

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 418**

21 Número de solicitud: 201731501

51 Int. Cl.:

C09B 7/02 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 51/54 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

29.12.2017

43 Fecha de publicación de la solicitud:

01.07.2019

Fecha de concesión:

24.10.2019

45 Fecha de publicación de la concesión:

31.10.2019

73 Titular/es:

**CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES
CIENTÍFICAS (CSIC) (100.0%)
C/ Serrano, 117
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

GARCÍA FRUTOS, Eva María

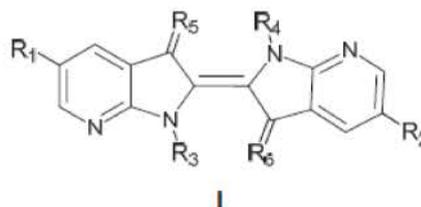
74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **DERIVADOS DE 7,7'-DIAZAINDIGO Y SUS USOS**

57 Resumen:

Derivados de 7,7'-diazaindigo y sus usos.
La presente invención se refiere a nuevos derivados de 7,7'-diazaindigo de fórmula I donde los grupos R₁ a R₆ tienen el significado descrito en la descripción. La invención también se refiere al uso de estos derivados como componentes para la fabricación de dispositivos semiconductores electrónicos orgánicos.



ES 2 718 418 B2

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015.
Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

DESCRIPCIÓN

Derivados de 7,7'-diazaindigo y sus usos

5 La presente invención se refiere a nuevos derivados de 7,7'-diazaindigo y a su uso como componentes para la fabricación dispositivos semiconductores electrónicos orgánicos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10

Desde hace varios años el desarrollo de materiales orgánicos semiconductores ha crecido de forma exponencial como interesante alternativa a los materiales inorgánicos usados hasta el momento, como el silicio, para su aplicación en dispositivos electrónicos como transistores (OFETs), diodos emisores de luz (OLEDs) o células
15 solares (OSCs).

En los últimos años, los semiconductores orgánicos han adquirido una gran relevancia para su aplicación en diferentes dispositivos electrónicos.

20

El objetivo de los dispositivos orgánicos, tanto científico como industrial, es llegar a sustituir la tecnología de silicio convencional por nuevos materiales orgánicos, con mecánica flexible, naturaleza emisora, resistencia, procesabilidad, bajo coste y una de sus grandes ventajas, diseño molecular. La electrónica orgánica ofrece la posibilidad de modular las propiedades de los compuestos mediante la síntesis química por
25 adición de sustituyentes pudiendo favorecer ciertas características tanto químicas, electrónicas, ópticas y mecánicas.

30

Los materiales orgánicos utilizados en los diferentes dispositivos electrónicos se pueden clasificar en materiales de alto peso molecular (polímeros/oligómeros) y pequeñas moléculas.

Dentro de las unidades químicas que pueden formar los materiales de pequeña molécula existen unidades de tipo n (deficientes de electrones) y de tipo p (ricas en electrones).

35

Uno de los grupos de compuestos de pequeñas moléculas tipo n recientemente investigados, son las moléculas con funcionalidad amida/imida, como unidades aceptoras de electrones para su uso en dispositivos electrónicos ya que presentan excelente estabilidad y diseño molecular. Dentro de este grupo, las moléculas de isoíndigo están siendo estudiadas para su uso en este tipo de aplicaciones como unidad aceptora, debido a su elevada planaridad, cristalinidad, modulación y fácil obtención de fuentes naturales, descritas por primera vez en el año 2010. Sin embargo, modificaciones en el núcleo de la estructura del isoíndigo han sido poco descritas en la bibliografía, como el 7-azaisoíndigo o 7,7'-diazaisoíndigo (ver por ejemplo Eva M. García Frutos et al, WO2017103318, WO2017005956 y J. Mater. Chem. C, 2013,1, 3633-3645, J. Phys. Chem. C, 2017, 121 (48), 27071–27081) los cuales presentan una estructura casi-planar, mejorando los tiempos de vida de la fluorescencia de la plataforma isoíndigo que no presenta emisión y además aumentando la posible movilidad de carga entre plataforma y plataforma debido a su alta planaridad.

