzas de oscilador de $0,51$ y $0,16$, respectivamente. La transición de menor energía es fundamentalmente HOMO \rightarrow LUMO (89%), mientras que en el de mayor energía es HOMO-2 \rightarrow LUMO (70%). En el caso del *N,N*-dibutil isoindigo, hay tres transiciones verticales a $3,48$, $3,18$ y $2,47 \text{ eV}$ con fuerzas de oscilador de $0,54$, $0,12$ y $0,10$, respectivamente. Mientras que la transición de menor energía es claramente HOMO \rightarrow LUMO (85%) como para **3**, las otras dos son configuraciones mixtas con transiciones de un electrón desde HOMO-2 \rightarrow LUMO y HOMO-3 \rightarrow LUMO. Los resultados para *N,N*-dibutil isoindigo coinciden muy bien con los reportados para la *N,N*-dimetil isoindigo.

Ejemplo 3. Estudios fotofísicos

A. Absorción y emisión en estado estacionario

Los compuestos 7,7'-diazaisoindigo de la invención presentan una rica actividad fotofísica caracterizada por la fuerte absorción en la región UV-visible. A continuación, la fotofísica de los compuestos 7,7'-diazaisoindigo, en concreto de los compuestos **1** a **3**, es analizada en diferentes disolventes mediante el uso de técnicas espectroscópicas de estado estacionario y con resolución temporal, realizándose una comparación racional con el comportamiento de isoindigo.

La FIG. 2A muestra los espectros de absorción UV-vis normalizados ($a_{\lambda} = 284 \text{ nm}$) de las tres moléculas estudiadas en CCl_4 ($5 \times 10^{-5} \text{ M}$). Los espectros asemejan claramente ser el mismo para las tres moléculas – ocurre lo mismo en disolventes con polaridad creciente CH_2Cl_2 , EtOH (etanol) y ACN (acetonitrilo)– lo que demuestra que la longitud de las cadenas alquílicas secundarias no influye en las propiedades de absorción del sistema π -conjugado. En los espectros se observan tres bandas de absorción, centradas a $\lambda_{\text{max}} = 284, 329 \text{ and } 477 \text{ nm}$, siendo la última más ancha que las otras dos. El isoindigo también presenta tres picos de absorción en posiciones similares, si bien, el segundo pico está más desplazado hacia longitudes de onda superiores, $\lambda \sim 395 \text{ nm}$ (P. W. Sadler et al. *Spectrochim. Acta*, 1960, 16, 1094-1099). Los coeficientes de extinción (ϵ) para los picos de absorción en CCl_4 son $\epsilon = 2700, 6700 \text{ and } 17600 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a los valores de λ_{max} , en el sentido de baja a alta energía, valores que son comparables a los obtenidos para el isoindigo. Los cálculos mediante la teoría del funcional de la densidad dependiente del tiempo (TD-DFT) predicen correctamente la posición y la fuerza de los dos picos de absorción de baja energía ($\lambda_{\text{max}}^{\text{teor}} = 322 \text{ y } 479 \text{ nm}$), con la banda ancha, desplazada hacia el rojo y exhibiendo carácter de transferencia de carga, y la banda central asignada a las transiciones electrónicas locales. Por otra parte, también se midieron los espectros de absorción para las tres moléculas en diferentes disolventes, donde se observó que casi no existen cambios en la forma y en los máximos de los picos de absorción con el aumento de la polaridad del disolventes: CCl_4 ($\epsilon = 2,24$), tolueno ($\epsilon = 2,38$), CH_2Cl_2 ($\epsilon = 8,93$), ciclohexanol ($\epsilon = 15,0$), EtOH ($\epsilon = 24,5$) and ACN ($\epsilon = 37,5$). Sólo se encontraron desplazamientos hacia el azul de 4 nm para el pico de baja energía en EtOH y ACN, lo que coincide perfectamente con el valor casi nulo del momento dipolar de estas moléculas en el estado fundamental. Este comportamiento es comparable al de isoindigo y derivados, aunque cambios ligeramente más intensos se observaron en

sus espectros de absorción debido a la mayor valor del momento dipolar (0,5-0,6 D) (S. Lunák Jr et al. *Dyes and Pigments* 2010, 85, 171-176).

