

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 595**

51 Int. Cl.:

C07D 409/14 (2006.01)
C07D 417/14 (2006.01)
C07D 495/04 (2006.01)
C07D 495/14 (2006.01)
C07D 498/04 (2006.01)
C07D 519/00 (2006.01)
H01L 51/00 (2006.01)
B82Y 10/00 (2011.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.06.2011** **E 11730614 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2013** **EP 2483267**

54 Título: **Material semiconductor orgánico evaporable y su utilización en un componente optoelectrónico**

30 Prioridad:

24.06.2010 DE 102010030500

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.01.2014

73 Titular/es:

HELIATEK GMBH (100.0%)
Treidlerstrasse 3
01139 Dresden, DE

72 Inventor/es:

HILDEBRANDT, DIRK;
MATTERSTEIG, GUNTER;
GERDES, OLGA;
VETTER, SERGE y
WEISS, ANDRE

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 436 595 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material semiconductor orgánico evaporable y su utilización en un componente optoelectrónico.

5 La invención se refiere a un material semiconductor orgánico evaporable de las fórmulas generales I y II así como IIIa.

10 La investigación y desarrollo de las células solares orgánicas ha aumentado considerablemente en particular durante los últimos diez años. La eficacia máxima comunicada hasta la actualidad para las denominadas "moléculas pequeñas" se sitúa en un 5,7% [Jiangeng Xue, Soichi Uchida, Barry P. Rand, and Stephen R. Forrest, Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5757]. Para los fines de la presente invención, por moléculas pequeñas se entienden moléculas orgánicas no poliméricas monodispersas en el intervalo de pesos comprendido entre 100 y 2000 gramos/mol. Con dichos pesos todavía no ha podido posible hasta la actualidad conseguir las eficacias típicas de células solares inorgánicas comprendidas entre un 10 y un 20%. Sin embargo, las células solares orgánicas están sujetas a las mismas limitaciones físicas que las células solares inorgánicas, por lo cual tras un trabajo de desarrollo adecuado deberían esperarse eficacias similares por lo menos teóricamente.

15 Las celulares solares orgánicas están constituidas por una serie de capas finas (que típicamente presentan cada una un espesor comprendido entre 1 nm y 1 μ m) de materiales orgánicos, que preferentemente se depositan como vapor al vacío o se proyectan a partir de una solución. El contacto eléctrico se puede realizar por medio de capas metálicas, óxidos conductores transparentes (TCOs) y/o polímeros conductores transparentes (PEDOT-PSS, PANI).

20 Una célula solar convierte la energía de la luz en energía eléctrica. En este sentido, por el término "fotoactivo" se entiende la conversión de la energía de la luz en energía eléctrica. Al contrario de las células solares inorgánicas, en las células solares orgánicas la luz no produce directamente portadores de carga libres, sino que primero se forman excitones, es decir, estados de excitación eléctricamente neutros (pares de electrón/hueco unidos). Es sólo en una segunda etapa que dichos excitones se separan dando portadores de carga libres y contribuyendo al flujo de corriente eléctrico.

25 La ventaja de los componentes de este tipo a base orgánica frente a los componentes convencionales a base inorgánica (semiconductores tales como silicio, arseniuro de galio) radica en los coeficientes de absorción óptica, algunos de los cuales son extremadamente altos (hasta $2 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$), que permiten preparar capas absorbentes eficientes de un espesor de sólo unos pocos nanómetros, ofreciendo la opción de preparar células solares muy finas con bajos requerimientos de material y energía. Entre los otros aspectos tecnológicos, se incluyen los bajos costes, siendo los materiales semiconductores orgánicos muy poco costosos al prepararse en grandes cantidades, la posibilidad de preparar componentes de gran área sobre hojas de plástico y las posibilidades de variaciones casi ilimitadas así como la disponibilidad ilimitada de los compuestos orgánicos.

30 El hecho de que en el proceso de preparación no se requieran altas temperaturas permite preparar células solares orgánicas como componentes tanto de forma flexible como sobre grandes áreas de sustratos de bajos costes, por ejemplo hojas metálicas, hojas de plástico o tejidos sintéticos. Esto abre nuevos campos de aplicación no disponibles a las células solares convencionales. Debido al número casi ilimitado de compuestos orgánicos distintos, los materiales pueden prepararse a medida para cada misión.

35 Un método de realizar una célula solar orgánica ya propuesto en la literatura consiste en un diodo pin [Martin Pfeiffer, "Controlled doping of organic vacuum deposited dye layers: basics and applications", PhD thesis TU-Dresden, 1999] con la siguiente estructura de capas:

- 40
0. Soporte, sustrato,
 1. Contacto base, normalmente transparente,
 2. Capa(s) p,
 3. Capa(s) i,
 4. Capa(s) n,
 5. Contacto superior.
- 45

50 Aquí n y p significan un dopaje n y p, respectivamente, que da lugar a un aumento de la densidad de los electrones libres y huecos, respectivamente, en el estado de equilibrio térmico. En este sentido, las capas de este tipo se deben entender en primer lugar como capas transportadoras. En cambio, la denominación capa i denomina una capa sin dopar (capa intrínseca). Una o más capa(s) i pueden estar constituidas por un solo material o por una mezcla de dos materiales (las denominadas redes interpenetrantes). Al contrario de las células solares inorgánicas, los pares de los portadores de carga en los semiconductores orgánicos no están presentes tras la absorción en estado libre, sino que forman una cuasipartícula, un denominado excitón, debido al debilitamiento menor de la atracción mutua. Para poder utilizar la energía presente en el excitón como energía eléctrica, dicho excitón debe separarse en portadores de carga libres. Puesto que en las células solares orgánicas no están disponibles campos lo suficientemente altos para la separación de los excitones, la separación de los excitones se realiza en interfases fotoactivas. La interfase fotoactiva puede estar formada por una interfase de donador/aceptor orgánica [C.W. Tang, Appl. Phys. Lett. 48

55

60

65

(1986) 183] o una interfase con un semiconductor inorgánico [B. O'Regan, M. Grätzel, Nature 1991, 353, 737]. Los excitones llegan a una interfase activa de este tipo por difusión, donde los electrones y los huecos se separan los unos de los otros. Dicha interfase puede estar presente entre la capa p (n) y de la capa i o entre dos capas i. En el campo eléctrico incorporado de la célula solar, los electrones se transportan a continuación a la región n y los huecos a la región p. Preferentemente, las capas transportadoras son materiales transparentes o mayoritariamente transparentes con una gran brecha de energía (wide-gap). Los materiales que se denominan "wide-gap" son los cuyo máximo de absorción se encuentra en la región de longitud de onda < 450 nm, preferentemente < 400 nm.

Puesto que la luz siempre produce primero excitones y todavía no portadores de carga libres, la difusión de los excitones baja en recombinaciones hacia la interfase activa desempeña un papel crítico en las células solares orgánicas. Por tanto, para poder contribuir al fotocorriente, la longitud de difusión de excitones en una buena célula solar orgánica debe sobrepasar claramente la profundidad de penetración típica de la luz, para poder utilizar la mayor parte de la luz. Los cristales orgánicos o capas finas que son perfectos con relación a su estructura y su pureza química cumplen enteramente con este criterio. Sin embargo, para las aplicaciones de gran área, no es posible utilizar los materiales orgánicos monocristalinos, y la preparación de multicapas con una perfección estructural suficiente ha sido muy difícil hasta la actualidad.

Un factor importante de la mejora de las células solares orgánicas citadas anteriormente es el desarrollo ulterior de las capas orgánicas. Pocos materiales nuevos se han dado a conocer durante los últimos 5 años para las capas absorbentes, en particular en el campo de las moléculas pequeñas.

Del documento WO 2006092134 A1, se conocen compuestos que disponen de una estructura aceptor-donador-aceptor, en la que el bloque de donadores presenta un sistema π extendido.

Del documento DE 60205824 T2, se conocen derivados de tienotieno que forman un sistema π con otros aromáticos y están flanqueados en ambos lados por grupos alquilo y su utilización en semiconductores orgánicos.

Del documento WO 2009051390, se conocen colorantes de aceptor-donador a base de tieno para su utilización en células solares sensibles a colorantes.

En el documento WO 002008145172 A1, se presentan nuevos ftalocianinos para su utilización en células solares.

Del documento US nº 7.655.809 B2, se conocen compuestos constituidos por 5 anillos de carbono condensados en serie y su utilización como semiconductores orgánicos.

De los documentos WO 2006111511 A1 y WO 2007116001 A2, se conocen derivados del ácido rilenotetracarboxílico para ser utilizados como capa activa en la fotovoltaica.

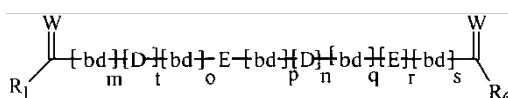
Por otro lado, varios polímeros se conocen para ser utilizados como capas activas en la fotovoltaica orgánica, por ejemplo de los documentos WO 2008088595 A2, EP 2 072 557 A1 o US 20070112171 A1. Por lo general, no son evaporables, sino que se procesan de forma líquida para dar capas finas.

De la publicación Qi *et al.*, J. Mater. Chem. 2008, 18, páginas 1131 a 1138, se conocen materiales semiconductores orgánicos del tipo de semiconductor n a base de fluoreno o carbazola. Jørgensen *et al.*, J. Org. Chem. 2000, 65, páginas 8783 a 8785, describen 3,8-diarildifurano[2,3-a:2',3'-f]naftalinas como nuevos sistemas aromáticos.

Durante los últimos 3 años, ha sido posible comunicar regularmente eficiencias mejoradas para las células solares orgánicas por medio de acercamientos distintos. No obstante, las eficiencias conseguidas actualmente no son suficientes todavía para su utilización comercial.

El objetivo de la invención es proporcionar un material que sea evaporable al vacío y pueda utilizarse como absorbente de luz en una célula solar orgánica. Otro objetivo de la invención radica en indicar un componente optoelectrónico que contiene un material semiconductor orgánico evaporable que supere los inconvenientes citados en el estado de la técnica.

Según la invención, dicho objetivo se consiguió por medio de los compuestos de la fórmula general IIIa:

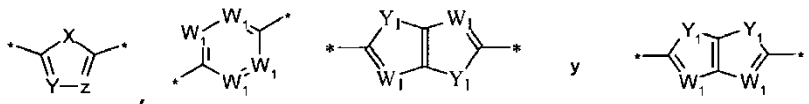


- en la que cada W se ha seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de C(CN)₂, CHCN, C(CN)COOR', donde cada R' se ha seleccionado de C1-C10-alquilo, C3-C10-arilo o C2-C8-heteroarilo, de forma particularmente preferida seleccionado de C(CN)₂, CHCN,

- R₁ y R₆ se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de H, C1-C30alquilo, C1-30perfluoroalquilo, C3-C10arilo, C2-C8-heteroarilo, CN,

5

- donde los grupos D se han seleccionado de:



- donde Y₁ se ha seleccionado de: O, S, Se, P(R), P(O)R, Si(RR'), C(RR') y N(R) y

10

- W₁ se ha seleccionado independientemente de: N y C-R donde R y R' se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de C1-C30-alquilo, C3-C6-arilo o C3-C8-heteroarilo sustituido o no sustituido y

15

- cada X se ha seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de O, NR', S, Se, donde R' se ha seleccionado de C1-C30-alquilo, C1-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo,

20

- cada Y se ha seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de N o CR₉, donde R₉ es H, halógeno, C1-C30-alquilo, C1-C30-alquenoilo, C1-C30-alquinoilo, cada uno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, OR', SR', SiR'₃, NR'₂, donde R' se ha seleccionado de C1-C10-alquilo, C3-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo,