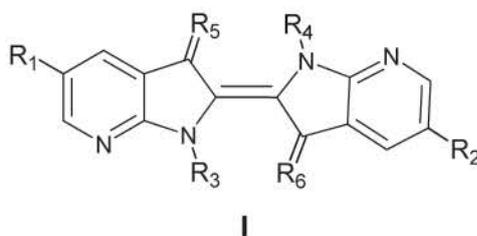
Por otra parte, los colorantes índigoides representan una clase interesante de materiales semiconductores. Los índigoides están entre los pocos conocidos cromóforos de origen natural, de color azul. Índigo y 6,6'-dibromoindigo (púrpura de Tyria) han sido explotados durante miles de años como valiosos colorantes. Sin embargo se ha descubierto que las películas de índigo evaporadas al vacío muestran un alto orden con textura monocristalina y constantes dieléctricas excepcionalmente altas (en el rango de 5-6). Estas propiedades se traducen en alta movilidad del portador en índigo y púrpura de Tyria, aunque muy pocas variaciones o modificaciones ha habido de la unidad central hasta la fecha.

Por tanto, sería deseable disponer de otros compuestos alternativos a los anteriores que presenten propiedades mejoradas para su uso como dispositivos semiconductores orgánicos.

30

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un compuesto de fórmula I:



donde:

- 5 cada R_1 y R_2 independientemente representan H o halógeno;
 cada R_3 y R_4 independientemente representa H o alquilo C_1-C_{25} donde alquilo C_1-C_{25} puede estar opcionalmente sustituido por uno o más grupos halógeno, hidroxilo, azida, ácido carboxílico, amino, amido, éster carboxílico, éter, tiol, acilamino o carboxamido;
 cada R_5 y R_6 independientemente representa O, $C(CN)_2$, $C(CN)(COOR_7)$, o
 10 $C(CN)(CONR_7R_8)$; y
 cada R_7 y R_8 independientemente representa H o alquilo C_1-C_4 ,
 con la condición de que al menos un grupo R_3 o R_4 es diferente de H.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde cada R_5
 15 y R_6 independientemente representa O.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde R_5 y R_6
 representan O.

20 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde cada R_7
 y/o R_8 representa H o CH_3 , y preferiblemente H.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde cada R_3
 y R_4 independientemente representa H o alquilo C_1-C_{25} , donde alquilo C_1-C_{25} puede
 25 estar opcionalmente sustituido por uno o más grupos halógeno o hidroxilo.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde cada R_3
 y R_4 independientemente representa H o alquilo C_1-C_{25} .

30 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde cada R_1
 y R_2 independientemente representan H, F, Cl o Br, y más preferiblemente H.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde R₃ representa alquilo C₁-C₁₆, preferiblemente alquilo C₁-C₁₂, más preferiblemente alquilo C₃-C₁₂, más preferiblemente alquilo C₃-C₉, y más preferiblemente alquilo C₈.

- 5 En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde R₄ representa H.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde:

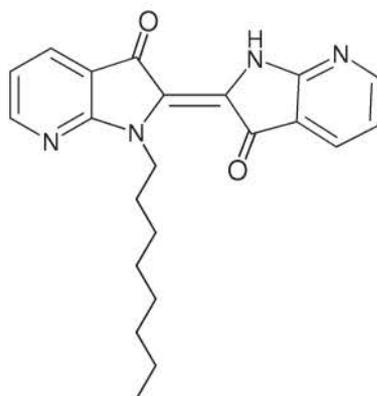
- 10 cada R₁ y R₂ independientemente representan H, F, Cl o Br, preferiblemente H;
 R₃ alquilo C₁-C₂₅, donde alquilo C₁-C₂₅ puede estar opcionalmente sustituido por uno o más grupos halógeno, hidroxilo, azida, ácido carboxílico, amino, amido, éster carboxílico, éter, tiol, acilamino o carboxamido;
 R₄ representa H; y
 R₅ y R₆ representan O.

15

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde:

- 20 cada R₁ y R₂ independientemente representan H, F, Cl o Br, preferiblemente H;
 R₃ representa alquilo C₁-C₁₆, preferiblemente alquilo C₁-C₁₂, más preferiblemente alquilo C₃-C₁₂, más preferiblemente alquilo C₃-C₉, y más preferiblemente alquilo C₈;
 R₄ representa H; y
 donde R₅ y R₆ representan O.

En otra realización la invención se refiere a un compuesto de fórmula I donde el compuesto de fórmula I es el compuesto *N*-octil-7,7'-diazaindigo, de fórmula 1:



25

1

El término "alquilo C₁-C₂₅" se refiere, en la presente invención, a cadenas alifáticas,

lineales o ramificadas, que tienen de 1 a 25 átomos de carbono, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, *terc*-butilo, *sec*-butilo, pentilo, dodecilo, etc. Preferiblemente el grupo alquilo tiene de 1 a 16 átomos de carbono, más preferiblemente de 1 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 3 a 12 átomos
5 de carbono, más preferiblemente de 3 a 9 átomos de carbono, y aún más preferiblemente 8 átomos de carbono.