La FIG. 2B muestra los espectros de emisión de **2** en CCl₄ bajo excitación en los
5 máximos de los tres picos de absorción, λ_{exc} =280, 330 y 475 nm. La forma de la banda de emisión es la misma independiente de la longitud de onda de excitación y está centrada en λ_{max} =645 nm. Se observó el mismo comportamiento (λ_{max} y forma) para las otras dos moléculas con cadenas *N*-alquílicas más corta y más larga, **1** y **3**, lo que de nuevo indica la pequeña influencia de las cadenas laterales en la fotofísica de las
10 moléculas. Es de resaltar que, en oposición a la banda de emisión evidente en nuestras moléculas, el isoindigo no es fluorescente. Sin embargo, el rendimiento cuántico de fluorescencia es más bien bajo (Φ_{fluor} = 0,003 para **2** en CCl₄), lo que revela que este proceso radiativo no es el principal mecanismo de desactivación del estado excitado. Recientemente, se ha informado que el derivado 6,6'-isoindigo presenta débiles picos de emisión alrededor de 675 nm en tolueno (Φ_{fluor} <0,001).
15 Estos últimos picos son muy anchos, lo que confirma que ambas señales de emisión (de **1-3** y 6,6'-isoindigo) pueden desarrollarse a partir de estados excitados similares y que comparten vías de desactivación similares. La Fig. 2B también muestra el espectro de excitación de **2** a λ_{em} =650 nm, donde se observan tres picos que se ajustan perfectamente a los observados en el espectro de absorción. Esto último indica que los estados excitados más altos (*S*₂ y *S*₃) asociados a los dos picos de absorción de alta energía (λ_{abs} =284 y 329 nm) se desactivan a través de la conversión interna al estado de transferencia de carga (*S*₁). Sin embargo, la intensidad relativa de los picos en el espectro de excitación es diferente a la encontrada en el espectro de
20 absorción, con una menor intensidad de los dos picos de alta energía. Este comportamiento indica que el rendimiento cuántico para la conversión interna no es del 100% y que los estados excitados superiores se desactivan parcialmente a través de otros mecanismos.

30 Con objeto de investigar el mecanismo de desactivación del primer estado excitado singlete (*S*₁), también se midieron los espectros de emisión en disolventes con polaridad creciente. La FIG. 3A muestra estos espectros para **2** en siete disolventes, tras la excitación en el máximo de la banda de baja energía, λ_{exc} =475 nm. Es de resaltar que existe una buena correlación entre la intensidad de la señal y la polaridad
35 del disolvente. Cuanto mayor es la constante dieléctrica del disolvente, menor es el pico de emisión. La misma relación se encontró también con las otras dos moléculas,