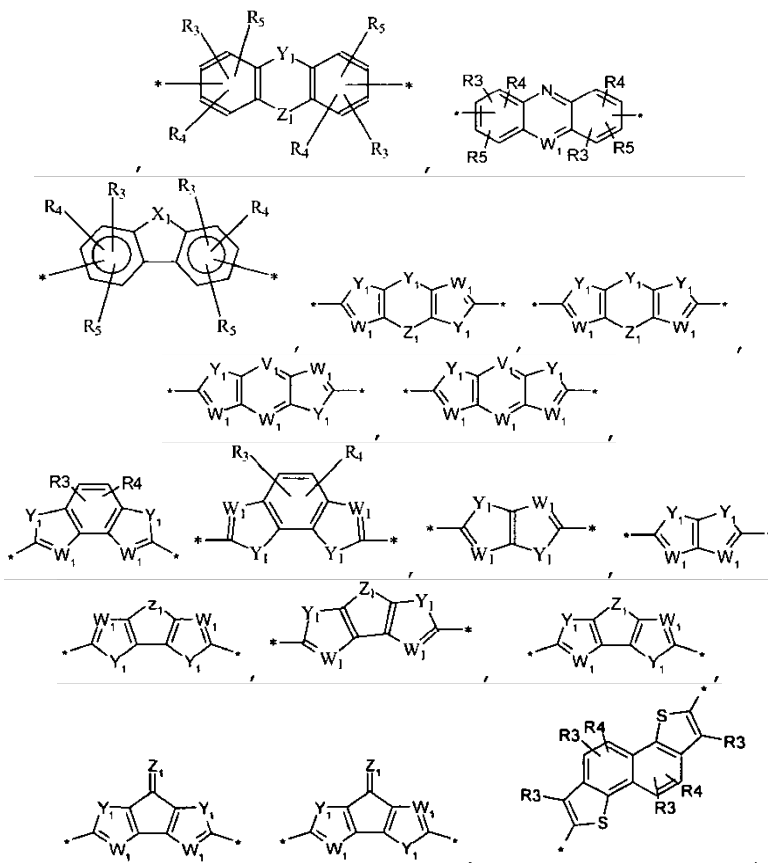
25

- cada Z se ha seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de N o CR₁₀, donde R₁₀ es H, halógeno, C1-C30alquilo, C1-C30alquenoilo, C1-C30alquinoilo, cada uno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, OR', SR', SiR'₃, NR'₂, donde R' se ha seleccionado de C1-C10-alquilo, C3-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo,

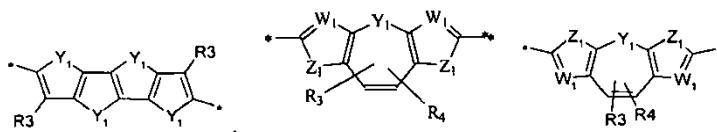
- donde R₉ y R₁₀ pueden formar un anillo, preferentemente un anillo de 5 o 6 miembros,

30

- donde los grupos E se han seleccionado de:



35



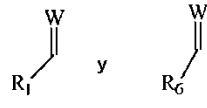
- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55
- V_1 y W_1 se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de N y C-R, donde R es H, halógeno, C1-C30alquilo, C1-C30alquenilo, C1-C30alquinilo, cada uno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, C3-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo, sustituido o no sustituido, OR' , SR' , SiR'_3 , NR'_2 donde R' se ha seleccionado de C1-C10-alquilo, C1-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo, preferentemente V_1 y W_1 se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de: N y C-R donde R es H, halógeno, C1-C30-alquilo, C1-C30-alquenilo, C1-C30-alquinilo, cada uno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, C3-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo, sustituido o no sustituido, OR' , SR' , SiR'_3 , NR'_2 donde R' se ha seleccionado de C1-C10-alquilo, C1-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo,
 - Y_1 y Z_1 se han seleccionado de: O, S, Se, P(R), P(OR), Si(RR'), C(RR') y N(R), donde R y R' se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de H, C1-C30-alquilo, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, heteroarilo sustituido o no sustituido, acilo (COR'), COOR' u OR', donde R' se ha seleccionado de C1-30-alquilo, C3-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo, preferentemente Y_1 y Z_1 se han seleccionado de: O, S, Se, Si(RR'), C(RR') y N(R) donde R y R' se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de H, C1-C30-alquilo, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, heteroarilo sustituido o no sustituido, acilo (COR'), COOR' u OR', donde R' se ha seleccionado de C1-30-alquilo, C3-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo, y
 - X_1 se ha seleccionado de: O, S, Se, y R y R' se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de H, C1-C20-alquilo, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, C3-C6-arilo o C3-C8-heteroarilo, OR' , SR' , SiR'_3 , NR'_2 , donde R' se ha seleccionado de C1-C10-alquilo, C3-C6-arilo o C3-C8-heteroarilo, preferentemente X_1 se ha seleccionado de O, S, Se y Si(RR') y R y R' se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de H, C1-C20-alquilo, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, C3-C6-arilo o C3-C8-heteroarilo, OR' , SR' , SiR'_3 , NR'_2 donde R' se ha seleccionado de C1-C10-alquilo, C3-C6-arilo o C3-C8-heteroarilo,
 - y donde R_3 , R_4 y R_5 , cada uno independientemente de los otros, pueden ser H, C1-C20-alquilo, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, C3-C6-arilo o C3-C8-heteroarilo, OR' , SR' , SiR'_3 , NR'_2 , donde R' se ha seleccionado de C1-C10-alquilo, C3-C6-arilo o C3-C8-heteroarilo,
 - cada bd significa, cada uno independientemente de los otros, $*-C=C-*$ o $*-C \equiv C-*$, n, m, o, p, q y r, s, y t, cada uno independientemente de los otros, pueden ser 0 o 1, a condición de que por lo menos un parámetro sea 1 y
 - presentando una unidad de donadores constituida por los grupos bd, E y D por lo menos 10 electrones conjugados e
 - indicando los enlaces marcados con un asterisco * enlaces con otros grupos en los compuestos.

Preferentemente, los compuestos según la invención son simétricos con relación a la cadena principal, es decir, que presentan elementos E y D idénticos y, si presentes, enlaces dobles y triples bd idénticos, donde los substituyentes en la cadena principal pueden ser distintos. En particular, los compuestos según la invención presentan una simetría de punto o espejo con relación a la cadena principal. Los compuestos simétricos de este tipo se orientan en los componentes optoelectrónicos en capas de forma ordenada y por tanto son aptos en particular como capas activas en dichos componentes.

Según otra forma de realización preferida, los compuestos son simétricos no sólo con relación a la cadena principal, sino también con relación a los substituyentes de la cadena principal, por ejemplo grupos alquilo y grupos éter.

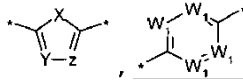
También preferentemente, la unidad de donadores constituida por los grupos D, E y bd presenta por lo menos 12 electrones conjugados.

Los compuestos según la invención son oligómeros y son fácilmente evaporables al vacío. Dichos compuestos presentan dos bloques de aceptores de electrones



que flanquean un bloque de donadores de electrones extendido constituido por los grupos D, E y bd.

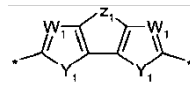
5 Según otra forma de realización de la invención, los grupos presentan un grupo D seleccionado de



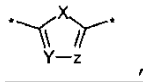
donde los parámetros r y s son 0.

10

Además, el grupo E puede ser

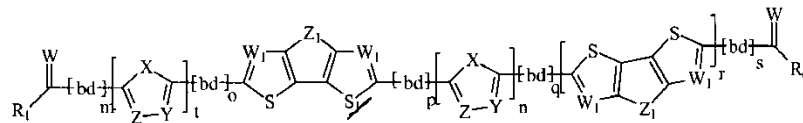


15 donde Y₁ es S y los grupos D pueden ser



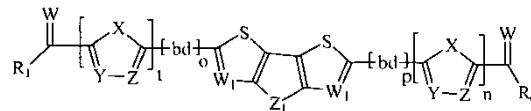
dando compuestos de la fórmula general:

20



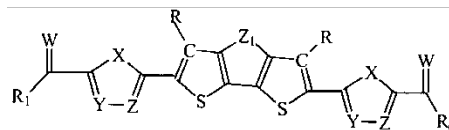
Según otra variante de la fórmula general citada anteriormente, los compuestos presentan los parámetros m, r, s y q = 0, que presentan la fórmula general:

25



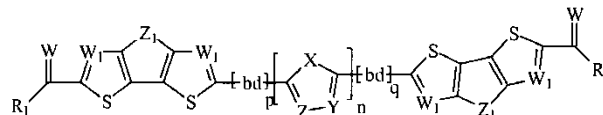
Además, dichos compuestos con o y p = 0 y t y n = 1 y W₁ = C-R pueden ser representados por la fórmula general:

30



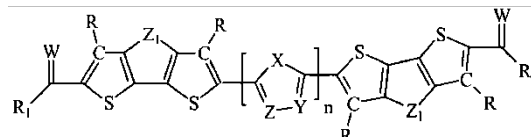
Los compuestos que presentan los parámetros t, m, o y s = 1 y r = 1 pueden ser descritos por la fórmula general:

35

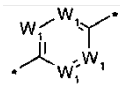


Dicha fórmula general puede convertirse en la siguiente fórmula más específica seleccionando los parámetros p y q = 0 y W₁ = C-R:

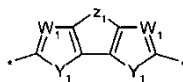
40



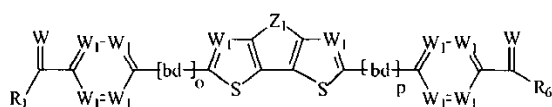
Alternativamente, los compuestos según la invención pueden presentar los grupos D =



5 y E =

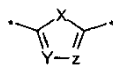


10 Los compuestos de este tipo con m, r, s y q = 0 y t y n cada uno = 1 pueden ser representados por la fórmula general:

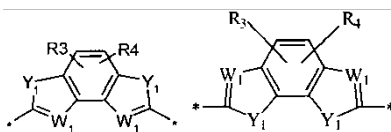


15 , en la que pueden seleccionarse los parámetros o y p = 0 y W₁ = C-R.

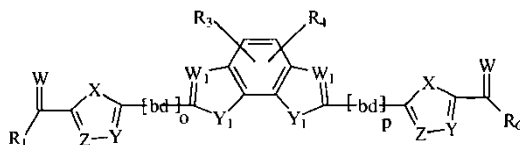
Otros compuestos pueden presentar los grupos D =



20 y E seleccionados de:

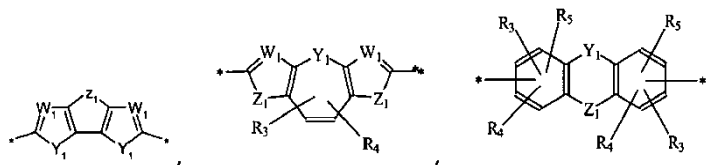


25 Dichos compuestos pueden presentar los parámetros m, q, r y s = 0 y t y n cada uno = 1 de la fórmula general:

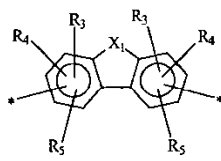


en la que en particular X puede ser S y Y₁ puede ser S así como W₁ puede ser C-R.

30 Otros compuestos alternativos presentan los parámetros m, t, n, o, q, s = 0 y r = 1, donde E se ha seleccionado de:



y

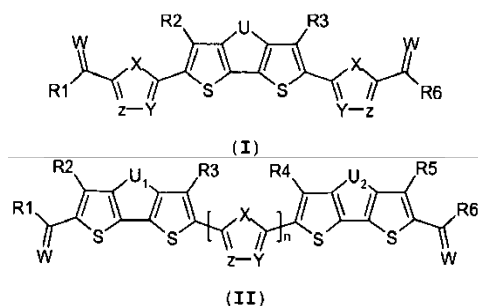


35

En dichos compuestos, p puede ser adicionalmente 0.

Preferentemente, los grupos de aceptores de electrones presentan grupos mono-, di- o tricivanileno, donde W se ha seleccionado de: C(CN)₂, CHCN y R₁ y R₆ se han seleccionado de: H y CN.

Otra forma de realización de la invención se refiere a compuestos de la fórmula general I o II



5

10

en la que U, U₁ y U₂ se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de N-R₇, SiR₇R₈, CR₇R₈, donde R₇ y R₈ se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de H, C₁-C₃₀-alquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, heteroarilo sustituido o no sustituido, acilo (COR'), COOR' u OR', donde R' se ha seleccionado de C₁-C₃₀-alquilo, C₃-C₁₀-arilo o C₁-C₈-heteroarilo,

15

R₂, R₃, R₄ y R₅ se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de H, halógeno, C₁-C₃₀-alquilo, C₁-C₃₀-alqueno, C₁-C₃₀-alquino, cada uno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, C₃-C₁₀-arilo o C₁-C₈-heteroarilo, sustituido o no sustituido, OR', SR', SiR'₃, NR'₂, donde R' se ha seleccionado de C₁-C₁₀-alquilo, C₁-C₁₀-arilo o C₁-C₈-heteroarilo,

20

X se ha seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de O, NR', S, Se, donde R' se ha seleccionado de C₁-C₃₀-alquilo, C₁-C₁₀-arilo o C₁-C₈-heteroarilo,

25

Y se ha seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de N o CR₉, donde R₉ es H, halógeno, C₁-C₃₀-alquilo, C₁-C₃₀-alqueno, C₁-C₃₀-alquino, cada uno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, OR', SR', SiR'₃, NR'₂, donde R' se ha seleccionado de C₁-C₁₀-alquilo, C₁-C₁₀-arilo o C₁-C₈-heteroarilo,

30

Z se ha seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de N o CR₁₀, donde R₁₀ es H, halógeno, C₁-C₃₀-alquilo, C₁-C₃₀-alqueno, C₁-C₃₀-alquino, cada uno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, OR', SR', SiR'₃, NR'₂, donde R' se ha seleccionado de C₁-C₁₀-alquilo, C₁-C₁₀-arilo o C₁-C₈-heteroarilo,

R₁ y R₆ se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de H, C₁-C₃₀-alquilo, C₁-C₃₀-perfluoroalquilo, C₃-C₁₀-arilo, CN, cada W se ha seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de C(CN)₂, C(CN)COOR', donde cada R' se ha seleccionado de C₁-C₁₀-alquilo, C₁-C₁₀-arilo o C₁-C₈-heteroarilo, y

n es 0 o 1.

