

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 036**

21 Número de solicitud: 201131823

51 Int. Cl.:

**C07D 487/22** (2006.01)

**C07F 3/06** (2006.01)

**C09B 47/04** (2006.01)

**H01L 31/042** (2006.01)

**H01M 14/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**14.11.2011**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**29.05.2013**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID (100.0%)  
C/ EINSTEIN, 3  
28049 MADRID ES**

72 Inventor/es:

**TORRES CEBADA, Tomás;  
DE LA TORRE PONCE, Gema;  
RAGOSSI, Maria-eleni ;  
GRÄETZEL, Michael;  
NAZEERUDDIN, Mohammad Khaja y  
YUM, Jun-ho**

74 Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

54 Título: **CARBOXIFTALOCIANINAS FUNCIONALIZADAS CON ESPACIADORES CONJUGADOS Y SUSTITUYENTES VOLUMINOSOS, PROCESO DE PREPARACIÓN Y USO EN CÉLULAS SOLARES.**

57 Resumen:

Carboxiftalocianinas funcionalizadas con espaciadores conjugados y sustituyentes voluminosos, proceso de preparación y uso en células solares.

La presente invención se refiere a carboxiftalocianinas funcionalizadas con espaciadores conjugados y sustituyentes voluminosos, sus regioisómeros y mezclas resultantes, a procedimientos para su obtención y su utilidad en la preparación de células solares orgánicas e híbridas, o como cromóforos fotoactivos para dispositivos fotovoltaicos moleculares.

ES 2 405 036 A1

## DESCRIPCIÓN

Carboxifalocianinas funcionalizadas con espaciadores conjugados y sustituyentes voluminosos, proceso de preparación y uso en células solares.

## CAMPO DE LA INVENCION

- 5 La presente invención se refiere a carboxifalocianinas funcionalizadas con espaciadores conjugados y sustituyentes voluminosos, a su proceso de obtención y a su uso en la preparación de células solares orgánicas e híbridas o como cromóforos fotoactivos para dispositivos fotovoltaicos moleculares.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

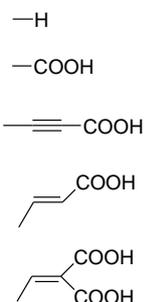
- 10 Las células fotovoltaicas son dispositivos que permiten la conversión de energía lumínica en energía eléctrica. Hasta ahora, la conversión de la energía solar en electricidad se había llevado a cabo casi exclusivamente a través de dispositivos basados en un material inorgánico: el silicio. La eficiencia de conversión media de estas células se encuentra en torno al 25%. Sin embargo la producción de energía eléctrica a través de estos dispositivos no es todavía rentable.
- 15 Existe otro tipo de células solares, las células orgánicas que presentan ciertas ventajas con respecto a las células basadas en silicio. Estas células pueden dividirse en dos clases: las puramente orgánicas, formadas por polímeros conductores y/o moléculas conjugadas de naturaleza orgánica; o las híbridas, basadas en materiales semiconductores nanoestructurados que son fotosensibilizados por un colorante orgánico. Las primeras células han alcanzado eficiencias de conversión cercanas al
- 20 9%, mientras que las segundas se encuentran por encima del 12%; sin embargo, ambas presentan un gran potencial de mejora. Las ventajas de las células solares orgánicas son, por un lado, su gran versatilidad en lo que a composición se refiere y, por otro, que los costes de producción son menores que los de las células de silicio. Además, los dispositivos orgánicos pueden ser ultrafinos, ligeros y flexibles, de manera que pueden ser colocados sobre todo tipo de superficies, desde
- 25 paredes o ventanas en edificios, tiendas de campaña e invernaderos o incluso en ropa para el suministro eléctrico de todo tipo de dispositivos electrónicos. Todo ello hace que el interés comercial que presentan las células solares sea enorme.

- Entre todas las moléculas orgánicas que pueden ser empleadas como componentes activos para la preparación de células solares, las ftalocianinas y porfirinas tienen un papel muy relevante debido
- 30 a sus características estructurales y electrónicas. Las ftalocianinas son macrociclos aromáticos análogos sintéticos de las porfirinas, que a su vez son componentes esenciales de sistemas biológicos como la hemoglobina o la clorofila. Las ftalocianinas son compuestos intensamente coloreados, azules y verdes, que han sido ampliamente utilizados en la industria como pigmentos para pinturas y textiles o como componentes activos en CDs. En un dispositivo orgánico o
- 35 híbrido, estos compuestos actúan como elementos “antena” para la captación de la luz solar, ya que absorben intensamente en una amplia región del espectro de emisión solar, en concreto en la región entre 600 y 700 nm. Por otro lado, la absorción de estos compuestos (que se denomina banda Q en el espectro de UV-vis) puede ser modulada mediante la introducción de sustituyentes de diferente naturaleza en la periferia del macrociclo. Otra de las características de las
- 40 ftalocianinas que facilita su incorporación como moléculas fotoactivas en dispositivos fotovoltaicos orgánicos es su fácil procesado en forma de película fina, tanto por técnicas de evaporación como por técnicas “húmedas” a partir de disoluciones mediante procesos de “spin



donde

- $R_1$  y  $R_2$  representan indistintamente



con la condición de que  $R_1$  y  $R_2$  no son simultáneamente hidrógeno;

- 5  $R_3, R_4, R_5$  y  $R_6$  representan indistintamente un átomo de H, un grupo  $-N(R_7)_2$ , un grupo fenilo, 3,5-di-*terc*-butilfenilo, 4-*terc*-butilfenilo o 2,6-difenilfenoxi, estando los cuatro últimos opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno, dos, tres o cuatro grupos  $R_8$ ,

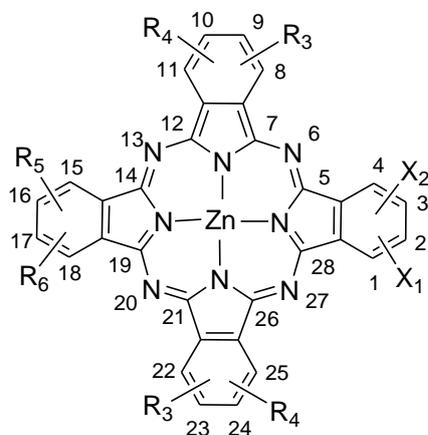
10 donde  $R_7$  representa un grupo fenilo, opcionalmente sustituido por uno, dos, tres o cuatro grupos  $OR_9$ ,

donde  $R_8$  se selecciona del grupo que consiste en un átomo de H, un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono,  $-OR_9$ ,  $-SR_9$  o  $-NR_9$ ,

donde  $R_9$  representa un hidrógeno, alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono;

- 15 sus regioisómeros y mezclas de los mismos.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la obtención de un compuesto de fórmula **I** como se ha definido previamente, que comprende partir de una ftalocianina de fórmula estructural **II**:



**II**

donde

- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> tienen el mismo significado que se ha definido para el compuesto de fórmula **I**,
- X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> representan indistintamente un hidrógeno, un átomo de halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo, o un sustituyente carbonado capaz de ser convertido en un grupo carboxi como los definidos para R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> en el compuesto de fórmula **I**, con la condición de que X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> no pueden ser simultáneamente hidrogeno,

sus regioisómeros o mezclas de los mismos,

y transformar los sustituyentes X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> en los sustituyentes R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> definidos para el compuesto de fórmula **I**.

En otro aspecto la invención se dirige al uso de una carboxifalocianina de fórmula estructural **I** como se ha definido previamente, como cromóforo fotoactivo en dispositivos fotovoltaicos moleculares.

En una forma de realización particular, el dispositivo fotovoltaico es una célula solar orgánica o híbrida.

Adicionalmente, la invención se refiere a un dispositivo fotovoltaico molecular que comprende un compuesto de fórmula **I** tal como se ha definido previamente. De forma particular, dicho dispositivo es una célula solar orgánica o híbrida.