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
15 enantiómeros o diastereoisómeros individuales, así como sus mezclas, pueden separarse mediante técnicas convencionales. Preferiblemente los isómeros son enantiómeros trans (*E*).

Otro aspecto de la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula I, descrito
20 en la presente invención, para la fabricación de materiales semiconductores orgánicos.

Otro aspecto de la invención se refiere a un material que comprende un compuesto de fórmula I según se ha descrito en la presente invención.

25 Otro aspecto de la invención se refiere a un dispositivo que comprende el material definido anteriormente.

Otro aspecto más de la presente invención se refiere al uso del dispositivo tal y como se ha definido anteriormente como semiconductor electrónico orgánico, y
30 preferiblemente como célula fotovoltaica orgánica.

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
35 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. Muestra el espectro de absorción del compuesto de fórmula **1** en diclorometano a una concentración de $1,5 \times 10^{-5}$ M.

FIG. 2. Muestra el espectro de absorción del compuesto de fórmula **2** en diclorometano a una concentración de $2,9 \times 10^{-5}$ M.

10

EJEMPLOS

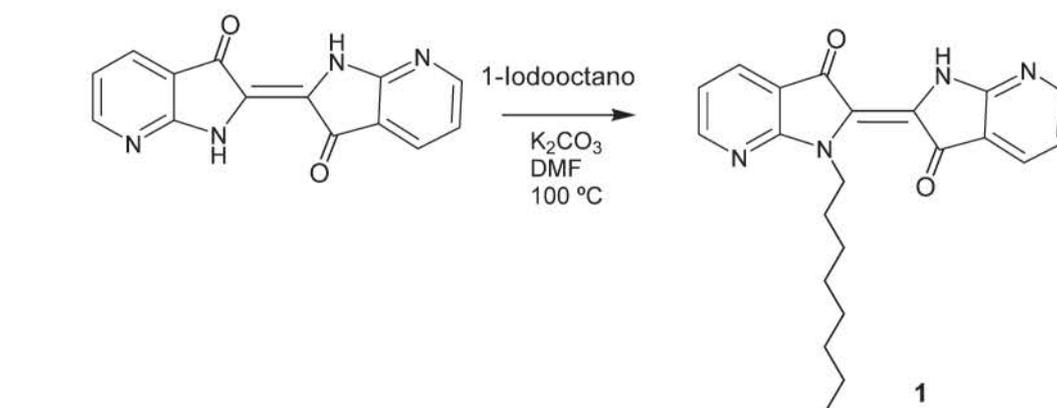
A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

15

Ejemplo 1: Procedimiento de obtención del compuesto 1

La síntesis del *N*-octil-7,7'-diazaindigo (**1**, Esquema 1) ha sido llevada a cabo mediante la alquilación del 7,7'-diazaindigo mediante 1-iodooctano en presencia

20



Esquema 1

Esquema 1

Una mezcla de 7,7'-diazaindigo (36 mg, 0,15 mmol), 1-iodooctano (0,07 ml) y K_2CO_3 (42 mg, 0,31 mmol) en 4 ml de DMF se calentó a 100 °C durante 2 horas. La disolución azul se disolvió en CH_2Cl_2 , se lavó con agua, y se secó la fase orgánica con $MgSO_4$ anhidro. El disolvente se evaporó y el residuo se cromatografió sobre gel de

25

sílice (hexano:acetona, 3:1) para dar un sólido azul (**1**) (20 mg, 37%):

(E)-1-octyl-[2,2'-bipyrrolo[2,3-b]pyridinylidene]-3,3'(1H,1'H)-dione (1): ^1H NMR (300 MHz, CDCl_3) δ 11,12 (s, 1H), 8,5 (dd, $J = 1,7$ Hz, $J = 5,0$ Hz, 1H), 8,41 (dd, $J = 1,7$ Hz, $J = 5,0$ Hz, 1H), 8,03-7,99 (m, 2H), 7,00-6,95 (m, 2H), 4,70 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H) 1,23 (m, 12H), 0,85 (t, $J = 6,5$ Hz, 3H); UV-vis (CH_2Cl_2 , 25 °C) λ_{max} (ϵ) 317 (31066), 426 (703), 601 (10933); MALDI-TOF MS m/z 377 ($\text{M}+\text{H}^+$); HRMS (MALDI-TOF) calculado para $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$: 377,1972, encontrado: 377,1967.