35

En una forma de realización de la invención, R₉ y R₁₀ forman un anillo, preferentemente un anillo de 5 o 6 miembros.

Los compuestos preferidos dentro de la fórmula I se obtienen si

40

U es N-R₇, donde R₇ se ha seleccionado de alquilo o cicloalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1-10 átomos de carbono, o arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido con 3-10 átomos,

45

Es Y o C-R₉, donde R₉ se ha seleccionado de H, halógeno, C₁-C₃₀-alquilo, C₁-C₃₀-alqueno, C₁-C₃₀-alquino, cada uno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, OR', SR', SiR'₃, NR'₂, donde R' se ha seleccionado de C₁-C₁₀-alquilo, C₁-C₁₀-arilo o C₁-C₈-heteroarilo,

50

Es Z o C-R₁₀, donde R₁₀ se ha seleccionado de H, halógeno, C₁-C₃₀-alquilo, C₁-C₃₀-alqueno, C₁-C₃₀-alquino, cada uno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, OR', SR', SiR'₃, NR'₂, donde R' se ha seleccionado de C₁-C₁₀-alquilo, C₁-C₁₀-arilo o C₁-C₈-heteroarilo,

X es S y

W es C(CN)₂.

55

Los compuestos preferidos dentro de la fórmula II se obtienen si

n es 0 o 1,

U es N-R7 o CR7R8, donde R7 y R8 se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de alquilo o cicloalquilo lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, con 1-10 átomos de carbono, o arilo o heteroarilo sustituido o no sustituido con 3-10 átomos,

5 Y es C-R9, donde R9 se ha seleccionado de H, halógeno, C1-C30-alquilo, C1-C30-alquenilo, C1-C30-alquinilo, cada uno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, OR', SR', SiR'3, NR'2, donde R' se ha seleccionado de C1-C10-alquilo, C1-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo,

10 Z es C-R10, donde R10 se ha seleccionado de H, halógeno, C1-C30-alquilo, C1-C30-alquenilo, C1-C30-alquinilo, cada uno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, OR', SR', SiR'3, NR'2, donde R' se ha seleccionado de C1-C10-alquilo, C1-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo,

W es C(CN)2 y

15 R1 a R6 son H.

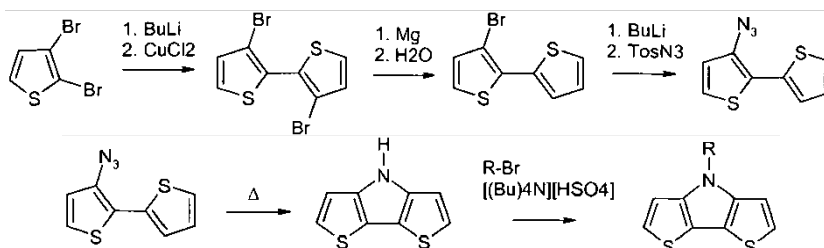
De forma detallada, a título de ejemplo, pueden mencionarse los siguientes compuestos de la fórmula general I a a k:

No.	U	R7	R8	R2/R3	Y	Z	R1/R6	W	X
a	NR7	propilo	-	H	C-butilo	CH	H	C(CN)2	S
b	NR7	propilo	-	H	C-butilo	CH	H	O	S
c	NR7	fenilo	-	H	C-butilo	CH	H	C(CN)2	S
d	NR7	fenilo	-	H	C-butilo	CH	H	O	S
e	NR7	metilo	-	H	CH	CH	H	C(CN)2	S
f	NR7	propilo	-	H	CH	CH	H	C(CN)2	O
g	NR7	hexilo	-	H	CH	CH	H	C(CN)2	S
h	SiR7R8	propilo	propilo	H	C-butilo	CH	H	C(CN)2	S
i	SiR7R8	propilo	propilo	H	C-butilo	CH	H	O	S
j	CR7R8	propilo	propilo	H	C-propilo	C-propilo	H	C(CN)2	S
k	CR7R8	propilo	propilo	H	C-propilo	C-propilo	H	O	S

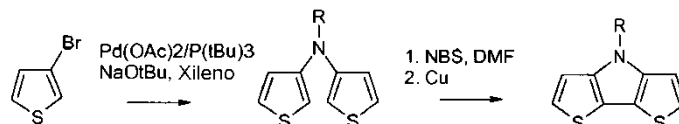
20 De forma detallada, a título de ejemplo, pueden mencionarse los siguientes compuestos de la fórmula general II a a f:

No.	U1/U2	R7	R8	R2-R5	Y	Z	R1/R6	W	X	n
a	NR7	propilo	-	H	-	-	H	C(CN)2	-	0
b	NR7	propilo	-	H	-	-	H	O	-	0
c	NR7	propilo	-	H	C-propilo	C-propilo	H	C(CN)2	S	1
d	NR7	propilo	-	H	C-propilo	C-propilo	H	O	S	1
e	CR7R8	propilo	propilo	H	-	-	H	C(CN)2	-	0
f	CR7R8	propilo	propilo	H	-	-	H	O	-	0

25 Los compuestos según la invención pueden prepararse por etapas de reacción variadas conocidas por los expertos en la materia. El bloque central que contiene U, U1 o U2 = NR puede prepararse, por ejemplo, según Zotti (*Zotti et al.*, *Makromol. Chem.* 1992, 193, 399)

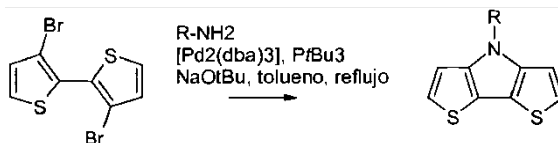


30 O según Rasmussen (*Rasmussen et al.*, *Org. Chem.* 2001, 66, 9067)

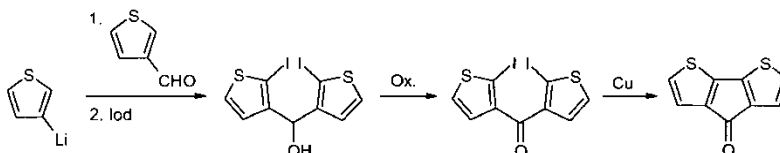


35

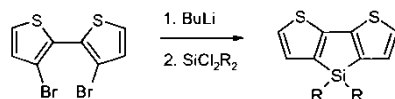
O según Barlow (Barlow *et al.*, Chem. Eur. J. 2007, 13, 9637)



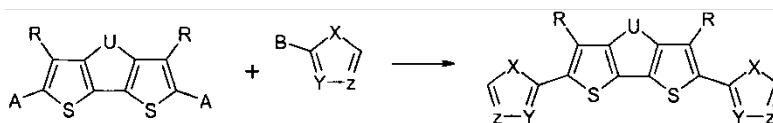
- 5 Un bloque central que contiene U, U1 o U2 = CR₂ puede prepararse, por ejemplo, según Jacek Z. Brzezinski, John R. Reynolds, Synthesis 2002 (8) 1053-1056:



- 10 Un bloque central que contiene U, U1 o U2 = SiR₂ puede prepararse, por ejemplo, según Hakan Usta, Gang Lu, Antonio Facchetti, Tobin J. Marks, J. Am. Chem. Soc. 2006 (128) 9034-9035:



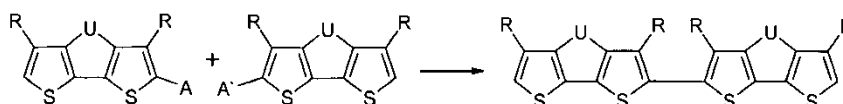
- 15 El acoplamiento de los otros anillos heterocíclicos de 5 miembros se realiza por medio de uno de los métodos convencionales para la unión no simétrica de dos (hetero)aromáticos (por ejemplo Negishi, Stille, Suzuki, Kumada, etc.) y es conocido por los expertos en la materia (Rasmussen *et al.*, Org. Lett. 2005, 7, 23, 5253, McCullough *et al.*, Adv. Funct. Mat. 2009, 19, 3427, Gronowitz, Hörnfeldt, "Thiophenes", Elsevier 2004):



20

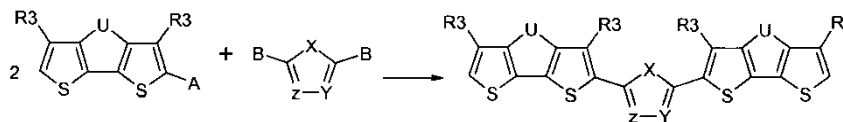
De estos, A y B son cada uno componentes de metal o halógeno.

- 25 El acoplamiento de dos bloques centrales para dar un compuesto de la fórmula general II donde n es 0 puede llevarse a cabo de forma no simétrica según los métodos descritos anteriormente, donde A' significa B:



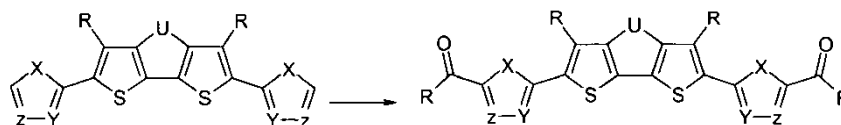
- 30 Además de esto, en el caso de A' = A = halógeno, es posible un acoplamiento simétrico hemolítico, por ejemplo por reacción con magnesio, seguido de cloruro cúprico o BuLi, seguido de cloruro cúprico, (descripción general en Gronowitz, Hörnfeldt, "Thiophenes", Elsevier 2004).

- 35 La síntesis de compuestos de la fórmula general II donde n es 1 puede conseguirse por ejemplo según los métodos de acoplamiento ya mencionados:

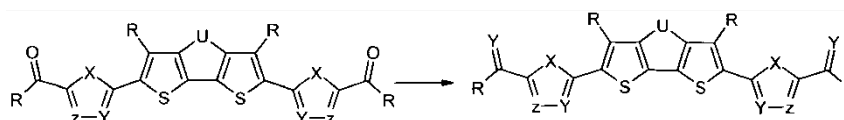


A y B son cada uno componentes de metal o halógeno.

- 40 La introducción de los grupos aceptores terminales puede realizarse por ejemplo por métodos conocidos por los expertos en la materia, tales como por ejemplo Gattermann, Gattermann-Koch, Houben-Hoesch, Vilsmeier/Vilsmeier-Haack, acilación según Friedel-Crafts (descripción general en Organikum, Wiley-VCH), o tras reacción con litio por medio de una reacción con un derivado ácido o reactivo de carbonilación.

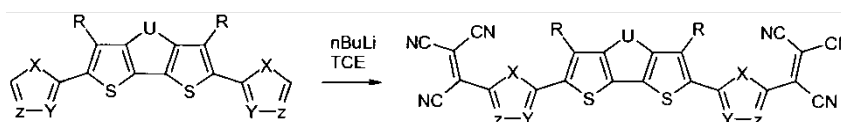


5 Otros grupos aceptores pueden obtenerse por cambio de la funcionalización de la función de carbonilo (CO)R descrito anteriormente, por ejemplo por condensación según Knoevenagel (descripción general en Organikum, Wiley-VCH).



Y = C(CN)₂, C(CN)COOR', ...

10 En caso de R₁ = R₆ = CN y W = C(CN)₂, la introducción de los grupos aceptores terminales puede llevarse a cabo por ejemplo con BuLi y tetracianoetileno (Cai *et al*, J. Phys. Chem. B 2006, 110, 14590):



15 Alternativamente, la reacción puede llevarse a cabo también sin BuLi en DMF (Pappenfus *et al*, Org. Lett. 2008, 10, 8, 1553)

El orden de las reacciones puede variarse.

20 Además, el objetivo se consigue por medio de un componente optoelectrónico.

En una forma de realización de la invención, un componente optoelectrónico está dotado de un electrodo y un contraelectrodo y por lo menos una capa orgánica sensible a la luz entre el electrodo (2) y el contraelectrodo, en el que la capa orgánica sensible a la luz contiene por lo menos un compuesto según la reivindicación 1 y/o 2.

25 En otra forma de realización de la invención, el componente optoelectrónico se ha diseñado como una célula solar orgánica.