Otro aspecto de la invención lo constituye un dispositivo fotovoltaico molecular de tipo tándem que comprende uno o más dispositivos fotovoltaicos moleculares como se han definido previamente.

En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una célula solar orgánica o híbrida que comprende un compuesto de fórmula **I** tal como se ha definido previamente, donde dicho compuesto de fórmula **I** se encuentra mezclado con un cromóforo o un material orgánico, activo o no activo electrónicamente, o se encuentra unido covalentemente al esqueleto de un polímero, oligómero o copolímero.

Otro aspecto de la invención se relaciona con una célula solar híbrida que comprende un compuesto de fórmula **I** tal como se ha definido previamente, donde dicho compuesto de fórmula **I** se encuentra adsorbido en un semiconductor nanocristalino.

Un aspecto adicional de la invención lo constituye el uso de una carboxifalocianina de fórmula estructural **I**, como se ha definido previamente, como un cromóforo fotoactivo para cosensibilizar, junto con uno o más cromóforos adicionales, un película mesoporosa de un material semiconductor.

Un último aspecto de la invención se dirige a una película semiconductor mesoporosa cosensibilizada que comprende un compuesto de fórmula **I**, como se ha definido previamente, junto con uno o más cromóforos adicionales.

## BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

- La figura 1 muestra la eficiencia de conversión de fotones incidentes en corriente (IPCE, Incident Photon to Current Conversion Efficiency) a diferentes longitudes de onda para 2-carboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexakis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> zinc (II), identificada como **TT40** (Ejemplo 1) en esta descripción. Se uso una solución etanólica del cromóforo con una concentración 0.05 mM y una película nanocrystalina de TiO<sub>2</sub> (5.3 μm) con una capa dispersiva de 7 μm compuesta de partículas de 400 nm.
- La figura 2 muestra la eficiencia de conversión de fotones incidentes en corriente (IPCE, Incident Photon to Current Conversion Efficiency) a diferentes longitudes de onda para 2-carboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexakis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> zinc (II), **TT40**, en una disolución de etanol a dos diferentes concentraciones, 0.2 y 0.05 mM. Se utilizó una película de TiO<sub>2</sub> (5.7 μm).
- La figura 3 muestra la eficiencia de conversión de luz en electricidad de un dispositivo fotovoltaico molecular que comprende una película mesoporosa semiconductor de nanopartículas de óxido de titanio (5.3 + 7 μm) sensibilizada con 2-carboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexakis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> zinc (II), **TT40** (0.05mM en etanol), y un electrolito redox (yodo/yoduro) cuando se irradia con luz solar simulada a 9.5, 51, and 100 mW/cm<sup>2</sup>.

## DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

- En un primer aspecto, la presente invención se refiere a una carboxifalocianina sustituida de fórmula estructural **I**, tal como se ha definido previamente.
- En el contexto de la presente invención, el término “regioisómeros” se refiere a los isómeros posicionales que presentan el mismo grupo funcional o sustituyente en diferentes posiciones. Los regioisómeros presentan la misma fórmula molecular pero diferentes propiedades físicas y químicas.
- En una realización particular, los grupos R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que contienen unidades de tipo carboxi, están localizados indistintamente en cualquiera de las posiciones 2 y/o 3 del anillo bencénico correspondiente, esto es en cualquiera de las dos posiciones periféricas de dicho anillo, de los compuestos de fórmula estructural **I**.
- En una realización preferida, R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub> son grupos carboxietinilo.
- En otra realización particular, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> están localizados indistintamente en las posiciones 9, 10, 23 y 24 del compuesto de fórmula **I**, es decir, en cualquiera de las dos posiciones periféricas de cada uno de los anillos bencénicos correspondientes.
- En otra realización particular, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> están localizados indistintamente en las posiciones 16 y 17 del compuesto de fórmula **I**, es decir, en cualquiera de las dos posiciones periféricas del anillo bencénico correspondiente.

En otra realización particular, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> localizados en cualquiera de las dos posiciones centrales de cada uno de los anillos bencénicos correspondientes, son grupos 2,6-difenilfenoxi.

En otra realización particular, R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> localizados indistintamente en cualquiera de las dos posiciones centrales de cada uno de los anillos bencénicos correspondientes son grupos 2,6-difenilfenoxi, y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> localizados indistintamente en cualquiera de las dos posiciones centrales de anillo bencénico correspondiente son grupos N(R<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, donde R<sub>7</sub> tiene el mismo significado anterior.

En una realización particular, el compuesto de fórmula I se selecciona del grupo que consiste en:

10 2-carboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);

15 2,3-dicarboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);

2-carboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(3',5'-dipentiloxi-2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);

20 2,3-dicarboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(3',5'-dipentiloxi-2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);

2-carboxietinil-16,17-bis(difenilamino)-9,10,23,24-tetraquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);

25 2,3-dicarboxietinil-16,17-bis(difenilamino)-9,10,23,24-tetraquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);

30 2-carboxietinil-16,17-bis[bis(3',5'-dipentiloxifenil)amino]-9,10,23,24-tetraquis(2'',6''-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);

2,3-dicarboxietinil-16,17-bis[bis(3',5'-dipentiloxifenil)amino]-9,10,23,24-tetraquis(2'',6''-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);

35 2-carboxietinil-16-difenilamino-9,10,23,24-tetraquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);

2-carboxietinil-17-difenilamino-9,10,23,24-tetraquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);



compuesto de fórmula I, con la condición de que  $X_1$  y  $X_2$  no pueden ser simultáneamente hidrogeno,

sus regioisómeros y mezclas de los mismos,

5 y transformar los sustituyentes  $X_1$  y  $X_2$  en los sutituyentes  $R_1$  y  $R_2$  definidos para el compuesto de fórmula I.

Como se ha mencionado anteriormente,  $X_1$  y/o  $X_2$  representan átomos de halógeno o sustituyentes carbonados que pueden ser convertidos, con agentes apropiados, en grupos que contienen unidades de tipo carboxi, en uno o más pasos, para obtener el compuesto de fórmula estructural I.

10 En una realización particular, los grupos  $X_1$  y  $X_2$  están localizados indistintamente en cualquiera de las posiciones 2 y/o 3 del anillo bencénico correspondiente, esto es en cualquiera de las dos posiciones periféricas de dicho anillo, de los compuestos de fórmula estructural II.

15 En una realización particular,  $X_1$  y/o  $X_2$  son sustituyentes carbonados seleccionados entre hidroximetil, hidroximetiletenil, hidroximetiletinil, alquilcarbonilo, aldehído, alquenilo, alquinilo, que pueden ser fácilmente oxidados al ácido carboxílico correspondiente.

El término “alquilcarbonilo” se refiere a un grupo C(O)-alquilo, donde el término “alquil” corresponde a una cadena hidrocarbonada, lineal o ramificada, que tienen de uno a dieciséis átomos de carbono, como por ejemplo metil, etil, propil, n-hexil, n-octil, n-hexadecil, etc.

El término “aldehído” se refiere a un grupo -CHO.

20 Los términos “alquenilo” y “alquinilo” se refieren a una cadena hidrocarbonada, lineal o ramificada, insaturada con doble o triple enlace, respectivamente, que tiene de dos a dieciséis átomos de carbono, como por ejemplo, etenil (vinil), etinil, etc.

25 Dichos sustituyentes carbonados,  $X_1$  y  $X_2$ , pueden ser fácilmente oxidados al ácido carboxílico correspondiente en presencia de un agente de oxidación. Ejemplos ilustrativos, no excluyentes de dichos agentes oxidantes incluyen permanganato potásico, ozono, clorito sódico/ácido sulfámico, y cualquier otro reactivo adecuado para cada uno de los grupos funcionales o sustituyentes carbonados mencionados anteriormente.