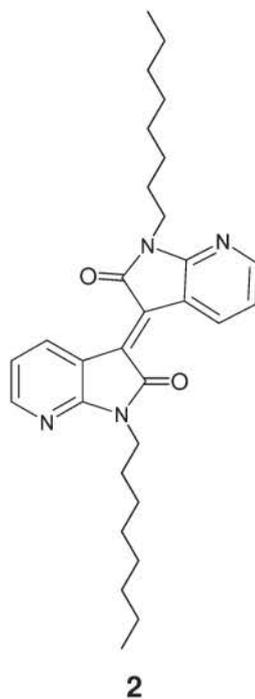
10 **Ejemplo 2: Estudios fotofísicos**

Espectro de absorción del compuesto 1

En la FIG. 1 se muestra el espectro de absorción del compuesto de fórmula **1** a una concentración de $1,5 \times 10^{-5}$ M en diclorometano. En los espectros se observan tres bandas de absorción, centradas a $\lambda_{\text{max}} = 317, 426$ y 601 nm, siendo la última más ancha que las otras tres y la segunda de muy baja absorción. Los coeficientes de extinción (ϵ) para los picos de absorción en diclorometano son $\epsilon = 31066, 703, 10933 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

En la FIG. 2 se muestra el espectro de absorción del derivado de 7,7'-diazaisoindigo de fórmula **2** descrito en la solicitud WO2017005956A1 para una concentración de $2,9 \times 10^{-5}$ M en diclorometano: En los espectros se observan tres bandas de absorción, centradas a $\lambda_{\text{max}} = 282, 329$ y 477 nm, siendo la última más ancha que las otras dos. Los coeficientes de extinción (ϵ) para los picos de absorción en diclorometano son $\epsilon = 30664, 12081$ y $5020 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

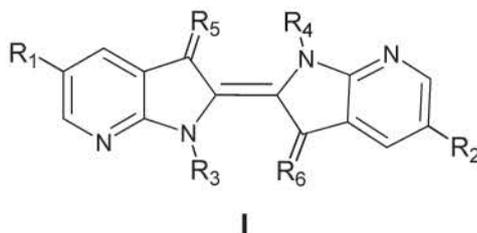
25



Los datos de absorción de los compuestos **1** y **2** demuestran que la variación en la posición del doble enlace afecta a las propiedades de los compuestos, de forma que su absorción en el UV es diferente, observándose en el caso del compuesto **1** un color azul muy intenso donde en las bandas de absorción se produce un desplazamiento batocrómico hacia el rojo con respecto al compuesto **2**, lo que conllevará un cambio en los estados energéticos de la molécula, este resultado resulta de interés en el uso de estos compuestos como semiconductores electrónicos orgánicos, como por ejemplo las células fotovoltaicas orgánicas.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula I:



donde:

cada R_1 y R_2 independientemente representan H o halógeno;

10 cada R_3 y R_4 independientemente representa H o alquilo C_1 - C_{25} , donde alquilo C_1 - C_{25} puede estar opcionalmente sustituido por uno o más grupos halógeno, hidroxilo, azida, ácido carboxílico, amino, amido, éster carboxílico, éter, tiol, acilamino o carboxamido;

cada R_5 y R_6 independientemente representa O, $C(CN)_2$, $C(CN)(COOR_7)$ o $C(CN)(CONR_7R_8)$; y

15 cada R_7 y R_8 independientemente representa H o alquilo C_1 - C_4 , con la condición de que al menos un grupo R_3 o R_4 es diferente de H.

2. El compuesto de fórmula I según la reivindicación 1, donde R_5 y R_6 representan O.

20 3. El compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, donde cada R_3 y R_4 independientemente representa H o alquilo C_1 - C_{25} , donde alquilo C_1 - C_{25} puede estar opcionalmente sustituido por uno o más grupos halógeno o hidroxilo.

25 4. El compuesto de fórmula I según la reivindicación 3, donde cada R_3 y R_4 independientemente representa H o alquilo C_1 - C_{25} .

5. El compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde cada R_1 y R_2 independientemente representan H, F, Cl o Br.

30 6. El compuesto de fórmula I según la reivindicación 5, donde cada R_1 y R_2 independientemente representan H.

7. El compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde R_3 representa alquilo C_1-C_{16} , y más preferiblemente alquilo C_1-C_{12} .
- 5 8. El compuesto de fórmula I según la reivindicación 7, donde R_3 representa alquilo C_3-C_{12} .
9. El compuesto de fórmula I según la reivindicación 8, donde R_3 representa alquilo C_3-C_9 .
- 10 10. El compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde R_4 representa H.
11. El compuesto de fórmula I según la reivindicación 1, donde el compuesto es *N*-octil-7,7'-diazaindigo.
- 15 12. Uso de un compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, para la fabricación de materiales semiconductores orgánicos.
13. Un material semiconductor que comprende un compuesto de fórmula I según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.
- 20 14. Un dispositivo que comprende el material según la reivindicación 13.
15. Uso del dispositivo según la reivindicación 14 como semiconductor electrónico orgánico.
- 25 16. El uso del dispositivo según la reivindicación 15 como células fotovoltaicas orgánicas.