1 y 3. Sin embargo, uno de los disolventes utilizados presentó una viscosidad más alta respecto a los otros, ciclohexanol ($\eta=57,5$ cP). El espectro de emisión en este disolvente no siguió el patrón de correlación con la polaridad del disolvente. En efecto, la intensidad del espectro de emisión de **2** en ciclohexanol es mayor que en anisol, a pesar de que la constante dieléctrica es ~ 4 veces más pequeña para el segundo disolvente ($\epsilon=15,0$ vs $4,33$). Este comportamiento sugiere la presencia de un paso de desactivación (proceso no radiativo) que está influenciado por la alta viscosidad de los disolventes. La estructura molecular de estos compuestos, y la de sus homólogos isoindigo, se asemejan a la de *trans*-estilbeno, que es un sistema modelo (junto con etileno) en el estudio de la fotoisomerización *cis-trans*. La dinámica de relajación de *trans*-estilbeno puede proporcionarnos algunas indicaciones que expliquen la extinción de la fluorescencia en los derivados 7,7'-diazaisoindigo. En particular, la principal vía de desactivación del estado excitado en el *trans*-estilbeno es un proceso no radiante a través de una intersección cónica (CI) que implica una torsión del doble enlace, seguida de la piramidalización de uno de los átomos de carbono etilénicos (J. Quenville et al. *J. Phys. Chem A* 2003, 107, 829-837). Por lo tanto, la mejora de la señal de fluorescencia de **1** a **3** en ciclohexanol podría explicarse como debido a que la alta viscosidad ralentiza el reordenamiento de los enlaces (desactivación no radiativa). Por otra parte, la fuerte disminución de la señal de fluorescencia al aumentar la polaridad del disolvente se puede atribuir a la existencia de procesos de transferencia de electrones intramoleculares vinculados a la reordenación de los enlaces. La barrera de energía requerida para conseguir la CI se reduce al aumentar la polarizabilidad de los disolventes, acelerando este proceso no radiante.

Además de la disminución de la intensidad con la polaridad del disolvente, los espectros de emisión muestran un desplazamiento de la longitud de onda del máximo de absorción (λ_{\max}). La FIG. 3B muestra los espectros de emisión normalizada para **2** que ilustra los desplazamientos espectrales de esta molécula en función del disolvente. Vale la pena señalar que se mantiene la forma de los espectros en todos los disolventes, lo que descarta la aparición de un nuevo componente espectral. Una inspección minuciosa de los espectros muestra un desplazamiento hacia el rojo de λ_{\max} al aumentar la polaridad, desde $\lambda_{\max}=650$ hasta $\lambda_{\max}=719$ nm, al pasar de tolueno a ACN. La misma tendencia se observa en las otras dos moléculas, **1** y **3**. La ecuación Lippert-Mataga se utilizó para explicar las interacciones generales entre el fluoróforo y el disolvente, representando el desplazamiento de Stokes ($\Delta\nu$) vs. a la orientación de la polarizabilidad (Δf), que es un factor que incluye los cambios en el índice de

refracción y en la constante dieléctrica de los disolventes. La FIG. 3C muestra una buena correlación lineal de estos dos parámetros (coeficiente de correlación, $r = 0,94$ para **2**). Por otra parte, la pendiente del ajuste ($3,9 \pm 0,8 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$ para **2**) es relativamente alta, lo que indica un fuerte cambio del momento dipolar tras la excitación. Así, si se supone que el radio de la cavidad es, $a = 4 \text{ \AA}$, lo que es razonable teniendo en cuenta las dimensiones de las moléculas, es posible calcular el momento dipolar del estado excitado, $\mu_e \approx 5,0 \text{ D}$. De hecho, los cálculos teóricos mostraron el carácter de transferencia de carga intramolecular del primer estado excitado (S_1), lo que explica el gran valor del momento dipolar en el estado excitado.

10

B. Fluorescencia con resolución temporal de picosegundos

Para obtener más información sobre la fotofísica de las tres moléculas anteriores, se ha estudiado la cinética de los diferentes estados de desactivación por espectroscopia de emisión con resolución temporal de picosegundos. La Tabla 1 recoge los tiempos de vida fluorescentes (τ) obtenidos a partir de ajustes monoexponenciales de la señal de emisión para las tres moléculas en los siete disolventes utilizados.

15

Tabla 1. Tiempos de vida de fluorescencia obtenidos por ajustes monoexponenciales de los datos experimentales para las tres moléculas estudiadas en los siete disolventes. $\lambda_{\text{exc}} = 440 \text{ nm}$. También se aportan los parámetros de los disolventes (Constante dieléctrica, ϵ , Lippert-Mataga parámetro de polaridad del disolvente Δf , y viscosidad a 20°C).