30 En una forma de realización preferente, la oxidación de un compuesto de fórmula II, donde  $X_1$  y/o  $X_2$  representan un grupo aldehído, se lleva a cabo con clorito sódico/ácido sulfámico como agente de oxidación adecuado. En otra forma de realización preferente, la oxidación de un compuesto de fórmula II, donde  $X_1$  y/o  $X_2$  representan un grupo hidroximetilo o metilcarbonilo se lleva a cabo con permanganato potásico como agente de oxidación adecuado. En otra forma de realización preferente, la oxidación de un compuesto de fórmula II, donde  $X_1$  y/o  $X_2$  representan un grupo vinilo o etinilo, se lleva a cabo con ozono en condiciones no reductoras como agente de oxidación adecuado.

35 La reacción de oxidación se puede llevar a cabo en disolventes polares y no polares, de acuerdo con los reactivos empleados, como es bien conocido en el estado de la técnica para este tipo de oxidaciones. Ejemplos ilustrativos, no excluyentes de dichos disolventes incluyen acetona,

diclorometano, etc. Las temperaturas para llevar a cabo la reacción de oxidación oscilan en un amplio rango, aunque se utilizan preferentemente temperaturas entre  $-78^{\circ}\text{C}$  y  $100^{\circ}\text{C}$ .

5 Como se ha mencionado anteriormente,  $X_1$  y/o  $X_2$  representan grupos funcionales o sustituyentes que pueden ser convertidos en grupos que contienen unidades de tipo carboxi, en una o más etapas. Así, los métodos oxidativos descritos hasta ahora no son los únicos que pueden usarse. Por ejemplo, cuando en el compuesto de fórmula **II**,  $X_1$  y/o  $X_2$  representan un grupo aldehído, la obtención del compuesto de fórmula **I**, donde  $R_1$  y/o  $R_2$  es un grupo 2,2-dicarboxietenilo, puede llevarse a cabo por una reacción de condensación con ácido malónico usando condiciones estándar que conoce el experto en la materia.

10 En otra forma de realización particular,  $X_1$  y/o  $X_2$  son átomos de halógeno, seleccionados entre flúor, cloro, bromo y yodo, que dan lugar fácilmente a reacciones de acoplamiento cruzado, como las conocidas reacciones de acoplamiento de Suzuki, Sonogashira, Heck o Stille, para introducir grupos que contienen grupos carboxilo, o precursores que pueden ser posteriormente transformados en grupos que contienen grupos carboxilo. De forma preferente, el compuesto de  
15 fórmula **II** es sometido a una reacción de acoplamiento C-C (de tipo Sonogashira, Suzuki, Heck o Stille) catalizada por paladio con un reactivo portador de un grupo carboxilo o de un precursor del mismo, tal como un grupo aldehído. Dichos reactivos son también agentes de acoplamiento C-C adecuados. Ejemplos ilustrativos, no excluyentes, de dichos agentes de acoplamiento son  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{PAs}_3$ ,  $\text{CuI}$ , trietilamina, diisopropilamina, y cualquier otro  
20 reactivo carbonado adecuado para introducir un grupo que contenga un grupo carboxilo o su precursor.

Los compuestos de fórmula estructural **II** pueden encontrarse en la forma de regioisómeros puros o como mezclas de dos o más de los mismos. En la preparación de compuestos de fórmula estructural **I**, los compuestos de partida de fórmula estructural **II** pueden usarse como  
25 regioisómeros puros o como mezclas de dos o más de los mismos.

Los compuestos de fórmula estructural **II** pueden ser preparados usando métodos convencionales descritos en el estado de la técnica: (a) Guldi, D.M.; Gouloumis, A.; Vázquez, P.; Torres, T.; Georgakilas, V.; Prato, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5811; (b) García-Frutos, E.M.; Díaz, D.D.; Vázquez, P.; Torres, T. *Synlett* **2006**, 3231; (c) Doucet, H.; Hierso, J.-C. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 834.  
30

Los compuestos de fórmula **I** se caracterizan por presentar una fuerte absorción (banda Q) en torno a 700 nm y son solubles en disolventes orgánicos como tetrahidrofurano, acetona, acetonitrilo, metanol, dioxano y éter dietílico, lo que les confiere unas propiedades muy adecuadas para su uso en dispositivos fotovoltaicos.

35 Los ejemplos aportados en este documento demuestran una alta eficiencia de conversión de luz en electricidad de un dispositivo fotovoltaico molecular fabricado con una carboxiftalocianina de fórmula **I**.

Así, un aspecto adicional de la presente invención lo constituye el uso de un compuesto de fórmula **I** como cromóforo fotoactivo en dispositivos fotovoltaicos moleculares. La carboxiftalocianina de fórmula **I** puede emplearse como compuesto puro o como mezclas de dos o más regioisómeros de la misma.  
40

En el contexto de la presente invención, el término “cromóforo activo” se refiere a un compuesto capaz de absorber luz en la región del infrarrojo cercano del espectro solar y convertirla eficientemente en energía eléctrica.

5 Por “dispositivo fotovoltaico” debe entenderse un dispositivo capaz de generar electricidad a partir de la luz que incide sobre él.

En una forma de realización particular el dispositivo fotovoltaico es una célula solar orgánica o híbrida.

Adicionalmente, la invención se refiere a un dispositivo fotovoltaico molecular que comprende un compuesto de fórmula **I** como se ha definido previamente.

10 De forma preferente, el dispositivo fotovoltaico comprende además un material semiconductor mesoporoso, un electrolito, sólido o líquido y, opcionalmente, otros cromóforos fotoactivos.

15 La combinación del compuesto de fórmula **I** con otros cromóforos activos en los dispositivos fotovoltaicos permite la conversión de luz en electrones en casi todo el espectro solar visible-UV. Esta propiedad es extremadamente valiosa para la preparación de dispositivos tándem (combinación de dos o más dispositivos que absorben luz a diferentes longitudes de onda) o de una película sensibilizada mesoporosa.

Por tanto, en una forma de realización particular, el dispositivo fotovoltaico molecular se combina con uno o más dispositivos fotovoltaicos moleculares, iguales o diferentes, para formar un dispositivo fotovoltaico molecular de tipo tándem.

20 Otro aspecto de la invención se refiere al uso de un compuesto de fórmula **I** como se ha definido previamente, como cromóforo fotoactivo para co-sensibilizar, junto con uno o más cromóforos adicionales, una película mesoporosa de un material semiconductor.

25 Adicionalmente, la presente invención se refiere a una película semiconductora mesoporosa co-sensibilizada que comprende un compuesto de fórmula **I** como se ha definido previamente, junto con uno o más cromóforos adicionales.

Los compuestos de fórmula **I** pueden ser procesados en películas finas usando técnicas de evaporación, “spin-coating” o “drop-casting”.

En una forma de realización particular, el dispositivo fotovoltaico molecular es una célula solar orgánica o híbrida.

30 En el contexto de la presente invención, el término “células solares orgánicas” se refiere a aquellas células solares constituidas fundamentalmente por materiales de origen orgánico. El término “células solares híbridas” se refiere a aquellas células solares constituidas por materiales de origen orgánico e inorgánico, si bien estas últimas por extensión quedan a veces incluidas en las primeras.

35 En una realización particular para la fabricación de células solares orgánicas e híbridas, los compuestos de fórmula **I** son mezclados en cualquier proporción con, al menos, un cromóforo o con un material o materiales orgánicos, activos o no activos electrónicamente, o se encuentran unidos covalentemente al esqueleto de un polímero, oligómero o copolímero. Materiales

orgánicos, activos o no activos electrónicamente, pueden ser un polímero, oligómero o copolímero conductor orgánico, tales como polifenilenvinileno (PPV) o politiofeno (PT).

5 El término “material orgánico, activo o no activo electrónicamente” se refiere a una molécula o macromolécula donde sus electrones puede intervenir en procesos de transporte electrónico, entre otros relacionados.

En otra forma de realización particular para la fabricación de células solares híbridas, los compuestos de fórmula **I** se encuentran adsorbidos en un material semiconductor nanocristalino.