30 En otra forma de realización de la invención, el componente se ha diseñado como célula solar orgánica pin o célula solar tándem pin o célula solar múltiple pin. Con célula solar tándem, se denomina una célula solar constituida por una pila vertical de dos células solares conectadas en serie. Con célula solar múltiple, se denomina una célula solar constituida por una pila vertical de varias células solares conectadas in serie en las que se han conectado, como máximo, 10 células solares en una pila.

35 En otra forma de realización de la invención, el componente contiene también una o más capas transportadoras sin dopar, parcialmente dopadas o completamente dopadas. Preferentemente, dichas capas transportadoras presentan un máximo de absorción a < 450 nm, de forma particularmente preferida, a < 400 nm.

40 En otra forma de realización de la invención, las capas del sistema de capas del componente están formadas por una esclusa de luz que alarga el camino óptico de la luz incidente.

En otra forma de realización de la invención, por lo menos una de las capas mixtas fotoactivas contiene un material seleccionado del grupo constituido por fullerenos o derivados de fullereno (C₆₀, C₇₀, etc.) como aceptor.

45 En otra forma de realización de la invención, los contactos están constituidos por metal, un óxido conductor, en particular ITO, ZnO:Al u otros TCOs o un polímero conductor, en particular PEDOT:PSS o PANI.

50 En otra forma de realización, entre la primera capa conductora de electrones (capa n) y el electrodo dispuesto sobre el sustrato, está presente adicionalmente un capa p-dopada, con lo cual se trata de una estructura pnip o pni, estando seleccionado el dopaje de nivel tan alto que el contacto directo pn no presenta un efecto reverso, sino que tiene lugar una recombinación de bajas pérdidas, preferentemente debido a un proceso de túnel.

En otra forma de realización de las estructuras descritas anteriormente, dichas estructuras se han diseñado como célula solar orgánica tándem o célula solar orgánica múltiple. Conforme a esto, el componente puede ser un célula tándem constituida por una combinación de nip, ni, ip, pnip, pni, pip, nipn, nin, ipn, pnipn, pnin o pipn en la que varias

combinaciones independientes que contienen por lo menos una capa i están apiladas una por encima de otra (combinaciones cruzadas).

5 En otra forma de realización de las estructuras descritas anteriormente, dicha estructura se ha diseñado como una célula solar tándem pnipn.

En una forma de realización de la invención, la estructura del componente contiene por lo menos una capa inorgánica que incluye uno o más materiales orgánicos.

10 En otra forma de realización de la invención, el componente se utiliza sobre superficies de soporte llanas, curvadas o flexibles. Preferentemente, dichas superficies de soporte están constituidas por hojas de plástico o hojas de metal (por ejemplo aluminio, acero), etc.

15 A continuación, la invención se explicará con mayor detalle haciendo referencia a algunas formas de realización ejemplificativas y a las figuras asociadas, en las que muestran

la figura 1 un esquema de reacción para preparar los compuestos Ic y Id,

20 la figura 2 una representación esquemática de un espectro de absorción del compuesto Ic,

la figura 3 una representación esquemática de una curva de corriente/tensión de una célula Mip con una capa mixta del compuesto Ic y

25 la figura 4 una representación esquemática de una estructura de un componente fotoactivo ejemplar.

Las figuras 5A a 9B muestran espectros de absorción de otros compuestos según la invención así como las curvas de corriente/tensión de las células Mip correspondientes que contienen dichos compuestos.

30 En las formas de realización ejemplificativas representadas, se han mostrado algunos componentes según la invención a título de ejemplo. Para su caracterización, se han representado importantes números característicos, tales como el factor de llenado, la tensión en vacío y el corriente de corto circuito, los cuales pueden encontrarse en la curva característica de corriente/tensión. Las formas de realización ejemplificativas sirven para describir la invención sin limitarla a las mismas.

35 **Forma de realización ejemplificativa 1:**

En una primera forma de realización ejemplificativa, en la figura 1 se ha representado de forma esquemática la preparación de los compuestos Ic y Id.

40 A continuación, se indicarán las etapas de preparación individuales:

Preparación del compuesto B:

45 En un autoclave, se introdujeron (A) (4,125 g, 12,75 mmol), t-BuONa (2,95 g, 30,7 mmol), Pd₂dba₃ (293 mg, 0,32 mmol), 2,2'-bis(difenilfosfina)-1,1'-binaftilo (793 mg, 1,27 mmol), se adicionaron 25 ml de tolueno, y la mezcla de reacción resultante se ventiló con argón. Se adicionó fenilamina (752,5 mg, 12,725 mmol), y la mezcla se calentó durante 12 horas (110 °C). Después de enfriar la mezcla, se adicionaron 40 ml de agua. La fase orgánica se separó, y la fase acuosa se extrajo con Et₂O. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na₂SO₄ y se concentraron. El residuo se purificó por cromatografía (gel de sílice, PE/CH₂Cl₂ 10:1). Rendimiento: 2,59 g (92%) de (B). 1H-RMN: (CDCl₃) 7,16 (d, 2H), 7,03 (d, 2H), 4,04 (t, 2H), 1,93 (m, 2H), 0,97 (t, 3H).

Preparación del compuesto C

55 En un matraz de fondo redondo de 3 bocas, ventilado con argón, se disolvió (B) (1 g, 4,5 mmol) en 100 ml de THF (abs.), y la solución se enfrió a -78 °C. n-BuLi (2,5 M en hexano, 4,5 ml, 11,3 mmol) se adicionó por goteo, la mezcla de reacción se mantuvo a -78 °C durante aprox. 1 h y luego se calentó lentamente a TA durante 1 h, y a continuación se volvió a enfriar a -78 °C. Se adicionó Me₃SnCl (1,0 M en hexano, 11,3 ml, 11,3 mmol), y la mezcla de reacción se descongeló después de aprox. 1 hora. Tras 2 horas, se adicionó agua (100 ml), y la fase acuosa se extrajo con 50 ml de Et₂O. Las fases orgánicas combinadas se secaron y se concentraron. Rendimiento: 2,37 g (96%) de (C). 1H-RMN: (CDCl₃) 6,97 (s, 2H), 4,12 (m, 2H), 1,89 (m, 2H), 0,93 (m, 3H), 0,36 (s, 9H).

Preparación del compuesto D

65 En un recipiente de reacción, se introdujeron (C) (2,37 g, 4,3 mmol), 2-bromo-3-butiltiofeno (2,3 g, 10,49 mmol) y 250 mg de Pd[PPh₃]₄ bajo argón, se adicionaron 30 ml de tolueno, y la mezcla resultante se calentó con reflujo durante 48 horas. A continuación, la mezcla de reacción se lavó con NH₄Cl (sat.) y agua y se concentró. El residuo

se purificó por cromatografía (gel de sílice, PE/CH₂Cl₂ 10-1). Rendimiento: 1,217 g (57%) de (D). 1H-RMN: (CDCl₃) 7,21 (d, 2H), 7,04 (s, 2H), 6,97 (d, 2H), 4,20 (t, 2H), 2,85 (t, 4H), 1,96 (m, 2H), 1,67 (m, 4H), 1,44 (m, 4H), 0,98 (m, 6H), 0,88 (3H).

5 Preparación del compuesto Id

En un matraz de 100 ml de fondo redondo con una boca, se disolvieron DMF (2,27 ml, 29,3 mmol) y POCl₃ (2,46 ml, 26,4 mmol) en 30 ml de CH₂Cl₂, y la mezcla resultante se agitó a TA durante 2 horas. A continuación, se adicionó (D) (1,217 g, 2,44 mmol) en 50 ml de CH₂Cl₂ por goteo, y la mezcla de reacción se agitó a TA durante 48 horas. Se adicionaron 50 ml de una solución de NaHCO₃ (sat.), y la mezcla de reacción se agitó a TA durante 2 horas. La fase orgánica se separó y se lavó dos veces con 50 ml de agua y se secó. El disolvente se eliminó por destilación, y el residuo se purificó por cromatografía (gel de sílice, CH₂Cl₂/MeOH 500:3). Rendimiento: 827 mg (62%) de (Ib). 1H-RMN: (CDCl₃) 9,85 (s, 2H), 7,63 (s, 2H), 7,23 (s, 2H), 4,25 (t, 2H), 2,91 (t, 4H), 1,98 (m, 2H), 1,72 (m, 4H), 1,49 (m, 4H), 0,98 (m, 9H).

15 Preparación del compuesto Ic

En un matraz de 250 ml de fondo redondo con una boca, se disolvieron (Id) (723 mg, 1,3 mmol) y malodinitrilo (862 mg, 13 mmol) en 150 ml de 1,2-DCE, y a la mezcla resultante se adicionó piperidina (11 mg, 0,13 mmol). Después de calentar la mezcla con reflujo durante 48 h, el disolvente se eliminó, y el sólido se digirió con agua, calentándolo con reflujo durante 2 h. El precipitado se separó, se lavó varias veces con agua y después con MeOH y se secó. El residuo se purificó por cromatografía (gel de sílice, CH₂Cl₂). Rendimiento: 370 mg (45%) de (Ic). 1H-RMN: (C₂D₂Cl₄, 373 K) 7,73 (s, 2H), 7,63 (s, 2H), 7,36 (s, 2H), 4,27 (t, 2H), 2,96 (t, 4H), 2,05 (m, 2H), 1,79 (m, 4H), 1,53 (m, 4H), 1,07 (m, 9H).

Se preparó una capa fina de 30 nm por sublimación al vacío a una presión comprendida entre 10⁻⁶ y 10⁻⁸ mbar, determinada por medio de un monitor de cuarzo vibrante. El compuesto Ic puede sublimarse al vacío con buen rendimiento. Tal como se ha representado en la figura 2, el máximo de absorción se sitúa en 603 nm con una absorción de 0,39.

En otra forma de realización ejemplificativa, se preparó un componente MIP constituido por una muestra sobre cristal con un contacto superior de ITO, una capa de buckminsterfullereno C₆₀, una capa mixta del compuesto Ic con C₆₀ 2:1, una capa transportadora de huecos p-dopada y una capa de oro. La figura 3 muestra la curva de corriente/tensión de dicha célula Mip con una capa mixta que contiene el compuesto Ic junto con C₆₀.

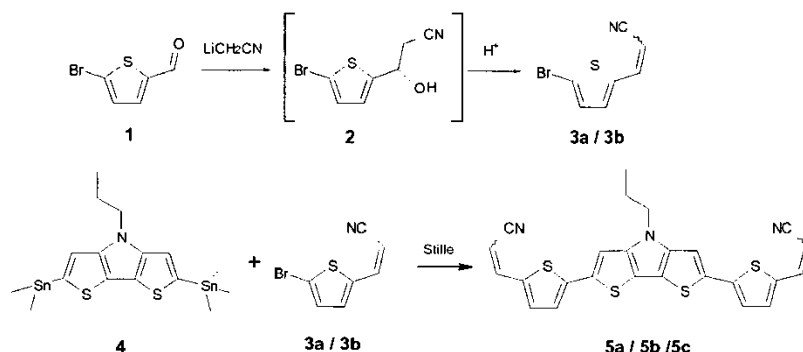
Los números característicos más importantes tales como el factor de llenado FF, la tensión en vacío U_{oc} y la corriente de corto circuito j_{sc} muestran una célula solar orgánica con buen funcionamiento.