20

	2a	2b	2c	Propiedades de los disolventes		
Disolvente	τ/ps	τ/ps	τ/ps	ϵ	Δf	η/cp
CCl₄	105	117	114	2,24	0,011	0,91
Tolueno	70	86	84	2,38	0,013	0,56
Anisol	63	59	56	4,33	0,110	1,05
CH₂Cl₂	<40	<40	<40	8,93	0,217	0,41
Ciclohexanol	53	52	54	15	0,230	57,5
EtOH	<40	<40	<40	24,5	0,289	1,07
ACN	<40	<40	<40	37,5	0,305	0,37

Existe una buena correlación entre los tiempos de vida y el parámetro de orientación de la polarizabilidad (Δf). Por ejemplo, en **2**, τ decrece desde 117 a 86 y 59 ps, en CCl_4 , tolueno y anisol, respectivamente. En los disolventes más polares, CH_2Cl_2 , EtOH y ACN, los tiempos de vida son mucho más corto (<40 ps), por debajo del límite de detección del instrumento. Además, en ciclohexanol los valores de τ , son similares a los obtenidos en anisol (por ejemplo 54 vs. 56 ps para **3**), a pesar de que Δf es el doble. Esto se atribuye de nuevo al alto valor de la viscosidad de ciclohexanol ($\eta = 57,5$ vs. 1,05 cp en anisol), lo que hipotéticamente ralentiza la torsión del doble enlace después de la excitación. Con todos estos argumentos en mente, se entiende que hay dos mecanismos principales de desactivación del estado excitado (S_1): la desactivación de radiación a través de la emisión de fluorescencia y la conversión interna a través de una reorganización de los enlaces, posiblemente a través de una torsión del doble enlace. La posibilidad de cruce entre sistemas ha sido explorada mediante la realización de experimentos con oxígeno singlete, pero no se detectó la emisión de fosforescencia a 1270 nm. Así, las constantes de velocidad cinética para ambas vías de desactivación (k_{fl} and k_{IC}), se determinan usando las ecuaciones clásicas (1) y (2), y se muestran en la Tabla 2.

$$k_{fl} = \frac{\phi_{fl}}{\tau_{S_1}} \quad (1)$$

$$k_{IC} = \frac{1}{\tau_{S_1}} - k_{fl} \quad (2)$$

20

Tabla 2. Propiedades fotofísicas de **2** en los 7 disolventes analizados. $T^a=25^\circ\text{C}$.

Disolvente	$\phi_{fl} \cdot 10^4$	τ / ps	$k_{fl} \cdot 10^{-7} / \text{s}^{-1}$	$k_{IC} \cdot 10^{-10} / \text{s}^{-1}$
CCl_4	28	117	2,4	0,8
Tolueno	14	86	1,6	1,2
Anisol	6,6	59	1,1	1,7
CH_2Cl_2	4,6	<40	>1,1	>2,5
Ciclohexanol	8,4	52	1,3	1,9
EtOH	3,1	<40	>0,8	>2,5
ACN	2,3	<40	>0,6	>2,5

En primer, lugar, los valores de k_{fi} son muy similares para los diferentes disolventes, lo que confirma que las propiedades del disolvente no afectan la desactivación radiativa. En segundo lugar, hay un claro aumento del valor k_{fi} al aumentar la polaridad del disolvente lo que puede ser explicado cómo debido a la disminución de la energía de activación, puesto que los disolventes polares estabilizan el estado de torsión de transferencia de carga. En el estilbena, el reordenamiento de los enlaces causa una fotoisomerización de la molécula, que finalmente termina en el fotoisómero trans más estable. Por otra parte, ha sido reportado como moléculas similares de base indol, con capacidad de rotar a través de un doble enlace central, pueden sufrir fotoisomerización, analizándose la cinética inversa con técnicas de absorción transitoria (G de Miguel et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 1796-1805). Así, se realizaron mediciones de flash fotólisis para las tres moléculas 7,7'-diazaisoindigo, con objeto de investigar la formación de especies de larga vida, en particular, los fotoisómeros. Sin embargo, no se detectó ninguna señal en el rango de tiempo del nano al milisegundo, lo que indica que el estado de torsión debe desactivarse rápidamente al estado fundamental a través de la posible intersección cónica.