10 La expresión “material semiconductor nanocristalino” se refiere a elementos que tienen una conductividad eléctrica inferior a la de un conductor metálico pero superior a la de un aislante, que forman una red nanocristalina. Ejemplos de materiales semiconductores cristalinos son una película semiconductor nanocristalina de óxido de titanio u óxido de zinc.

La adsorción de los compuestos de fórmula **I** en un material semiconductor nanocristalino presenta la ventaja de que dichos compuestos de fórmula **I** no se agregan en la superficie del material semiconductor.

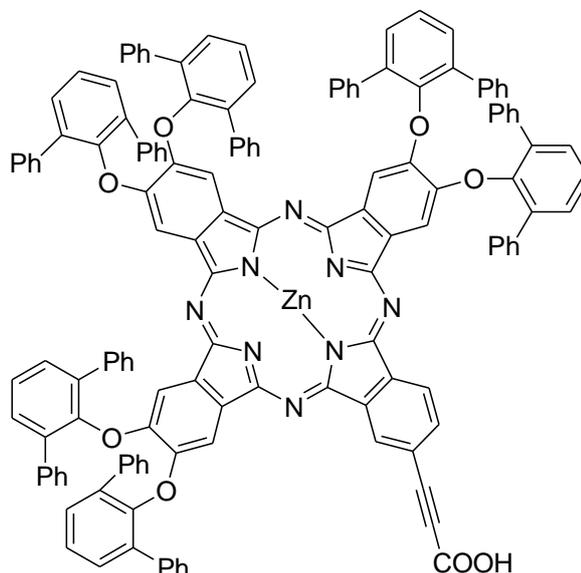
15 Así, en otro aspecto, la presente invención se refiere a una célula solar, orgánica o híbrida, que comprende un compuesto de fórmula **I** tal como se ha definido previamente, donde dicho compuesto de fórmula **I** se encuentra mezclado con un cromóforo o un material orgánico, activo o no activo electrónicamente, o se encuentra unido covalentemente al esqueleto de un polímero, oligómero o copolímero.

20 En un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una célula solar híbrida que comprende un compuesto de fórmula **I** tal como se ha definido previamente, donde dicho compuesto de fórmula **I** se encuentra adsorbido en un semiconductor nanocristalino.

De forma preferente, el material semiconductor nanocristalino es una película nanocristalina de óxido de titanio u óxido de zinc.

25 Los ejemplos siguientes ilustran la presente invención y como tal no deben considerarse como que limitan la invención expuesta en las reivindicaciones adjuntas al presente documento.

**EJEMPLO 1. Síntesis de 2-carboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexakis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II) (TT40)**



- 5 **A.** 2-(3'-Hidroxipropin-1-il)-9,10,16,17,23,24-hexakis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16] tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II)

10 Sobre una disolución de 2-yodo-9,10,16,17,23,24-hexakis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II) (55 mg, 0.025 mmol) en THF (3 mL) se añade Et<sub>3</sub>N (0.4 mL), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1 mg, 0.001 mmol) y CuI (0.5 mg, 0.003 mmol). La mezcla se desoxigena mediante burbujeo con Ar durante 15 min y a continuación se añade alcohol propargílico (3 µL, 0.05 mmol). La mezcla se agita a reflujo durante 18 h. Tras evaporación del disolvente, el crudo de reacción se disuelve en CHCl<sub>3</sub> y se lava primero con HCl 10% y después con agua. La fase orgánica se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentra a vacío. La purificación por cromatografía en columna (hexano/dioxano, 3:2) y posterior lavado con MeOH conduce a **A** como un sólido verde (42 mg, 80%).

15 <sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 4.39 (s, 2H, CH<sub>2</sub>OH), 6.77-6.86 (m, 38 H, ArH), 7.69-7.77 (m, 46 H, ArH), 7.98 (d, J = 9.0, 1H, ArH), 9.11 (d, J = 9.0, 1H, ArH), 9.18 (s, 1H, ArH)

20 **IR (película):** 3061, 3047, 2986, 2187, 1614, 1487, 1460, 1406, 1271, 1205, 1088, 1036, 901, 756, 702 cm<sup>-1</sup>

**UV-Vis (THF):** λ<sub>max</sub> (nm) = 296 (4.79), 360 (5.12), 615 (4.71), 647 (4.60), 679 (5.41), 690 (5.43)

**MALDI-TOF MS:** C<sub>143</sub>H<sub>90</sub>N<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Zn, m/z = 2096.60 [M<sup>+</sup>]

**B.** 2-Formiletinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrazabenzoc, h, m, r][1, 6, 11, 16] tetraazacicloecosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II)

5 Sobre una disolución de ácido 2-yodoxibenzoico (IBX) (10 mg, 0.04 mmol) en DMSO (2 mL) se añade de una vez una disolución de 2-(3'-hidroxipropin-1-il)-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrazabenzoc, h, m, r][1, 6, 11, 16] tetraazacicloecosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II) (40 mg, 0.02 mmol) en THF/DMSO 1:1. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante toda una noche y a continuación se vierte sobre salmuera y se extrae con Et<sub>2</sub>O. La fase orgánica se lava con NaHCO<sub>3</sub> y posteriormente con salmuera, se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentra. El lavado del sólido obtenido con MeOH  
10 conduce a **B** que se obtiene como un sólido verde (28 mg, 70%).

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.77-6.88 (m, 48 H, ArH), 7.62-7.82 (m, 36 H, ArH), 8.18 (d, *J* = 9.0, 1H, ArH), 9.22 (d, *J* = 9.0, 1H, ArH), 9.45 (s, 1H, ArH), 9.65 (s, 1H, CHO)

15 **IR (película):** 3063, 3028, 2924, 2854, 2181, 1657, 1607, 1487, 1460, 1406, 1277, 1200, 1082, 1030, 750, 696 cm<sup>-1</sup>

**UV-Vis (THF):** λ<sub>max</sub> (nm) = 301 (4.26), 362 (4.55), 611 (4.06), 641 (4.18), 674 (4.76), 703 (4.77)

**MALDI-TOF MS:** C<sub>143</sub>H<sub>88</sub>N<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Zn, *m/z* = 2094.60 [M<sup>+</sup>]

20 **C.** 2-Carboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrazabenzoc, h, m, r][1, 6, 11, 16] tetraazacicloecosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II)

Sobre una disolución de 2-formiletinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrazabenzoc, h, m, r][1, 6, 11, 16] tetraazacicloecosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II) (40 mg, 0.02 mmol) en THF (6 mL) a 0 °C se añade una disolución de ácido sulfámico (5 mg, 0.05 mmol) en H<sub>2</sub>O (1.2 mL) seguido de NaClO<sub>2</sub> (5 mg, 0.05 mmol). La mezcla se lleva a temperatura ambiente y se mantiene con agitación durante 3 h. A continuación se vierte sobre agua y se extrae varias veces con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La combinación de extractos orgánicos se lava con agua y brine, se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentra a vacío. La purificación por cromatografía en columna (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seguido de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH, 9:1) y el posterior lavado con MeOH conduce a **C** que se aísla como un sólido  
25 verde (25 mg, 62%).  
30

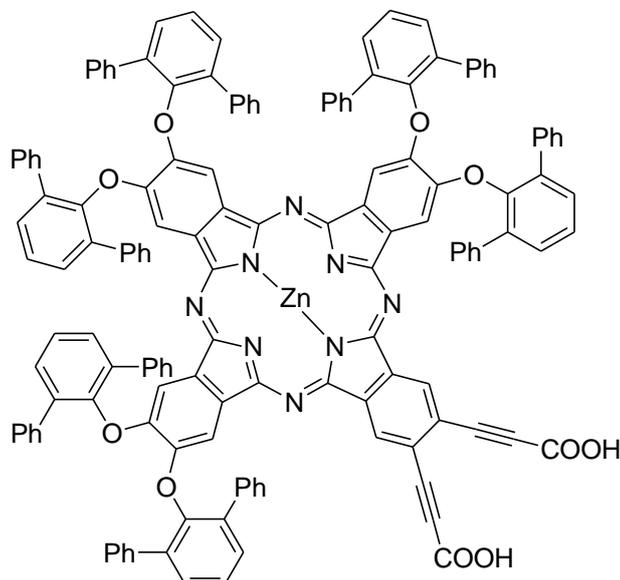
<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ (ppm) = 6.72-6.90 (m, 35 H, ArH), 7.43-7.49 (m, 10 H, ArH), 7.57 (d, *J* = 6.0, 8H, ArH), 7.64-7.69 (m, 8 H, ArH), 7.73-7.79 (m, 23 H, ArH), 8.22 (d, *J* = 9.0, 1H, ArH), 9.11 (d, *J* = 9.0, 1H, ArH), 9.35 (s, 1H, ArH)