Hasta la actualidad, los siguientes compuestos se han preparado de forma similar:

No.	1H-RMN	UV: λ _{max} (película)
Ia	(C ₂ D ₂ Cl ₄ , 373 K) 7,73 (s, 2H), 7,63 (s, 2H), 7,36 (s, 2H), 4,27 (t, 2H), 2,96 (t, 4H), 2,05 (m, 2H), 1,79 (m, 4H), 1,53 (m, 4H), 1,07 (m, 9H)	627 nm
Ib	(CDCl ₃) 9,85 (s, 2H), 7,63 (s, 2H), 7,23 (s, 2H), 4,25 (t, 2H), 2,91 (t, 4H), 1,98 (m, 2H), 1,72 (m, 4H), 1,49 (m, 4H), 0,98 (m, 9H)	
Ic	(C ₂ D ₂ Cl ₄ , 373 K) 9,78 (s, 2H), 7,61 (s, 2H), 7,04 (s, 2H), 4,14 (t, 4H), 2,71 (t, 4H), 1,87 (m, 4H), 1,57 (m, 4H), 1,01 (t, 6H), 0,92 (t, 6H)	603 nm
Id	(CDCl ₃) 9,85 (s, 2H), 7,63 (m, 7H), 7,37 (s, 2H), 2,91 (t, 4H), 1,73 (m, 4H), 1,72 (M, 4H), 1,46 (m, 4H), 1,00 (t, 6H)	
Ie	en TCE-d ₂ a 100 °C, ppm: 7,78 (s, 2H), 7,71 (d, 2H), 7,42 (s, 2H), 7,39 (d, 2H), 3,98 (s, 3H)	638 nm
If	en TCE-d ₂ a 100 °C, ppm: 7,58 (s, 2H), 7,42 (s, 2H), 7,36 (d, 2H), 6,89 (d, 2H), 4,29 (t, 2H), 2,05 (cua, 2H), 1,07 (t, 3H)	600 nm
Ig	en TCE-d ₂ a 100 °C, ppm: 7,77 (s, 2H), 7,71 (d, 2H), 7,40 (s, 2H), 7,39 (d, 2H), 4,28 (t, 3H), 2,00 (m, 2H), 1,43 (m, 6H), 0,97 (t, 3H)	637 nm
Ih	1H-RMN (CDCl ₃ , 293 K): 0,98 ppm (m, 16H), 1,45 (m, 8H), 1,69 (m, 4H), 2,85 (m, 4H), 7,40 (s, 2H), 7,52 (s, 2H), 7,70 (s, 2H).	598 nm
Ii	1H-RMN (CDCl ₃ , 293 K): 0,98 ppm (m, 16H), 1,46 (m, 8H), 1,70 (m, 4H), 2,84 (m, 4H), 7,28 (s, 2H), 7,60 (s, 2H), 9,83 (s, 2H).	
Ij	1H-RMN (CDCl ₃ , 293 K): 0,81 ppm (t, 6H), 0,98 (m, 4H), 1,05 (t, 6H), 1,10 (t, 6H), 1,58 (m, 4H), 1,61 (m, 4H), 1,93 (m, 4H), 2,70 (m, 4H), 2,80 (m, 4H), 7,30 (s, 2H), 7,81 (s, 2H).	586 nm
Ik	1H-RMN (CDCl ₃ , 293 K): 0,80 ppm (t, 6H), 1,05 (m, 10H), 1,07 (t, 6H), 1,63 (m, 4H), 1,68 (m, 4H), 1,87 (m, 4H), 2,75 (m, 4H), 2,89 (m, 4H), 7,17 (s, 2H), 10,00 (s, 2H).	
Ila	Insoluble	616 nm
Ilb	(C ₂ D ₂ Cl ₄ , 373 K) 9,68 (s, 2H), 7,69 (s, 2H), 7,22 (s, 2H), 4,23 (t, 4H), 1,97 (m, 4H), 1,02 (t,	

No.	¹ H-RMN	UV: λmax (película)
	6H).	
IIc	(C ₂ D ₂ Cl ₄ , 373 K) 7,77 (s, 2H), 7,74 (s, 2H), 7,17 (s, 2H), 4,28 (t, 4H), 2,90 (t, 4H), 2,06 (m, 4H), 1,76 (m, 4H), 1,15 (t, 6H), 1,08 (t, 6H)	597 nm
IIId	(C ₂ D ₂ Cl ₄ , 373 K) 9,78 (s, 2H), 7,61 (s, 2H), 7,04 (s, 2H), 4,14 (t, 4H), 2,71 (t, 4H), 1,87 (m, 4H), 1,57 (m, 4H), 1,01 (t, 6H), 0,92 (t, 6H)	
IIe	¹ H-RMN (CDCl ₃ , 293 K): 0,81 ppm (t, 12H), 0,99 (m, 8H), 1,91 (m, 8H), 7,16 (s, 2H), 7,53 (s, 2H), 7,73 (s, 2H).	601 nm
IIf	¹ H-RMN (CDCl ₃ , 293 K): 0,80 ppm (t, 12H), 1,01 (m, 8H), 1,88 (m, 8H), 7,12 (s, 2H), 7,57 (s, 2H), 9,83 (s, 2H).	

Forma de realización ejemplificativa 2:



5

Procedimiento general para el acoplamiento de Stille (Proc1)

El compuesto de bisestaño y 3 equivalentes del compuesto bromo se disuelven en THF seco. Se adiciona Pd(PPh₃)₄, y la mezcla de reacción se calienta a la temperatura de reflujo. Después de enfriarla a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se filtra, y el residuo se lava con THF y metanol. El producto crudo se purifica o por cromatografía o por recristalización, para poder aislar el producto de forma pura.

10

Procedimiento general para la reacción de Knoevenagel (Proc2)

El aldehído y el malodinitrilo se disuelven en etanol, se adiciona piperidina, y la mezcla resultante se calienta con reflujo durante 2 h. Después de enfriarla, el precipitado se separa por filtración y se lava con etanol y hexano. El producto crudo se recristaliza, para poder aislar el producto de forma pura.

15

4-Propil-2,6-bis(trimetilestaño)-4H-ditieno[3,2-b;2',3'-d]pirrol (4)

20

A una solución de 1,1 g (5,0 mmol) de 4-propil-4H-ditieno[3,2-b;2',3'-d]pirrol (**32**) en 17 ml de THF seco, se adicionaron 6,9 ml (11,0 mmol) de una solución de n-butilitio 1,6 M en hexano a -78 °C. Después de agitarse la mezcla a -78 °C durante 1 h, se quitó el baño enfriador y la mezcla fue agitado a temperatura ambiente una hora más. Durante este periodo, se formó un precipitado. La suspensión fue enfriada a -78 °C y se adicionó una solución de 2,2 g (11,0 mmol) de cloruro de trimetilestaño disuelto en 3 ml de THF. La mezcla fue agitada a -78 °C durante 1 h, y, a continuación, se quitó el baño enfriador, para agitar la mezcla tres horas más. Se adicionaron 50 ml de n-hexano, y la mezcla fue hidrolizada por adición de agua. La fase orgánica se lavó tres veces con 50 ml de agua y se secó sobre sulfato sódico. Después de eliminarse el disolvente por destilación, el residuo se secó al vacío, y el producto crudo (2,26 g, 88%) se utilizó en la próxima etapa sin purificación adicional. ¹H-RMN CDCl₃: 7,01 ppm (s, 2H), 4,16 (t, 2H), 1,94 (cua, 2H), 0,98 (t, 3H), 0,40 (s, 18H).

25

30

3-(5-Bromo-2-tienil)prop-2-enonitrilo (3a/b)¹

A una solución de 6,0 ml (10,8 mmol) de una solución de LDA/THF 1,8 M en 10 ml de THF, se adicionaron por goteo 0,56 ml (10,8 mmol) de acetonitrilo a -78 °C. La mezcla se agitó durante 30 min. Se adicionaron 1,91 g (10,0 mmol) de 5-bromotiofeno-2-carbaldehído (**1**), y la mezcla fue agitada a -78 °C durante 1 h. La mezcla de reacción se calentó a -20 °C y se adicionó una solución de NH₄Cl saturada (2 ml). Se separaron las fases, y la fase acuosa se extrajo con éter (30 ml). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato sódico. Se eliminó el disolvente para obtener un aceite marrón. El aceite marrón se disolvió en 5 ml de anhídrido acético y 0,1 ml de ácido fosfórico concentrado. Esta mezcla de reacción se calentó a 100 °C durante 2 h. Se adicionaron 30 ml de agua, y la fase acuosa se extrajo con 50 ml de éter. La fase orgánica se extrajo en porciones con una solución de bicarbonato sódico hasta quedarse neutra y se secó sobre sulfato sódico. Después de eliminarse el disolvente por destilación, el residuo se purificó por cromatografía (SiO₂, DCM:hexano (1:1)). Se obtuvieron 0,78 g (36%) del producto como

35

40

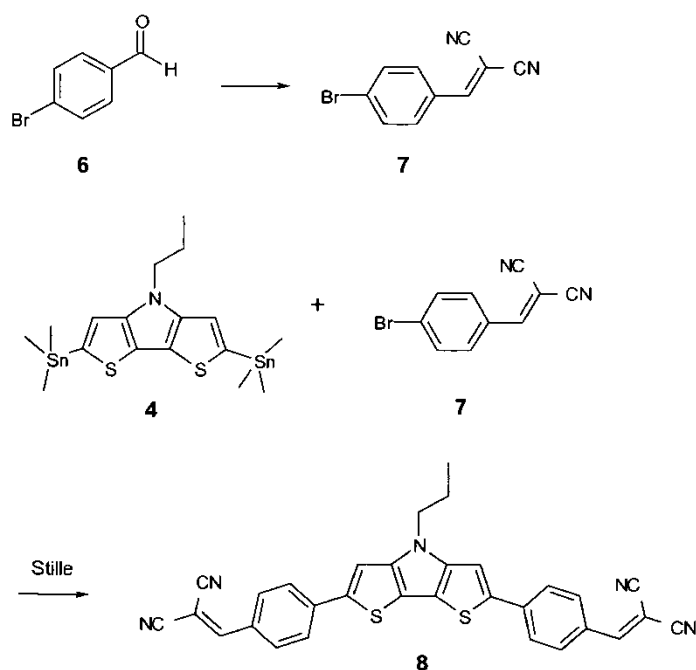
isómeros E/Z. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3) Isómero E: 7,25 ppm (d, 1H), 7,11 (d, 1H), 7,08 (d, 1H), 5,26 (d, 1H). Isómero Z: 7,33 ppm (d, 1H), 7,04 (d, 1H), 6,98 (d, 1H), 5,54 (d, 1H).

3-(5-{6-[5-(2-cianovinil)-tiofen-2-il]-4-propil-4H-ditieno[3,2-b:2',3'-d]pirrol-2-il}tiofen-2-il)prop-2-enonitrilo (5a/b/c)

5 Siguiendo el Proc1, se disolvieron 3-(5-bromo-2-tienil)prop-2-enonitrilo (**3a/b**) (578 mg, 2,70 mmol) y 4-propil-2,6-bistrimetilestaño-4H-ditieno[3,2-b;2',3'-d]pirrol (**4**) (490 mg, 0,90 mmol) en 5 ml de THF. A la solución resultante, se adiciónó Pd(PPh_3)₄ (104 mg, 0,09 mmol), y la mezcla se calentó a 70 °C durante 16 h. Tras su aislamiento, el producto crudo se purificó por cromatografía (SiO_2 , DCM) para dar tres productos (60 mg (14%) del isómero Z,Z, 60 mg (14%) del isómero E,E y 100 mg (23%) del isómero E,Z) en un rendimiento total de un 50%. $^1\text{H-RMN}$ (TCE-d₂, 375 K) Isómero Z,Z: 7,36 ppm (d, 2H), 7,18 (s, 2H), 7,14 (d, 2H), 7,11 (d, 2H), 5,16 (d, 2H), 4,12 (dd, 2H), 1,93 (cua, 2H), 0,98 (t, 3H). UV (película): 500 nm. Isómero E,E: 7,35 ppm (d, 2H), 7,11 (s, 2H), 7,10 (d, 4H), 5,54 (d, 2H), 4,11 (dd, 2H), 2,92 (cua, 2H), 0,97 (t, 3H). UV (película): 521 nm. Isómero E,Z: 7,35 ppm (m, 2H), 7,18 (s, 1H), 7,11 (m, 5H), 5,53 (d, 1H), 5,17 (d, 1H), 4,11 (dd, 2H), 1,92 (cua, 2H), 0,98 (t, 3H). UV (película): 514 nm.

15

Forma de realización ejemplificativa 3:



20 2-[(4-Bromofenil)metilen]propanodinitrilo (7)

Siguiendo el Proc2, se disolvieron 4-bromobenzaldehído (**6**) (1,0 g, 5,40 mmol) y malodinitrilo (429 mg, 6,48 mmol) en 15 ml de etanol. A la solución resultante, se adiciónó piperidina (50 μl , 0,05 mmol), y la mezcla se calentó durante 2 h. Tras su aislamiento, el producto crudo se recristalizó en etanol para dar 775 mg (62%) del producto. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): 7,77 ppm (d, 2H), 7,72 (s, 1H), 7,69 (d, 2H).