A continuación, se realizó un análisis particular para comparar los tiempos de vida de las emisiones en las moléculas de 7,7'-diazaisoindigo con los observados en el isoindigo y derivados. La ausencia de emisión de fluorescencia en el isoindigo se atribuyó provisionalmente a una vía de desactivación no radiativa particularmente rápida debido a la analogía con trans-estilbena ($\tau_{fi}=79$ ps in hexano). En **1** a **3**, la existencia de fluorescencia con tiempos de vida relativamente largos es un factor clave que lo diferencia del isoindigo. Desde un punto de vista estructural, y debido a que las cadenas N-alquílicas no alteran los tiempo de vida, se infiere que los grupos aza deben ejercer una notable influencia en el proceso no radiante, suponiendo constantes de velocidad similar para el proceso radiativo.

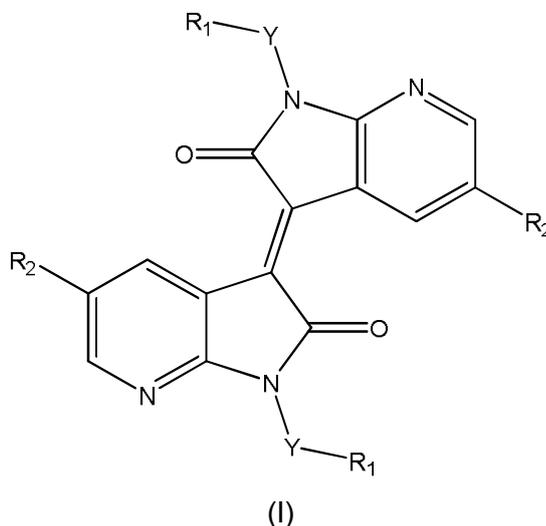
Por último, la desaceleración del proceso no radiativo en el 7,7'-diazaisoindigo es relevante para las aplicaciones de los cromóforos de la familia de los isoindigo. Por ejemplo, en células solares sensibilizadas por colorante, el rendimiento cuántico de la reacción de inyección de electrones es fuertemente dependiente de la cinética de los procesos no radiativos, ya que la inyección de electrones (escala de tiempo de picosegundos) compite con otros mecanismos de desactivación. Se ha demostrado un mayor tiempo de vida fluorescente en los derivados de 7,7'-diazaisoindigo, debido al ajuste fino de las energías de los orbitales a través de la inserción de la estructura aza

en el núcleo isoindigo. De este modo, el proceso no radiativo más lento en **1, 2 y 3** facilitaría las reacciones de separación de electrones en las células solares orgánicas en comparación con los dispositivos basados en isoindigo.

5

REIVINDICACIONES

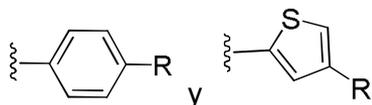
1. Uso de un compuesto de fórmula general (I)



donde: Y se selecciona de entre CH₂, O, NH, C(O), S, S(O), NHC(O) y (O)CNH;

R₁ es un alquilo C₁-C₁₆; y

10 R₂ se selecciona de entre hidrógeno, halógeno y uno de los siguientes grupos:



donde R es un grupo alquilo C₁-C₁₆,

o cualquiera de sus isómeros, como componente para la fabricación de células
15 solares.