35 **IR (película):** 3375, 3061, 2926, 2853, 2216, 1730, 1609, 1452, 1412, 1277, 1198, 1092, 1026, 895, 760, 692 cm<sup>-1</sup>

**UV-Vis (THF):** λ<sub>max</sub> (nm) = 706 (5.0), 682 (4.96), 654 (4.34), 633 (4.29), 319 (4.50)

**MALDI-TOF MS:** C<sub>143</sub>H<sub>90</sub>N<sub>8</sub>O<sub>7</sub>Zn, *m/z* = 2110.60 [M<sup>+</sup>]

**EJEMPLO 2. Síntesis de 2,3-Dicarboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II); (TT43)**



- 5 **D.** 2,3-Bis(3'-hidroxipropin-1-il)-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II)

10 Sobre una disolución de 2,3-diyodo-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II) (50 mg, 0.022 mmol) en THF (3 mL) se añade Et<sub>3</sub>N (1 mL), PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (1 mg, 0.001 mmol) y CuI (0.5 mg, 0.003 mmol). La mezcla se desoxigena mediante burbujeo con Ar durante 15 min y a continuación se añade alcohol propargílico (5 μL, 0.09 mmol). La mezcla se agita a reflujo durante 18 h. Tras evaporación del disolvente, el crudo de reacción se disuelve en CHCl<sub>3</sub> y se lava primero con HCl 10% y después con agua. La fase orgánica se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentra a vacío. La purificación por cromatografía en columna (hexano/dioxano 3:2 seguido de hexano/dioxano 1:1) y posterior lavado con MeOH conduce a **D** como un sólido verde (30 mg, 65%).

<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>): δ (ppm) = 4.56 (s, 4H, CH<sub>2</sub>OH), 6.73-6.95 (m, 36 H, ArH), 7.59-7.66 (m, 20 H, ArH), 7.75-7.85 (m, 28 H, ArH), 9.10 (s, 2H, ArH)

20 **IR (película):** 3639, 3381, 3057, 2962, 2881, 1603, 1454, 1414, 1279, 1211, 1198, 1036, 895, 748 cm<sup>-1</sup>

**UV-Vis (THF):** λ<sub>max</sub> (nm) = 302, 363, 613, 640, 677, 702

**MALDI-TOF MS:** C<sub>146</sub>H<sub>92</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Zn, m/z = 2151.60 [M<sup>+</sup>]

- 25 **E.** 2,3-Diformiletinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II)

Sobre una disolución de ácido 2-yodoxibenzoico (IBX) (13 mg, 0.05 mmol) en DMSO (1 mL) se añade de una sola vez una disolución de 2,3-bis(3'-hidroxipropin-1-il)-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II) (25 mg, 0.012 mmol) en THF/DMSO 1:1. La mezcla se agita a temperatura ambiente durante toda una noche y a continuación se vierte sobre salmuera y se extrae con Et<sub>2</sub>O. La fase orgánica se lava con NaHCO<sub>3</sub> y posteriormente con salmuera, se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentra. El lavado del sólido obtenido con MeOH conduce a **E** que se aísla como un sólido verde (20 mg, 80%).

**<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>):** δ (ppm) = 6.75-6.97 (m, 42 H, ArH), 7.58-7.66 (m, 17 H, ArH), 7.76-7.89 (m, 25 H, ArH), 9.46 (s, 2H, ArH), 9.66 (s, 2H, CHO)

**IR (película):** 3445, 3063, 3028, 2866, 2193, 1653, 1612, 1448, 1394, 1277, 1202, 1076, 1026, 989, 903 cm<sup>-1</sup>

**UV-Vis (THF):** λ<sub>max</sub> (nm) = 312, 368, 609, 657, 676, 730

**MALDI-TOF MS:** C<sub>146</sub>H<sub>88</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Zn, *m/z* = 2147.60 [M<sup>+</sup>]

**F.** 2,3-Dicarboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II)

Sobre una disolución de 2,3-diformiletinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II) (22 mg, 0.01 mmol) en THF (3 mL) a 0 °C se añade una disolución de ácido sulfámico (6 mg, 0.06 mmol) en H<sub>2</sub>O (0.6 mL) seguida de NaClO<sub>2</sub> (5.5 mg, 0.06 mmol). La mezcla se lleva a temperatura ambiente y se mantiene con agitación durante 2 h. A continuación se vierte sobre agua y se extrae varias veces con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. La combinación de extractos orgánicos se lava con agua y brine, se seca sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y se concentra a vacío. El lavado del sólido con MeOH conduce a **F** que se obtiene como un sólido verde (14 mg, 65%).

**<sup>1</sup>H RMN (300 MHz, THF-d<sub>8</sub>):** δ (ppm) = 6.76-6.91 (m, 38 H, ArH), 7.59-7.65 (m, 18 H, ArH), 7.78-7.83 (m, 28 H, ArH), 9.35 (s, 2 H, ArH), 10.82 (s, 2 H, COOH)

**IR (película):** 3639, 3383, 3057, 2962, 2922, 2854, 2214, 1726, 1605, 1447, 1420, 1271, 1204, 1082, 1032, 756, 702 cm<sup>-1</sup>

**UV-Vis (THF):** λ<sub>max</sub> (nm) = 365 (4.55), 610 (3.90), 648 (4.14), 675 (4.61), 716 (4.73)

**MALDI-TOF MS:** C<sub>146</sub>H<sub>88</sub>N<sub>8</sub>O<sub>10</sub>Zn, *m/z* = 2178.60 [M<sup>+</sup>]

**TT40** se usa para preparar dispositivos fotovoltaicos moleculares (Ejemplo 2) que contienen una película de material semiconductor mesoporoso sensibilizado por el cromóforo fotoactivo **TT40**. Estos dispositivos convierten de manera eficaz la luz solar en energía eléctrica en la región del infrarrojo cercano del espectro solar, tal y como se indica en la descripción.

**EJEMPLO 3. Preparación de dispositivos fotovoltaicos moleculares**

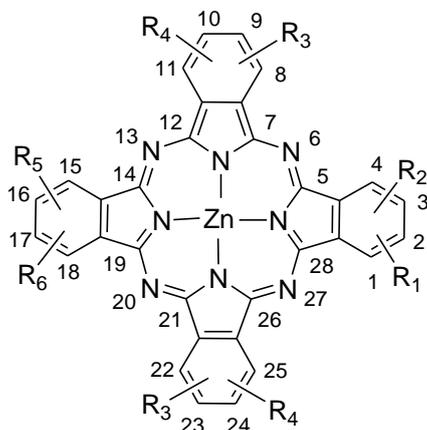
Se prepararon los dispositivos fotovoltaicos moleculares usando como electrodo de trabajo un vidrio transparente recubierto con un óxido metálico conductor tal como óxido de indio y estaño (ITO) u óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Sobre este vidrio conductor se depositó una película mesoporosa semiconductora de TiO<sub>2</sub>. El espesor puede variar entre 2 y 10 micras. Se sensibilizó la película con el colorante fotoactivo (**TT40**). Se montó el electrodo de trabajo en un dispositivo usando un polímero que sella el electrodo de trabajo junto con un contraelectrodo hecho del mismo vidrio conductor con una capa fina de catalizador de platino. Se preparó el electrolito usando un par redox, una disolución de yodo/yoduro, y se introdujo a través de orificios que se habían realizado previamente en el contraelectrodo.