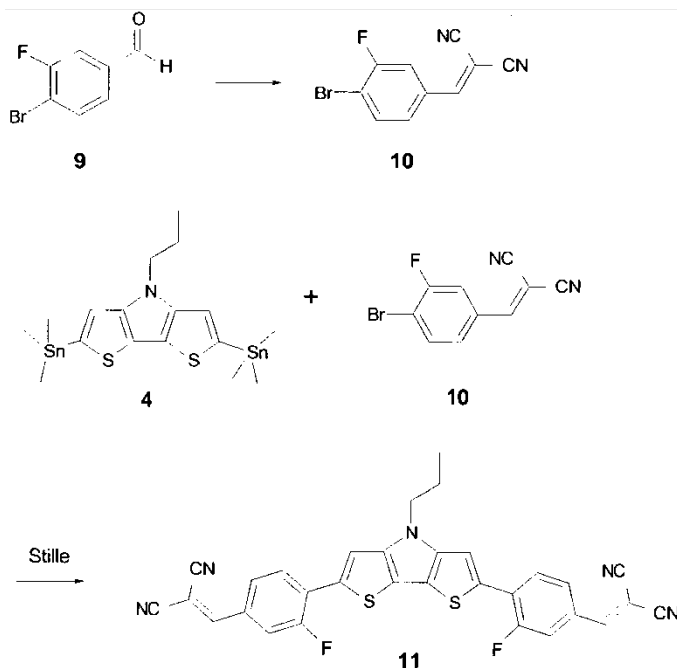
25

Compuesto dicianovinilo 8

30 Siguiendo el Proc1, se disolvieron 2-[(4-bromofenil)metilen]propanodinitrilo (**7**) (699 mg, 3,00 mmol) y 4-propil-2,6-bistrimetilestaño-4H-ditieno[3,2-b;2',3'-d]pirrol (**4**) (547 mg, 1,00 mmol) en 3,8 ml de THF. A la solución resultante, se adiciónó Pd(PPh_3)₄ (59 mg, 0,05 mmol), y la mezcla se calentó a 70 °C durante 36 h. Tras su aislamiento, el producto crudo se recristalizó en clorobenceno para dar 120 mg (23%) del producto. $^1\text{H-RMN}$ (TCE-d₂, 375 K): 7,98 ppm (d, 4H), 7,85 (d, 4H), 7,76 (s, 2H), 7,49 (s, 2H), 4,29 (dd, 2H), 2,07 (cua, 2H), 1,11 (t, 3H). UV (película): 526 nm.

35

Forma de realización ejemplificativa 4:

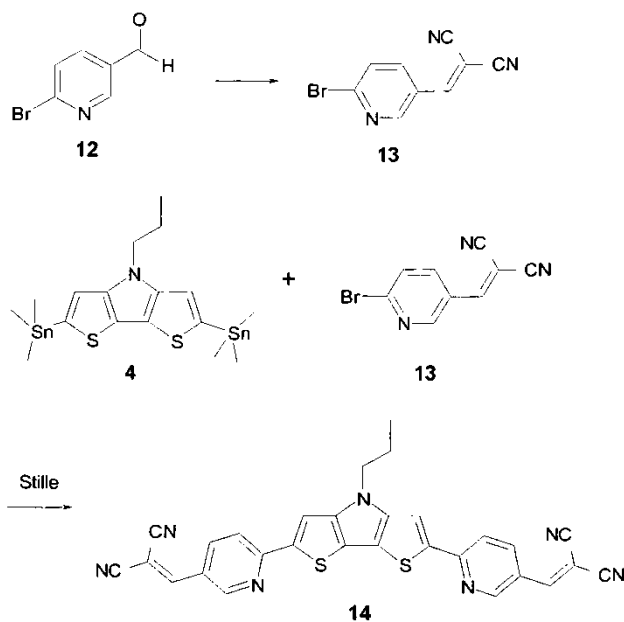
2-[(4-Bromo-3-fluorofenil)metil]propanodinitrilo (10)

5 Siguiendo el Proc2, se disolvieron 4-bromo-3-fluorobenzaldehído (**9**) (820 mg, 4,04 mmol) y malodinitrilo (320 mg, 4,85 mmol) en 15 ml de etanol. A la solución resultante, se adicionó piperidina (40 μ l, 0,04 mmol), y la mezcla se calentó durante 2 h. Tras su aislamiento, el producto crudo se recristalizó en etanol para dar 847 mg (84%) del producto. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): 7,75 ppm (dd, 1H), 7,70 (s, 1H), 7,68 (dd, 1H), 7,56 (dd, 1H).

Compuesto dicianovinilo 11

10 Siguiendo el Proc1, se disolvieron 2-[(4-bromo-3-fluorofenil)metil]propanodinitrilo (**10**) (840 mg, 3,35 mmol) y 4-propil-2,6-bistrimetilestaño-4H-ditieno[3,2-b;2',3'-d]pirrol (**4**) (610 mg, 1,12 mmol) en 4,5 ml de THF. A la solución resultante, se adicionó $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (127 mg, 0,11 mmol), y la mezcla se calentó a 70 $^\circ\text{C}$ durante 20 h. Tras su aislamiento, el producto crudo se recristalizó en clorobenceno para dar 20 mg (3%) del producto. $^1\text{H-RMN}$ (TCE- d_2 , 375 K): 7,78 ppm (dd, 2H), 7,69 (d, 2H), 7,65 (d, 2H), 7,61 (s, 2H), 7,59 (s, 2H), 4,21 (dd, 2H), 1,96 (cua, 2H), 0,99 (t, 3H).

20 Forma de realización ejemplificativa 5:

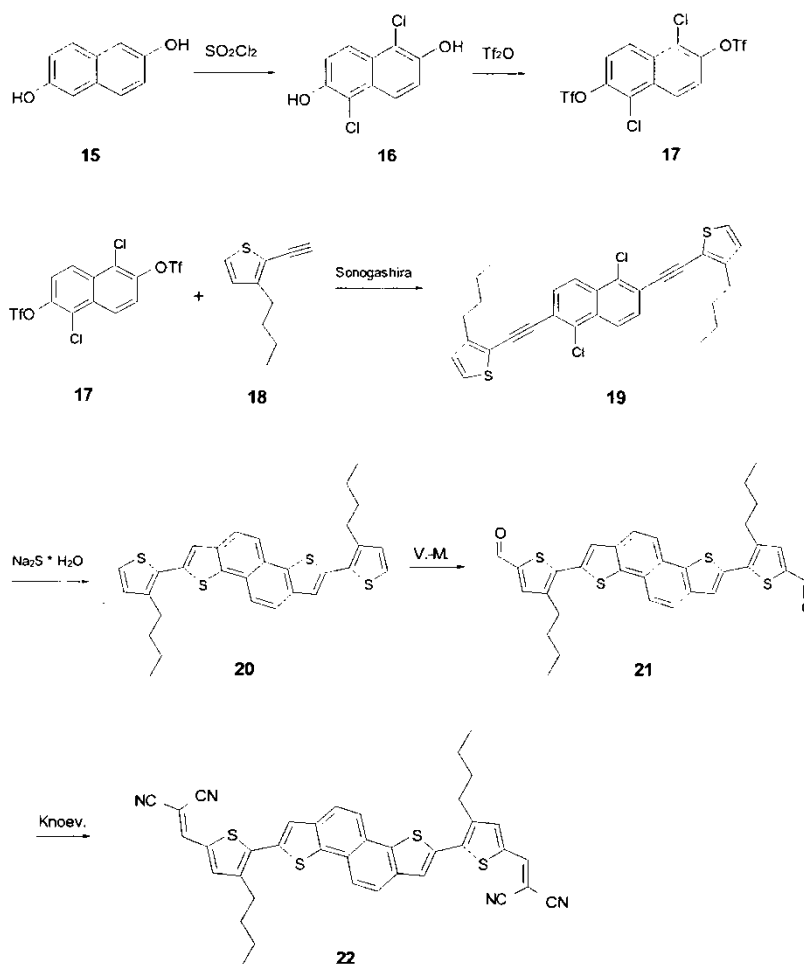


2-[(6-Bromo-3-piridil)metilen]propanodinitrilo (13)

5 Siguiendo el Proc2, se disolvieron 6-bromopiridino-3-carbaldehído (**12**) (1,0 g, 5,40 mmol) y malodinitrilo (429 mg, 6,48 mmol) en 15 ml de etanol. A la solución resultante, se adicionó piperidina (50 μ l, 0,05 mmol), y la mezcla se calentó durante 2 h. Tras su aislamiento, el producto crudo se recristalizó en etanol para dar 690 mg (55%) del producto. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): 8,63 ppm (d, 1H), 8,31 (dd, 1H), 7,76 (s, 1H), 7,71 (d, 1H).

Compuesto dicianovinilo 14

10 Siguiendo el Proc1, se disolvieron 2-[(6-bromo-3-piridil)metilen]propanodinitrilo (**13**) (690 mg, 2,95 mmol) y 4-propil-2,6-bis(trimetilestaño-4H-ditieno[3,2-b;2',3'-d]pirrol (**4**) (547 mg, 1,00 mmol) en 4,0 ml de THF. A la solución resultante, se adicionó $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (69 mg, 0,06 mmol), y la mezcla se calentó a 70 $^\circ\text{C}$ durante 36 h. Tras su aislamiento, el producto crudo se recristalizó en clorobenceno para dar 320 mg (61%) del producto. MALDI (m/z): 527,1. UV (película): 581 nm.

Forma de realización ejemplificativa 6:3-Butil-2-[2-[6-[2-(3-butil-2-tienil)etinin]-1,5-dicloro-2-naftil]etinin]tiofeno (19)²

25 1,46 g (2,96 mmol) de [1,5-dicloro-6-trifluormetilsulfonilo]xi-2-naftil]trifluorometanosulfonato (**17**) y 1,46 g (8,89 mmol) de 3-butil-2-etiniltiofeno (**18**) se disolvieron en 1,25 ml de trietilamina seca y 30 ml de THF seco. A la mezcla de reacción, se adicionaron 208 mg (0,30 mmol) de $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ y 113 mg (0,59 mmol) de yoduro de cobre(I). La mezcla se calentó con reflujo durante 20 h. A continuación, se adicionaron 3 ml de agua y 3 ml de una solución de HCl 1N, las fases se separaron, y la fase acuosa se extrajo tres veces con 25 ml de DCM. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato sódico. Tras la eliminación del disolvente por destilación, el residuo se recristalizó en hexano/cloroformo para dar 505 mg (33%) del producto. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): 8,22 ppm (d, 2H), 7,68 (d, 2H), 7,27 (d, 2H), 6,94 (d, 2H), 2,88 (dd, 4H), 1,70 (m, 4H), 1,42 (cua, 4H), 0,96 (t, 6H).

2,7-Bis(3-butil-2-tienil)benzotiofeno[7,6-g]benzotiofeno (20)

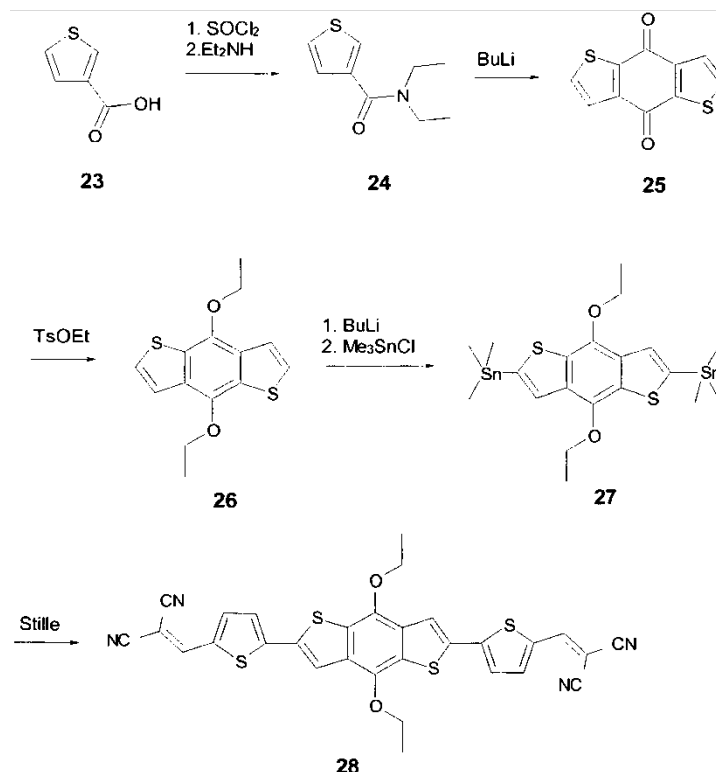
A una suspensión de 932 mg (3,88 mmol) de sulfuro sódico nohidrato en 23 ml de NMP, se adicionaron 505 mg (0,97 mmol) de naftilacetileno **19**. La mezcla de reacción se calentó con reflujo durante 16 h. Tras enfriarla a temperatura ambiente, se adicionaron 76 ml de una solución de cloruro de amonio, y la mezcla resultante se extrajo tres veces con 30 ml de cloroformo. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre sulfato sódico. Tras la eliminación del disolvente por destilación, el residuo se purificó por cromatografía (SiO₂, n-hexano) para dar 300 mg (60%) del producto. ¹H-RMN (CDCl₃): 8,01 ppm (d, 2H), 7,88 (d, 2H), 7,47 (s, 2H), 7,27 (d, 2H), 7,01 (d, 2H), 2,91 (dd, 4H), 1,71 (m, 4H), 1,45 (cua, 4H), 0,96 (t, 6H).