2. Uso según la reivindicación 1, donde R₂ es hidrógeno.

3. Uso según la reivindicación 1, donde R₂ es un halógeno.

20

4. Uso según la reivindicación 3, donde R₂ es bromo.

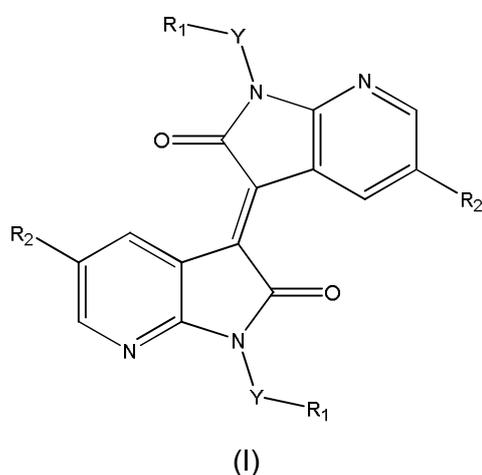
5. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde Y es CH₂.

25

6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde R₁ es un alquilo C₃-C₁₁.

7. Uso según la reivindicación 1, donde los compuestos se seleccionan de entre:
 (E)-1,1'-dihexil-[3,3'-bipirrolo[2,3-b]piridinilideno]-2,2'(1H,1'H)-diona,
 (E)-1,1'-dibutil-[3,3'-bipirrolo[2,3-b]piridinilideno]-2,2'(1H,1'H)-diona,
 (E)-1,1'-dioctil-[3,3'-bipirrolo[2,3-b]piridinilideno]-2,2'(1H,1'H)-diona y
 (E)-5,5'-dibromo-1,1'-didodecil-[3,3'-bipirrolo[2,3-b]piridinilideno]-2,2'(1H,1'H)-diona.
8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde las células solares son células fotovoltaicas orgánicas.

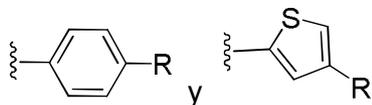
9. Compuesto de fórmula general (I)



- donde: Y se selecciona de entre CH₂, O, NH, C(O), S, S(O), NHC(O) y (O)CNH;

R₁ es un alquilo C₁-C₁₆; y

R₂ se selecciona de entre halógeno y uno de los siguientes grupos:



- donde R es un grupo alquilo C₁-C₁₆,
 o cualquiera de sus isómeros.

10. Compuesto según la reivindicación 9, donde R₂ es un halógeno.

11. Compuesto según la reivindicación 10, donde R₂ es bromo.

12. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde Y es CH₂.

13. Compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, donde R_1 es un alquilo C_3-C_{11} .
- 5 14. Compuesto según la reivindicación 9, donde el compuesto es (*E*)-5,5'-dibromo-1,1'-didodecil-[3,3'-bipirrolo[2,3-*b*]piridinilideno]-2,2'(1*H*,1'*H*)-diona.
- 10 15. Compuesto de fórmula general (I) según se describe en la reivindicación 1 seleccionado entre (*E*)-1,1'-dihexil-[3,3'-bipirrolo[2,3-*b*]piridinilideno]-2,2'(1*H*,1'*H*)-diona y (*E*)-1,1'-dibutil-[3,3'-bipirrolo[2,3-*b*]piridinilideno]-2,2'(1*H*,1'*H*)-diona.