El compuesto **TT40**, constituido por un único regioisómero, presenta una eficiencia de conversión de fotones incidentes en corriente (IPCE) > 85% a 700 nm (Figura 1), lo que está en acuerdo con el máximo de absorbancia de la molécula. La alta eficiencia de conversión de luz en electricidad de un dispositivo fotovoltaico molecular fabricado con esta carboxifalocianina sustituida se debe a la ausencia de agregados moleculares de este compuesto en la superficie de las nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, las cuales forman el fotoelectrodo. En general, para reducir la agregación molecular y alcanzar la máxima eficiencia, es esencial o bien una baja concentración de colorante o la presencia de un co-absorbente. El IPCE de **TT40** no muestra cambios significativos aun aumentando 4 veces la concentración de la solución (Figura 2). La falta de agregados moleculares está directamente relacionada con el nuevo diseño de las moléculas que previene la agregación.

Los dispositivos fotovoltaicos moleculares fabricados usando una película semiconductora mesoporosa de nanopartículas de dióxido de titanio, sensibilizada con **TT40** y un electrolito red/ox (yodo/yoduro), presentan eficiencias de conversión de luz en electricidad del 5.5% and 6.1% cuando se irradian con luz solar simulada a 100 y 9,5 mW/cm<sup>2</sup> (Figura 3).

## REIVINDICACIONES

1. Una carboxifitalocianina de fórmula estructural **I**:

**I**

5

donde

-  $R_1$  y  $R_2$  representan indistintamente

—H

—COOH

—≡—COOH

con la condición de que  $R_1$  y  $R_2$  no son simultáneamente hidrógeno;

10  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  y  $R_6$  representan indistintamente un átomo de H, un grupo  $-N(R_7)_2$ , un grupo fenilo, 3,5-di-*terc*-butilfenilo, 4-*terc*-butilfenilo o 2,6-difenilfenoxi, estando los cuatro últimos opcionalmente sustituidos, en cualquiera de sus posiciones libres, por uno, dos, tres o cuatro grupos  $R_8$ , donde  $R_7$  representa un grupo fenilo, opcionalmente sustituido por uno, dos, tres o cuatro grupos  $OR_9$ ,

15 donde  $R_8$  se selecciona del grupo que consiste en un átomo de H, un grupo alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono,  $-OR_9$ ,  $-SR_9$  o  $-NR_9$ ,

donde  $R_9$  representa un hidrógeno, alquilo, lineal o ramificado, de 1 a 12 átomos de carbono;

sus regioisómeros y mezclas de los mismos.

2. El compuesto según reivindicación 1, donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están localizados indistintamente en cualquiera de las dos posiciones 2 y/o 3 de los compuestos de fórmula estructural I.
3. El compuesto según reivindicación 1 ó 2, donde R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub> son grupos carboxietinilo  $\text{—}\equiv\text{—COOH}$ .
- 5 4. El compuesto según reivindicación 3, donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son grupos carboxietinilo  $\text{—}\equiv\text{—COOH}$ .
5. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> están localizados indistintamente en las posiciones 9, 10, y 23, 24 del compuesto de fórmula I.
6. El compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> están localizados indistintamente en las posiciones 16 y 17 del compuesto de fórmula I.
- 10 7. El compuesto según reivindicaciones 5 y 6, donde R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son grupos 2,6-difenilfenoxi.
8. El compuesto según reivindicaciones 5 y 6, donde R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son grupos 2,6-difenilfenoxi, y R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> son grupos N(R<sub>7</sub>)<sub>2</sub>, donde R<sub>7</sub> tiene el mismo significado anterior.
9. El compuesto según reivindicación 1, seleccionado del grupo que consiste en:
- 15 2-carboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);
- 2,3-dicarboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);
- 20 2-carboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(3',5'-dipentiloxi-2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);
- 2,3-dicarboxietinil-9,10,16,17,23,24-hexaquis(3',5'-dipentiloxi-2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);
- 25 2-carboxietinil-16,17-bis(difenilamino)-9,10,23,24-tetraquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);
- 30 2,3-dicarboxietinil-16,17-bis(difenilamino)-9,10,23,24-tetraquis(2',6'-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);
- 2-carboxietinil-16,17-bis[bis(3',5'-dipentiloxifenil)amino]-9,10,23,24-tetraquis(2'',6''-difenilfenoxi)-5,28:14,19-diimino-7,12:21,26-dinitrilotetrabenzo[c, h, m, r][1, 6, 11, 16]tetraazacicloeicosinato-(2<sup>-</sup>)-N<sup>29</sup>, N<sup>30</sup>, N<sup>31</sup>, N<sup>32</sup> de zinc (II);
- 35



donde

- R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> tienen el mismo significado que para el compuesto de fórmula **I**;
- X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> representan indistintamente un hidrógeno, un átomo de halógeno seleccionado entre flúor, cloro, bromo y yodo, o un sustituyente carbonado capaz de ser convertido en un grupo que contenga una unidad carboxi como los definidos para R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> en el compuesto de fórmula **I**, con la condición de que X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> no pueden ser simultáneamente hidrogeno

sus regioisómeros o mezclas de los mismos,

y transformar los sustituyentes X<sub>1</sub> y X<sub>2</sub> en los sustituyentes R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> definidos para el compuesto de fórmula **I**.

11. Un procedimiento según reivindicación 10, donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> están localizados indistintamente en cualquiera de las dos posiciones 2 y 3 de los compuestos de fórmula estructural **I**.

12. Un procedimiento según reivindicación 10 ú 11, donde X<sub>1</sub> y/o X<sub>2</sub>, se seleccionan del grupo que consiste en hidroximetil, hidroximetilenil, hidroximetilnil, alquilcarbonilo, aldehído, alquenilo y alquinilo.

13. Un procedimiento según reivindicación 12, donde dicho procedimiento se lleva a cabo en presencia de un agente de oxidación.

14. Un procedimiento según reivindicación 13, donde el agente de oxidación se selecciona entre permanganato potásico, ozono y clorito sódico/ácido sulfámico.

15. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 12 y 13 para la obtención de una carboxifalocianina de fórmula **I** donde R<sub>1</sub> y/o R<sub>2</sub> es un grupo 2,2-dicarboxietinil, que comprende la reacción de un compuesto de fórmula **II**, donde X<sub>1</sub> y/o X<sub>2</sub> representan un grupo aldehído, con ácido malónico o un derivado del mismo.

16. Un procedimiento según reivindicación 10, donde X<sub>1</sub> y/o X<sub>2</sub> son átomos de halógeno, seleccionados independientemente entre flúor, cloro, bromo y yodo.

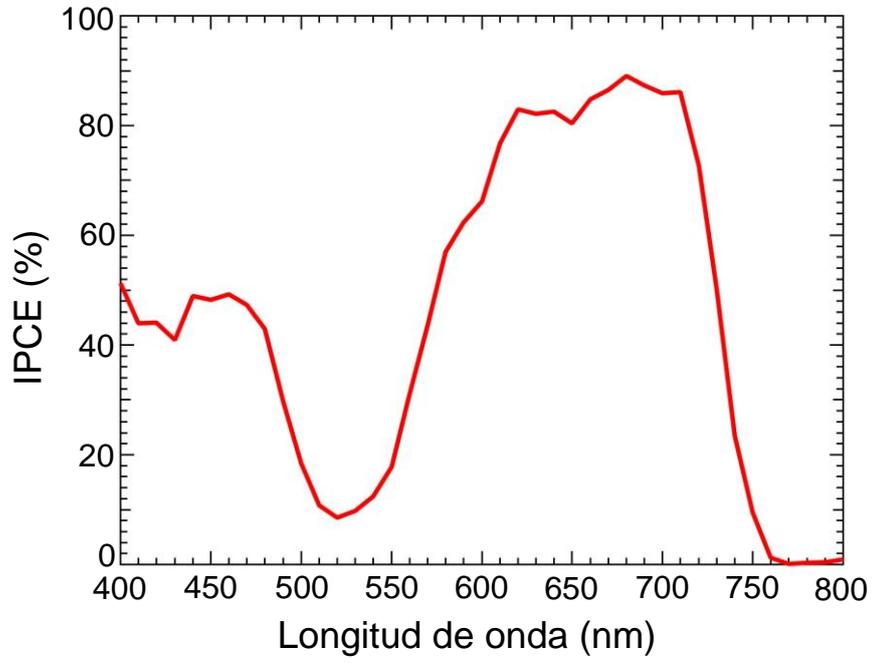
17. Un procedimiento según reivindicación 16, donde el compuesto de fórmula **II** se somete a una reacción de acoplamiento C-C catalizada por paladio con un reactivo portador de un grupo carboxi o de su precursor.