4-Butil-5-[2-(3-butil-5-formil-2-tienil)benzotiofeno[7,6-g] benzotiofen-7-il]tiofeno-2-carbaldehído (21)

A una solución de benzotienobenzotiofeno **20** (300 mg, 0,58 mmol) en 7 ml de diclorometano, se adicionaron una solución de 1,1 ml (11,4 mmol) de fosforoxicluro y 0,94 ml (12,2 mmol) de DMF en 7 ml de DCM. La mezcla de reacción se calentó con reflujo durante 16 h. A continuación, se adicionó una solución de bicarbonato sódico sat. (50 ml), y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. Después de separar las fases, la fase orgánica se secó sobre sulfato sódico. Tras la eliminación del disolvente por destilación, el residuo se recrystalizó en tolueno para dar 172 mg (52%) del producto. ¹H-RMN (TCE-d₂, 375 K): 9,83 ppm (s, 2H), 8,01 (d, 2H), 7,90 (s, 2H), 7,61 (s, 4H), 2,92 (dd, 4H), 1,72 (m, 4H), 1,44 (cua, 4H), 0,95 (t, 6H).

2-[(4-Butil-5-[7-[3-butil-5-(2,2-dicianovinil)-2-tienil)benzotiofeno[7,6-g]benzotiofen-2-il]-2-tienil]metilen]-propanodinitrilo (22)

Una solución de dialdehído **21** (167 mg, 0,29 mmol), malodinitrilo (214 mg, 3,24 mmol) y piperidina (4 mg, 0,04 mmol) en 50 ml de 1,2-dicloroetano se calentó con reflujo durante 48 h. Tras la eliminación del disolvente por destilación, el residuo se suspendió en agua, y la mezcla se calentó con reflujo durante 2 h. El producto crudo se filtró, se lavó con agua y metanol y se secó al vacío. El residuo se recrystalizó en clorobenceno para dar 158 mg (81%) del producto. ¹H-RMN (TCE-d₂, 375 K): 8,03 ppm (d, 2H), 7,92 (d, 2H), 7,69 (s, 2H), 7,68 (s, 2H), 7,61 (s, 2H), 2,94 (dd, 4H), 1,72 (m, 4H), 1,45 (cua, 4H), 0,96 (t, 6H).

Forma de realización ejemplificativa 7:(4,8-Dietoxi-2-trimetilestaño tieno[2,3-f]benzotiofen-6-il)trimetilestaño (27)³

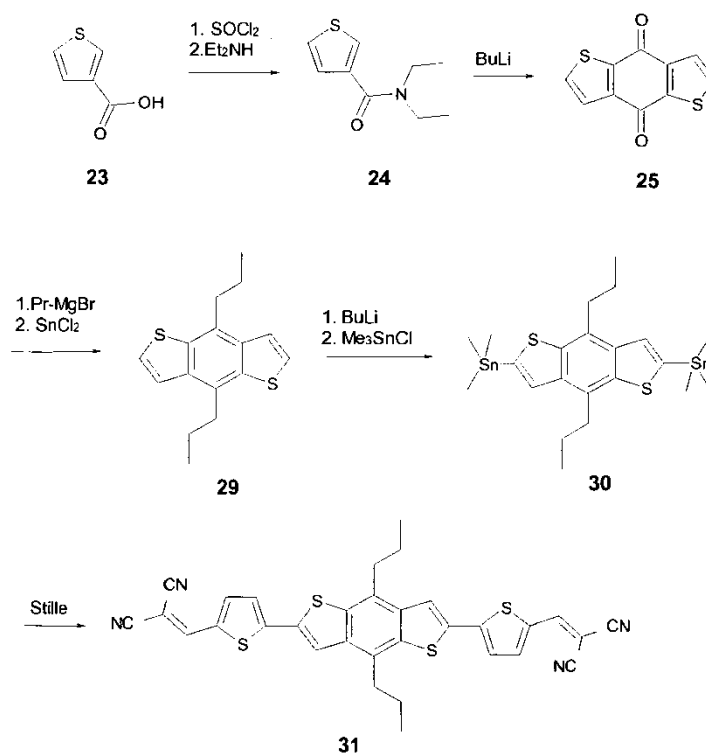
A una solución de 556 mg (2,0 mmol) de 4,8-dietoxitieno[2,3-f]benzotiofeno (**26**) en 8 ml de THF seco, se adicionaron por goteo 1,6 ml (4,1 mmol) de una solución de n-butillitio 2,5 M a -78°C en hexano. Después de agitar la mezcla a -78 °C durante 1 h, se quitó el baño enfriador y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 1

hora más. Se enfrió a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se adicionó una solución de 4,2 ml (4,2 mmol) de cloruro de trimetilestaño 1,0 M en n-hexano. La mezcla de reacción se agitó a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 min más y, a continuación, a temperatura ambiente durante 16 h. Se adicionaron 20 ml de éter y 20 ml de agua, y la fase orgánica se separó. La fase acuosa se extrajo con 20 ml de éter, las fases orgánicas se combinaron y se secaron sobre sulfato sódico. Después de la eliminación de disolvente por destilación, el residuo se secó al vacío. El producto crudo (1,13 g, 94%) se utilizó en la próxima etapa sin purificación adicional. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): 7,51 ppm (s, 2H), 4,38 (cua, 4H), 1,50 (t, 6H), 0,45 (s, 18H).

Compuesto dicianovinilo 28

10 Siguiendo el Proc1, se disolvieron 2-[(5-bromo-2-tienil)metilen]propanodinitrilo (621 mg, 2,6 mmol) y (4,8-dietoxi-2-trimetilestaño)tieno[2,3-f]benzotiofen-6-il)trimetilestaño (**27**) (604 mg, 1,0 mmol) en 4 ml de THF. A la solución resultante, se adicionó $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (59 mg, 0,05 mmol), y la mezcla se calentó a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 16 h. Tras su aislamiento, el producto crudo se recrystalizó en clorobenceno para dar 290 mg (49%) del producto. $^1\text{H-RMN}$ (TCE-d₂, 375 K): 7,84 ppm (s, 2H), 7,83 (s, 2H), 7,78 (d, 2H), 7,53 (d, 2H), 4,53 (cua, 4H), 1,62 (t, 6H). UV (película): 589 nm (máx), 466 nm.

Forma de realización ejemplificativa 8:



20

(4,8-Dipropil-2-trimetilestaño)tieno[2,3-f]benzotiofen-6-il)trimetilestaño (**30**)⁴

25 A una solución de 400 mg (1,47 mmol) de 4,8-dipropiltieno[2,3-f]benzotiofeno (**29**) en 6 ml de THF, se adicionaron por goteo 1,2 ml (3,02 mmol) de una solución de n-butillitio 2,5 M en hexano a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$. Después de agitar la mezcla a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 1 h, se quitó el baño enfriador y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante una hora más. Se enfrió a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se adicionó una solución de 3,2 ml (3,2 mmol) de cloruro de trimetilestaño 1,0 M en n-hexano. La mezcla de reacción se agitó a $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ 10 min más y, a continuación, a temperatura ambiente durante 16 h. Se adicionaron 20 ml de éter y 20 ml de agua, y la fase orgánica se separó. La fase acuosa se extrajo con 20 ml de éter, las fases orgánicas se combinaron y se secaron sobre sulfato sódico. Después de eliminar el disolvente por destilación, el residuo se secó al vacío. El producto crudo (890 mg, 100%) se utilizó en la próxima etapa sin purificación adicional. $^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): 7,50 ppm (s, 2H), 3,21 (dd, 4H), 1,88 (cua, 4H), 1,07 (t, 6H), 0,45 (s, 18H).

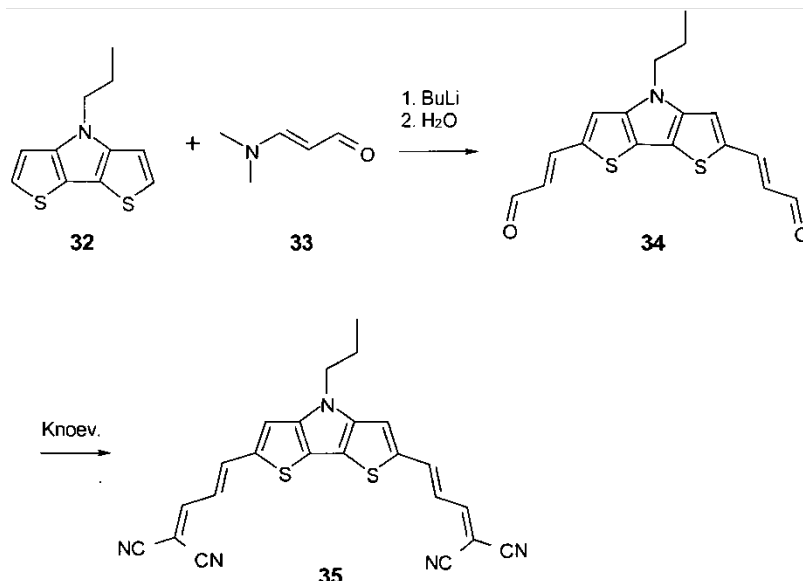
30

Compuesto dicianovinilo 31

35 Siguiendo el Proc1, se disolvieron 2-[(5-bromo-2-tienil)metilen]propanodinitrilo (538 mg, 2,25 mmol) y (4,8-dipropil-2-trimetilestaño)tieno[2,3-f]benzotiofen-6-il)trimetilestaño (**30**) (450 mg, 0,75 mmol) en 5 ml de THF. A la solución resultante, se adicionó $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ (43 mg, 0,04 mmol), y la mezcla se calentó a $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 16 h. Tras su aislamiento, el producto crudo se recrystalizó en clorobenceno para dar 301 mg (68%) del producto. $^1\text{H-RMN}$ (TCE-d₂, 375 K): 7,73 ppm (d, 2H), 7,72 (s, 2H), 7,67 (d, 2H), 7,44 (d, 2H), 3,14 (dd, 4H), 1,89 (cua, 4H), 1,07 (t, 6H). UV

(película): 586 nm (máx), 545, 481 nm.

Forma de realización ejemplificativa 9:



5

Diacroleína-ditienopirrol (34)⁵

A una solución de 490 mg (2,22 mmol) de 4-propil-4H-ditieno[3,2-b;2',3'-d]pirrol (**32**) en 9 ml de THF, se adicionaron por goteo 1,9 ml (4,66 mmol) de una solución de n-butillitio 2,5 M en hexano a -78 °C. La mezcla se agitó a -78°C durante 5 min y, a continuación, a -10 °C durante 1 h. A la mezcla, se adicionaron 770 mg (7,77 mmol) de 3-dimetilaminoacroleína (**33**), y la mezcla se agitó a -5 °C durante 30 min. Se quitó el sistema de enfriamiento, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 4 h más. Se adicionaron 20 ml de una solución de NH₄Cl sat., y la mezcla de reacción de agitó durante 1 h. Se adicionaron 100 ml de DCM, la fase orgánica se separó y se secó sobre sulfato sódico. Después de eliminar el disolvente por destilación, el residuo se purificó por cromatografía (SiO₂, DCM:acetato de etilo (10:1) para dar 152 mg (21%) del producto. ¹H-RMN (CDCl₃): 9,64 ppm (d, 2H), 7,58 (d, 2H), 7,24 (s, 2H), 6,54 (dd, 2H), 5,14 (dd, 2H), 1,93 (cua, 2H), 0,97 (t, 3H).

Compuesto dicianovinilo 35

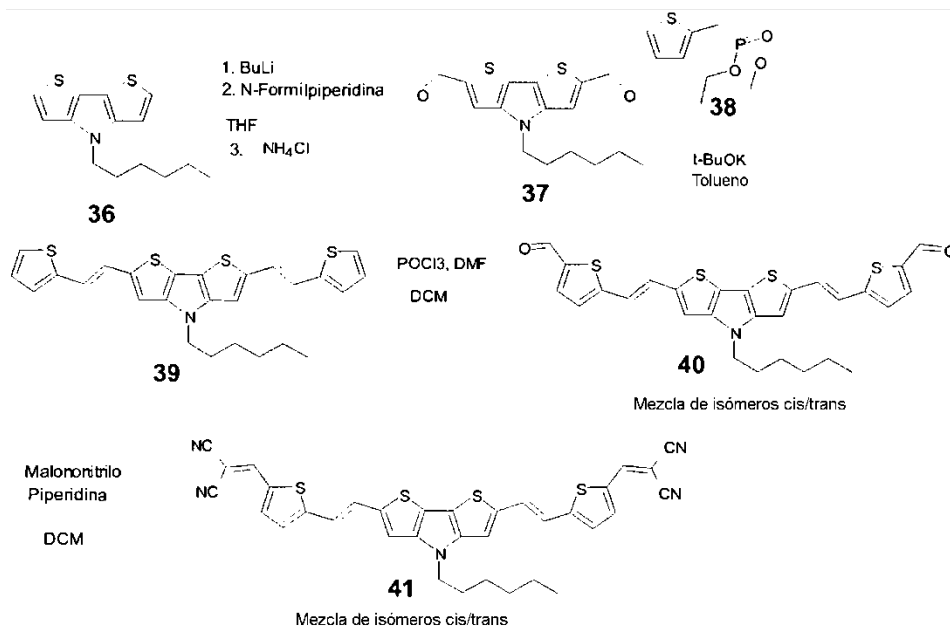
Una solución de dialdehído **34** (150 mg, 0,46 mmol), malodinitrilo (241 mg, 3,65 mmol) y piperidina (4 mg, 0,04 mmol) en 40 ml de 1,2-dicloroetano se calentó con reflujo durante 5 días. Tras la eliminación del disolvente por destilación, el residuo se suspendió en agua y la mezcla se calentó con reflujo durante 2 h. El producto crudo se filtró, se lavó con agua y metanol y se secó al vacío. El residuo se recrystalizó en clorobenceno para dar 77 mg (39%) del producto. ¹H-RMN (TCE-d₂, 375 K): 7,42 ppm (d, 2H), 7,32 (d, 2H), 7,23 (s, 2H), 7,01 (dd, 2H), 4,11 (dd, 2H), 1,90 (cua, 2H), 0,96 (t, 3H). UV (película): 611 nm (máx.), 663 nm.