FIG. 1

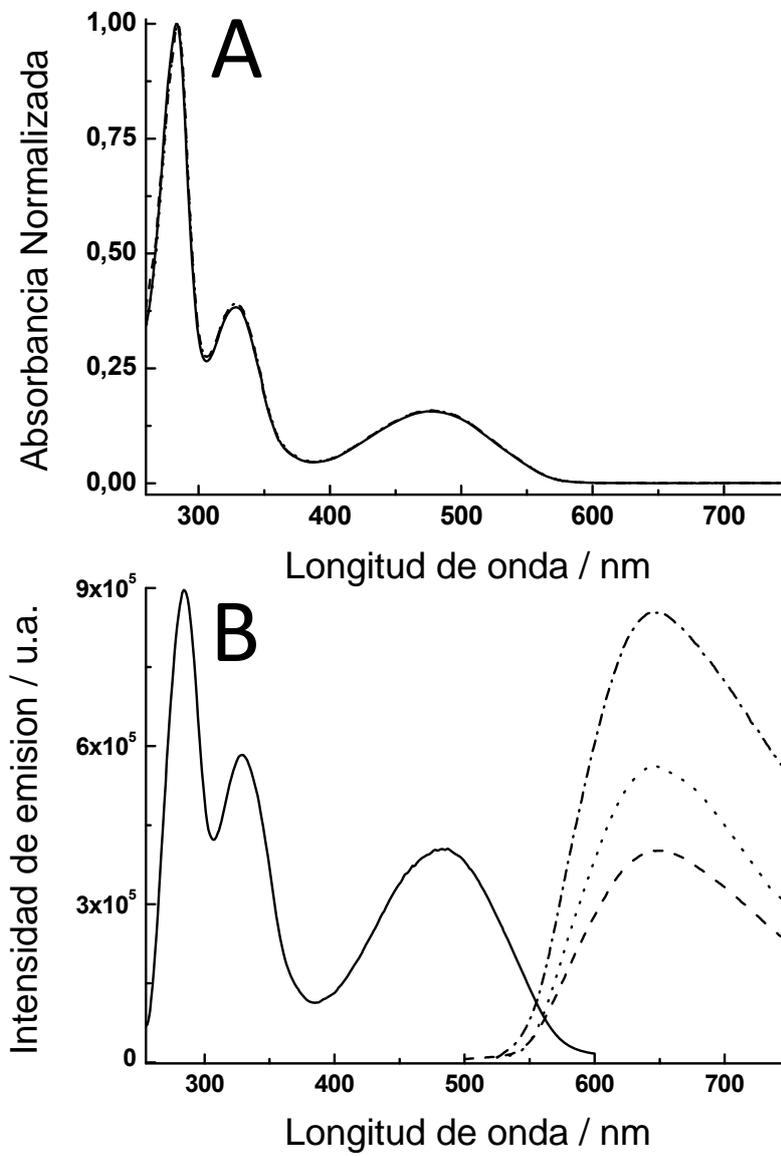


FIG. 2

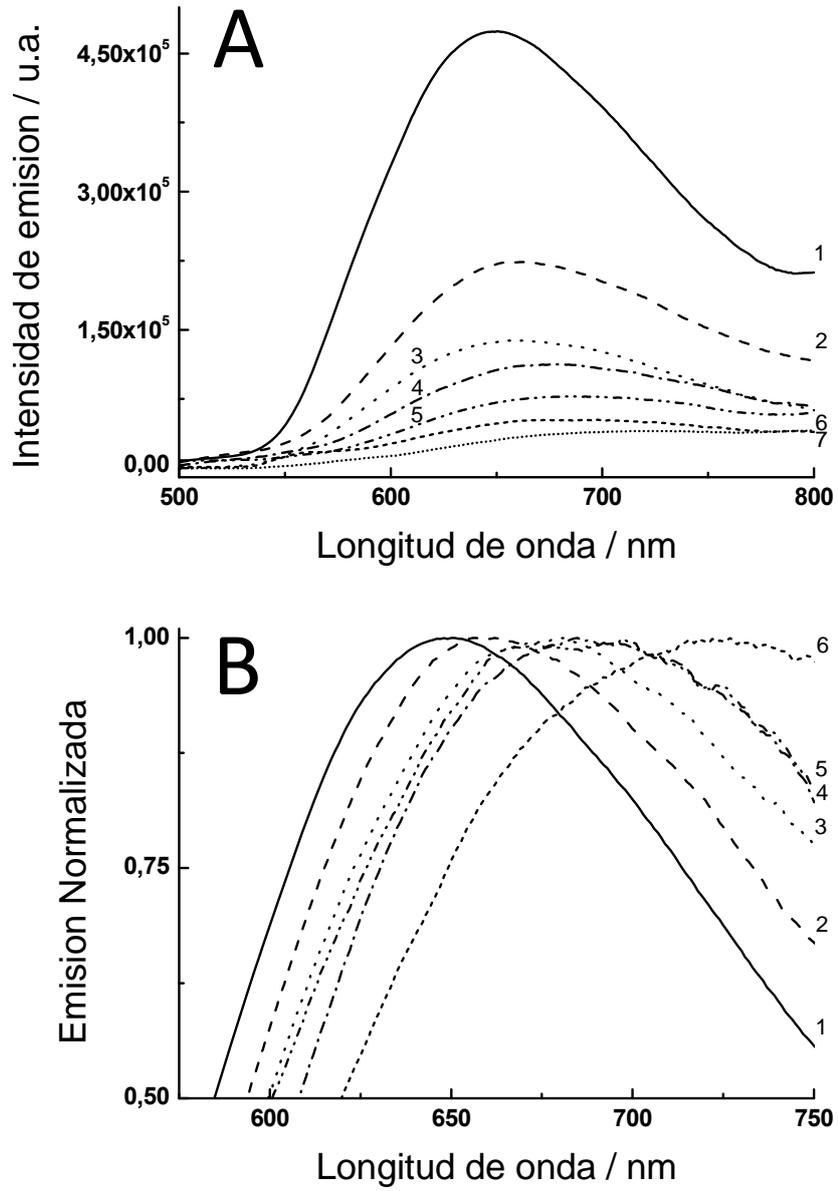