18. Un procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 10 a 17, en el que los compuestos de fórmula **II** pueden encontrarse en la forma de regioisómeros puros o como mezclas de dos o más de los mismos.

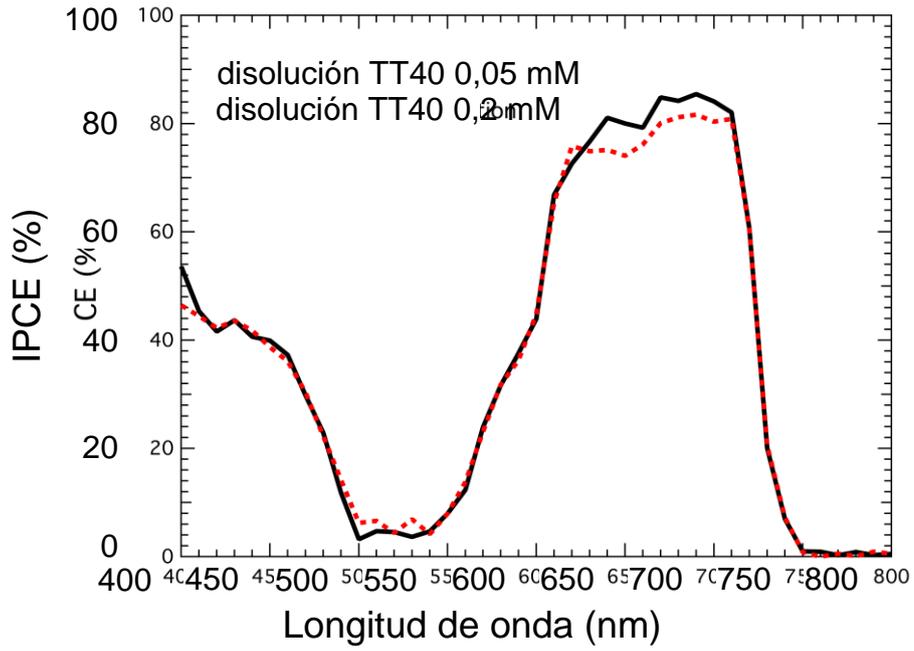
19. El uso de una carboxifalocianina de fórmula estructural **I** como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-9, como cromóforo fotoactivo en dispositivos fotovoltaicos moleculares.

20. Uso según reivindicación 19, donde el dispositivo fotovoltaico es una célula solar orgánica o híbrida.

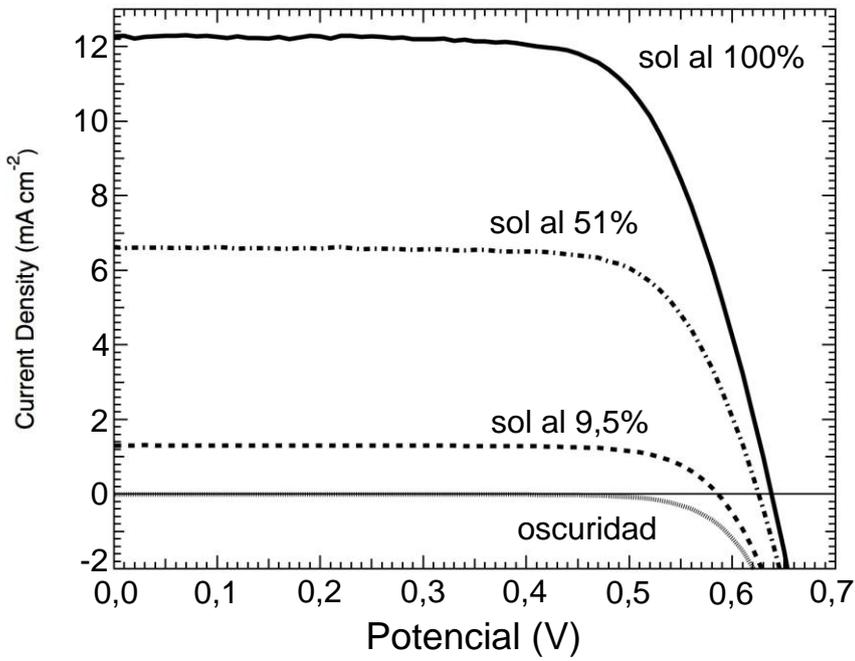
21. Un dispositivo fotovoltaico molecular que comprende un compuesto de fórmula **I** tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
22. Dispositivo según reivindicación 21, que además comprende un material semiconductor mesoporoso, un electrolito, sólido o líquido y, opcionalmente, otros cromóforos activos además del compuesto de fórmula **I**.
23. Un dispositivo fotovoltaico molecular de tipo tándem que comprende uno o más dispositivos fotovoltaicos moleculares como se define en cualquiera de las reivindicaciones 21 y 22.
24. Dispositivo según cualquiera de las reivindicaciones 21 y 22, que es un célula solar orgánica o híbrida.
25. Una célula solar orgánica o híbrida que comprende un compuesto de fórmula **I** tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde dicho compuesto de fórmula **I** se encuentra mezclado con un cromóforo o un material orgánico, activo o no activo electrónicamente, o se encuentra unido covalentemente al esqueleto de un polímero, oligómero o copolímero.
26. Una célula solar híbrida que comprende un compuesto de fórmula **I** tal como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde dicho compuesto de fórmula **I** se encuentra adsorbido en un semiconductor nanocristalino.
27. Uso de una carboxifalocianina de fórmula estructural **I**, según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, como un cromóforo fotoactivo para cosensibilizar, junto con uno o más cromóforos adicionales, un película mesoporosa de un material semiconductor.
28. Una película semiconductor mesoporosa cosensibilizada que comprende un compuesto de fórmula **I**, según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1-9, junto con uno o más cromóforos adicionales.



**Figura 1**



**Figura 2**



**Figura 3**



- ②① N.º solicitud: 201131823  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 14.11.2011  
②③ Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	J. CHEN et al., "Derivatizable phthalocyanine with single carboxyl group: Synthesis and purification", Inorganic Chemistry Communications, 2006, vol. 9, páginas 313-315, ver compuesto 1.	1,2,5,6
Y	M. GARCÍA-IGLESIAS et al., "Increasing the efficiency of zinc phthalocyanine based solar cells through modification of the anchoring ligand", Energy & Environmental Science, 2011 [accesible en línea 11.11.2010], vol. 4, páginas 189-194, ver Figura 1, compuestos TT1, TT6, TT15, Esquema 1.	1,2,5-7,10-15, 18-28
Y	S. MORI et al., "Enhancement of incident photon-to-photon conversion efficiency for phthalocyanine-sensitized solar cells by 3D molecular structuralization", Journal of American Chemical Society, 2010, vol. 132, nº 12, páginas 4054-4055, ver Esquema 1, compuestos PcS5, PcS6.	1,2,5-7,10-15, 18-28
A	S. EU et al., "Synthesis of sterically hindered phthalocyanines and their applications to dye-sensitized solar cells", Dalton Transactions, 2008, vol. 40, páginas 5476-5483, ver Esquema 1, compuesto ZnPc.	1-28
A	N. NOMBONA et al., "The synthesis and fluorescence behavior of phthalocyanines unsymmetrically substituted with naphthol and carboxy groups", Dyes and Pigments, 2010, vol. 86, páginas 68-73, ver compuesto 7b, esquema 2.	1-28
A	WO 2008145172 A1 (UNIVERSIDAD AUTONOMA MADRID, C.S.I.C., ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE LAUSANNE) 04.12.2008, todo el documento.	1-28
A	G. BOTTARI et al., "Alkynyl-substituted phthalocyanines: Versatile building blocks for molecular materials synthesis", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2006, vol. 10, páginas 1083-1100.	1-28
A	M. G. WALTER et al., "Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells", Journal of Porphyrins and Phthalocyanines, 2010, vol. 14, páginas 759-792, ver páginas 784-785.	1-28