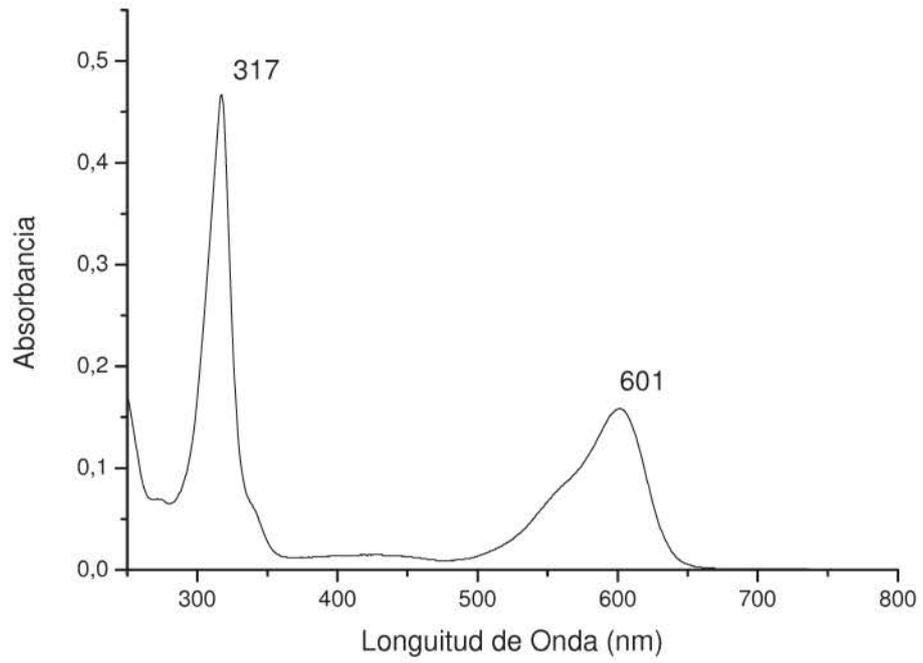


FIG. 1

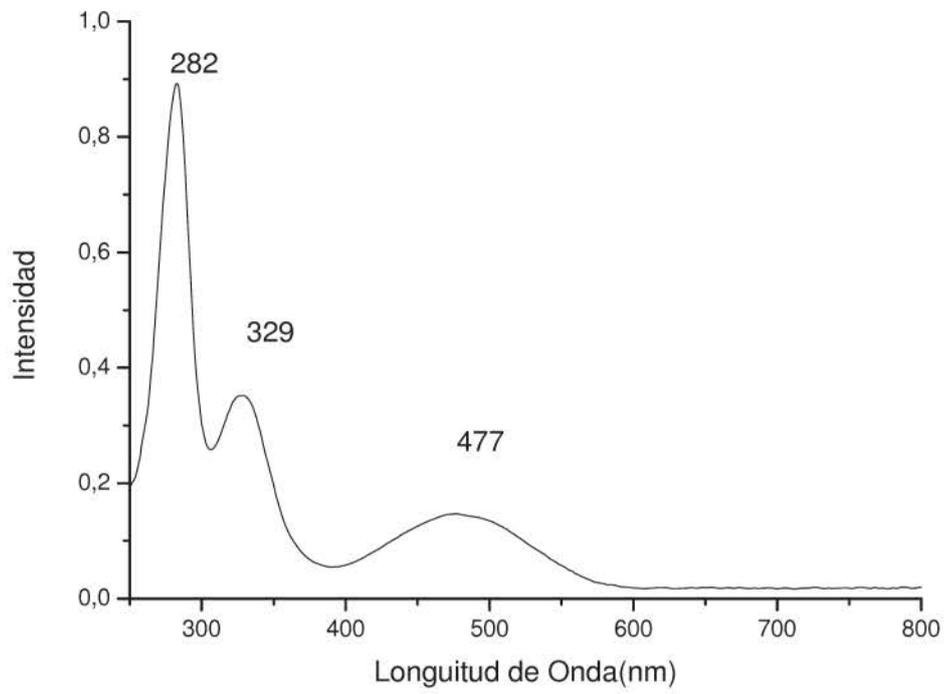


FIG. 2