FIG. 3

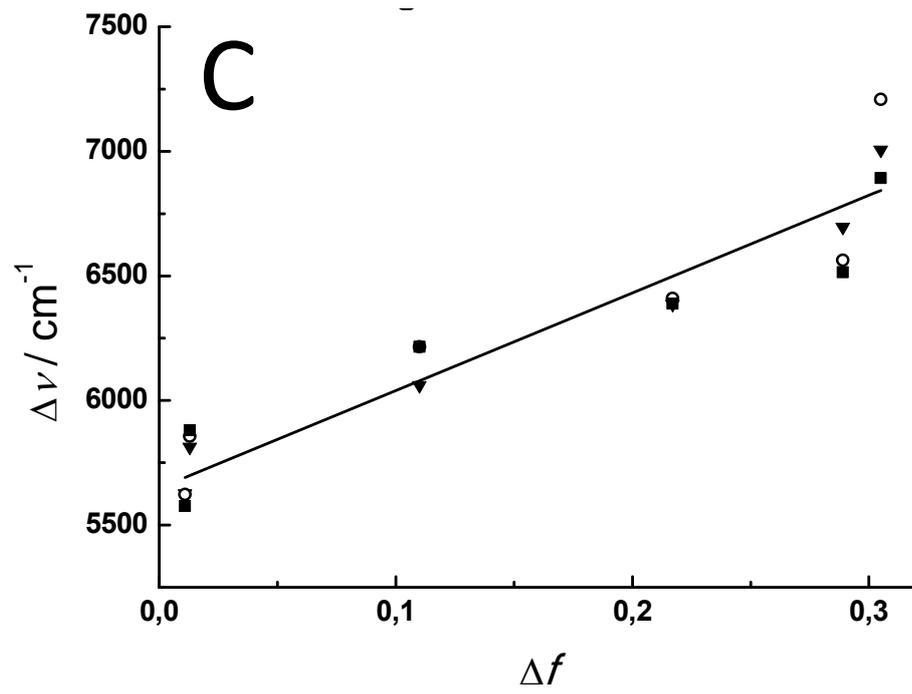


FIG.3 (cont.)