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
22.02.2013

Examinador  
E. Dávila Muro

Página  
1/5

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C07D487/22** (2006.01)

**C07F3/06** (2006.01)

**C09B47/04** (2006.01)

**H01L31/042** (2006.01)

**H01M14/00** (2006.01)

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

C07D, C07F, C09B, H01L, H01M

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

INVENES, EPODOC, WPI, XPESP, NLP, REGISTRY, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 22.02.2013

#### Declaración

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones 3,4,7-28	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1,2,5,6	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones 3,4,8,9,16,17	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1,2,5-7,10-15,18-28	<b>NO</b>

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

#### Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	J. CHEN et al., Inorg. Chem. Commun., 2006, vol. 9, pg. 313-315	
D02	M. GARCÍA-IGLESIAS et al., Ener. & Environm. Sci., 2011 [accesible en línea 11.11.2010], vol. 4, pgs. 189-194	
D03	S. MORI et al., J. Am. Chem. Soc., 2010, vol. 132, nº 12, pgs. 4054-4055	
D04	S. EU et al., Dalton Trans., 2008, vol. 40, pgs. 5476-5483	

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

La invención tiene por objeto unas carboxifalocianinas de Zn de fórmula general I, el procedimiento de obtención y el uso de las mismas como cromóforos fotoactivos para la preparación de células solares orgánicas o híbridas o para dispositivos fotovoltaicos moleculares, así como los dispositivos fotovoltaicos que las contienen.

**Novedad:**

El documento D01 divulga una carboxifalocianina de Zn que contiene un único grupo COOH como sustituyente en el sistema de ftalocinina. La estructura de esta 2-carboxifalocianina (ver compuesto 1, Esquema 2) se corresponde exactamente con los compuestos de fórmula general I de la invención cuando  $R^1, R^2 = H, COOH$  y  $R^3-R^6 = H$ . En D01 se menciona su comportamiento como fotosensibilizador.

Las características de las reivindicaciones 1,2,5,6 ya son conocidas a partir de lo divulgado en D01, por lo que estas reivindicaciones no son nuevas ni con actividad inventiva a la vista del estado de la técnica conocido (arts. 6.1 y 8.1 LP/1986).

**Actividad inventiva:**

El documento D02, considerado el estado de la técnica más próximo, divulga carboxifalocianinas de Zn con grupos carboxilo conjugados con el sistema de ftalocianina. Estos compuestos se utilizan en células solares sensibilizadas con colorantes (DSSCs). En particular, los compuestos TT6 y TT15 (ver Figura 1) tienen, respectivamente, un sustituyente carboxietenilo y dicarboxietenilo en uno de los anillos del sistema de ftalocinina y un sustituyente terc-butilo en cada uno de los otros tres anillos restantes. El compuesto TT6 se sintetiza a partir de la correspondiente ftalocianina con un sustituyente aldehído por oxidación con  $NaClO_2/H_3NSO_3$  (ver Esquema 1). El compuesto TT15 se sintetiza también a partir del precursor aldehído por reacción con ácido malónico y piperidina (ver Esquema 2). La diferencia entre las carboxifalocianinas divulgadas en D02 y las de la invención de fórmula I radica en la naturaleza de los sustituyentes  $R^3-R^6$  del sistema ftalocinina.

El documento D03 divulga carboxifalocianinas de Zn asimétricas con un sustituyente 4-carboxifenilo en uno de los anillos y uno o dos sustituyentes 2,6-difenilfenoxi en los otros tres anillos del sistema de ftalocianina (ver Figura 1, compuestos PcS5 y PcS6). También en D03 se menciona expresamente la aplicación de estas carboxifalocianinas en células solares sensibilizadas por colorantes. La diferencia entre las carboxifalocianinas divulgadas en D03 y las de la invención radica en que el grupo carboxílico está conectado a través de un grupo fenilo y no a través de un doble o triple enlace con el sistema de ftalocianina.

El documento D04 divulga la síntesis de ftalocianinas de Zn estéricamente impedidas por la presencia de grupos 4-t-butilfenilo en tres de los anillos del sistema de ftalocianina y un sustituyente 4-carboxifenilo en el anillo restante (ver Esquema 1, compuesto ZnPc). Estos compuestos se utilizan como fotosensibilizadores en células solares. La diferencia con los compuestos de la invención es el sustituyente 4-carboxifenilo, como en el documento D03.

El problema técnico que plantea la solicitud radica en formular unas ftalocianinas con mejor eficiencia de conversión de energía cuando se utilizan en células solares sensibilizadas con colorantes. La solución propuesta en la solicitud son unas ftalocianinas de Zn asimétricas con un sustituyente ácido carboxílico en uno de los anillos y grupos voluminosos como sustituyentes en los otros anillos del sistema de ftalocianina, estando el grupo carboxilo conjugado con el sistema de ftalocianina a través de enlaces etenilo o etinilo. Estos compuestos se preparan a partir de ftalocianinas precursoras con sustituyentes capaces de ser convertidos en grupos carboxilo.

En el estado de la técnica anterior ya se encuentra divulgado el efecto que un sustituyente carboxilo conjugado con el sistema de ftalocianina tiene sobre la eficiencia de estos compuestos en células solares (ver D02), así como la utilización de sustituyentes voluminosos en las otras posiciones de la ftalocianina (ver D03 o D04).

Por lo tanto, aunque no se han encontrado divulgadas en el estado de la técnica anterior carboxifalocianinas de Zn que combinen un sustituyente (di)carboxietenilo en uno de los anillos del sistema de ftalocianina con sustituyentes de tipo 4-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butilfenilo o 2,6-difenilfenoxi en los otros tres anillos, a la vista de lo descrito en D03 sería obvio para el experto en la materia utilizar grupos 2,6-difenilfenoxi como en D03 o 4-t-butilfenilo como en D04 como sustituyentes alternativos en el sistema de ftalocianina, sobre todo teniendo en cuenta que ya se han utilizado en carboxifalocianinas de Zn que se han empleado en células solares sensibilizadas con colorantes.

En consecuencia, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 1,2,5-7,10-15,18,19-28 se considera que no implica actividad inventiva y no satisface el criterio establecido en el art. 8.1 LP/1986.

No se han encontrado descritas en el estado de la técnica carboxifalocianinas que tengan un grupo carboxietenilo como sustituyente en las posiciones 1,2 del sistema de ftalocianina, ni tampoco el procedimiento de síntesis de las mismas a partir de ftalocininas sustituidas con halógenos mediante acoplamiento C-C con reactivos portadores de grupos carboxilo. Tampoco existen indicios que lleven al experto en la materia a concebir el uso de un grupo carboxilo conectado a través de un triple enlace con el sistema de ftalocianina, ni el uso de las carboxifalocianinas así sustituidas como cromóforos fotoactivos en dispositivos fotovoltaicos y, en particular, en células solares.

Por lo tanto, el objeto de la invención recogido en las reivindicaciones 3,4,8,9,16,17 se considera nuevo y con actividad inventiva según los artículos 6.1y 8.1 LP/1986.