Referencias

1. T. J. Dietsche, D. B. Gorman, J. A. Orvik, G. A. Roth, W. R. Shiang, *Organic Process Research & Development* **2000**, 4, 4, 275-285.
2. S. Shinamura, E. Miyazaki, K. Takimiya, *J. Org. Chem.* **2010**, 75, 4, 1228-1234.
3. J. Hou, M.-H. Park, S. Zhang, Y. Yao, L.-M. Chen, J.-H. Li, Y. Yang, *Macromolecules* **2008**, 41, 16, 6012-6018.
4. A. K. Mishra, S. Vaidyanathan, H. Noguchi, F. Dötz, S. Köhler, M. Kastler, *PCT Int. Appl.* (2009), 8 pág. WO 2010079064.
5. P. Frère, J.-M. Raimundo, P. Blanchard, J. Delaunay, P. Richomme, J.-L. Sauvajol, J. Orduna, J. Garin, J. Roncali, *J. Org. Chem.* **2003**, 68, 19, 7254-7265.

40

Forma de realización ejemplificativa 10:

5 4-Hexil-4H-ditieno[3,2-b;2',3'-d]pirrol-2,6-dicarbaldéhidó (37)

A una solución de 4-hexil-4H-ditieno[3,2-b;2',3'-d]pirrol (**36**) (1,100 g, 4,18 mmol) en 126 ml de THF seco, se adiciónó n-BuLi (1,6 M en hexanos; 5,5 ml, 8,79 mmol) a -78 °C bajo argón durante un periodo de 20 minutos. Después de la adición, la mezcla se agitó a -78 °C durante 90 minutos más y, a continuación, se calentó a temperatura ambiente. Después de agitar la mezcla a TA durante una hora más, la mezcla se volvió a enfriar a -78 °C y se adiciónó rápidamente N-formilpiperidina (1,045 g, 9,24 mmol) con una jeringa. La mezcla se continuó a agitar a -78 °C y luego se llevó a temperatura ambiente dentro de 4 horas. La agitación se continuó bajo argón durante la noche. La reacción se paró por adición de una solución de NH₄Cl saturada (47 ml). Después de continuar a agitar la mezcla a TA durante 15 minutos, la mezcla se trasladó a un embudo de separación y se extrajo con diclorometano (3 x 80 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (2 x 30 ml) y se secaron sobre Na₂SO₄. Después de filtrar la mezcla y eliminar el disolvente, el producto crudo se purificó por cromatografía flash (gel de sílice, DCM como eluyente, R_f = 0,25). Tras combinar las fracciones del producto y eliminar el disolvente, se aisló un sólido amarillo (533 mg, 1,67 mmol; 40%). ¹H-RMN (CDCl₃): δ = 9,88 (s, 2H, CHO), 7,63 (s, 2H, tieno-H), 4,21 (t, 2H, CH₂), 1,85 (dd, 2H, CH₂), 1,12 (dd, 6H, 3xCH₂), 0,80 (t, 3H, CH₃).

10 4-Hexil-2,6-bis(E)-2-tiofen-2-ilvinil)-4H-ditieno[3,2-b;2',3'-d]pirrol (39)

Dialdehído (**37**) (0,320 g, 1,00 mmol) y 2-tienilmetilfosfonato de dietilo (**38**) (1,000 g, 4,27 mmol) (comprado de metina (Suecia)) se disolvieron en 100 ml de tolueno anhídrido y desgaseado. Después de calentar la mezcla a 110 °C, se adiciónó t-BuOK (0,900 g, 8,00 mmol) en 4 porciones (de 0,250 g cada una) dentro de 15 minutos, continuado a agitar la mezcla bajo argón. La mezcla se calentó con reflujo y agitación durante 10 horas más. Después de enfriar la mezcla a TA, la reacción se paró por adición de 50 ml de HCl 0,2 M (10 mmol), continuando a agitar durante 15 minutos. La mezcla se trasladó a un vaso de precipitado de 1l y se neutralizó por adición de una solución de NaHCO₃ saturada. Finalmente, se trasladó a un embudo de separación y el producto se extrajo con tolueno (3 x 80 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (2 x 20 ml) y se secaron sobre Na₂SO₄. Después de eliminar el disolvente y secado, se obtuvo un sólido rojo (0,480 mg, 1,00 mmol; 100%). ¹H-RMN (C₂D₂Cl₄, 100 °C) δ = 7,14-6,87 (m, 12H, tieno-H & vinilo-H), 4,14-4,04 (m, 2H, CH₂), 1,87-1,81 (m, 2H, CH₂), 1,30-1,20 (m, 6H, 3xCH₂), 0,84 (m, 3H, CH₃); MALDI-MS (m/z): 479,2 (M⁺). El producto crudo se utilizó para la próxima etapa sin purificación adicional.

35 Dialdehído (40)

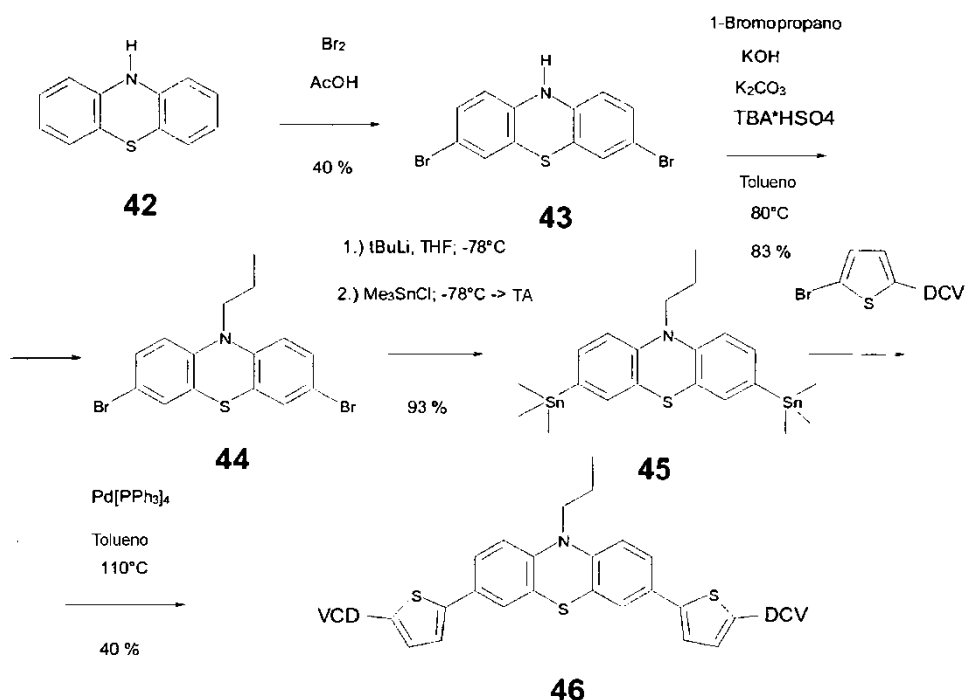
Fosforoxloruro (1,1 ml, 12,2 mmol) se adiciónó a una solución de dimetilformamida (1,04 ml, 13,4 mmol) en diclorometano (DCM, 13,8 ml), y la mezcla se agitó bajo argón durante 2 horas. A una solución de **39** (479,8 mg, 1,00 mmol) en DCM (18,3 ml), se adiciónó por goteo una parte del reactivo de Vilsmeier descrito anteriormente (11,6 ml, 10,0 mmol). La mezcla se calentó con reflujo y bajo argón durante 48 horas. Después de enfriar la mezcla a TA, a la solución se adiciónó una solución de NaHCO₃ saturada (61 ml), y la mezcla se agitó durante 2 horas. Después de trasladar la mezcla a un embudo de separación y de adiciónar DCM (80 ml), se separó la fase orgánica, y la fase acuosa se extrajo tres veces con DCM (30 ml). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con agua (2 x 20 ml) y

se secaron sobre Na_2SO_4 . Después de eliminar el disolvente por destilación en un evaporador rotativo y secar el residuo, el producto se obtuvo como una mezcla de los isómeros cis y trans como un sólido rojo (528 mg, 0,987 mmol); 99%). $^1\text{H-RMN}$ ($\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 100 °C) δ = 9,93-9,58 (m, 2H, CHO), 7,80-7,60 (m, 4H, tiemo-H), 7,40-7,05 (m, 6H, tiemo-H & vinilo-H), 4,30-4,10 (m, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 2,05-1,90 (m, 2H, CH_2), 1,50-1,30 (m, 6H, $3\times\text{CH}_2$), 0,84 (m, 3H, CH_3); MALDI-MS (m/z): 535,1 (M^+). UV-Vis (DCM): 518 nm.

2-Ciano-3-[5-[(E)-2-(6-[(E)-2-[5-(2,2-dicianovinil)tiófen-2-il]vinil]-4-hexil-4H-ditieno[3,2-b:2',3'-d]pirrol-2-il)vinil]tiófen-2-il]acrilonitrilo (41)

Una mezcla de dialdehído **40** (0,520 g, 0,97 mmol), malodinitrilo (0,513 g, 7,76 mmol) y piperidina (0,083 g, 0,1 ml, 0,97 mmol) en 1,2-dicloroetano (95 ml) se calentó con reflujo bajo argón durante 46 horas. El progreso de la reacción se controló mediante la espectroscopia UV-Vis (DCM, $\lambda_{\text{máx}}$ = 577 nm, hombro a λ = 545 nm). La continuación de la reacción de Knoevenagel durante 24 horas más y una nueva adición de malodinitrilo (0,133 g, 2,00 mmol) y piperidina (0,01 ml, 0,01 mmol) no produjo ningún cambio en el espectro UV-Vis. Por este motivo, se paró la reacción, y el disolvente se eliminó por destilación en un evaporador rotativo. Al residuo, se adicionó agua (50 ml), y la mezcla se calentó con reflujo durante 2 horas. Después de una filtración en caliente a través de un embudo de Büchner, el residuo del filtro se secó y, a continuación, se sometió a una extracción de Soxhlet con metanol. Después del secado, se realizaron sucesivamente una extracción con tolueno y otra con clorobenceno. Los sólidos precipitados de ambas extracciones (tolueno: 0,170 g, sólido de brillo de bronce; clorobenceno: 0,400 g, sólido de brillo de bronce oscuro) dieron el mismo espectro UV-Vis, grabado en DCM. Debido a su poca solubilidad en todos los disolventes orgánicos, no era posible realizar una asignación correcta de las señales de $^1\text{H-RMN}$. MALDI-MS (m/z): 631,2 (M^+). UV-Vis (DCM): 577 nm, 545 nm (hbr).

Forma de realización ejemplificativa 11:



3,7-Dibromo-10H-fenotiazina (43): preparada a partir de 10H-fenotiazina (**42**) en un rendimiento de un 40% según un procedimiento de literatura (C. Bodea, M. Raileanu, Ann. Chim. (París), 1960, 631, 194-197).

$^1\text{H-RMN}$ (acetona- d_6): 8,22 (hombro ancho, 1H), 7,24 (d, 2H), 7,22 (s, 2H), 6,76 (d, 2H).

3,7-Dibromo-10-propil-10H-fenotiazina (44): preparada a partir de 3,7-dibromo-10H-fenotiazina (**43**) en un rendimiento de un 83% según un protocolo de literatura modificado (H. Oka, J. Mater. Chem. 2008, 18, 1927-1934).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): 7,26 (d, 2H), 7,25 (s, 2H), 6,69 (d, 2H), 3,75 (t, 2H), 1,80 (m, 2H), 1,00 (t, 3H).

10-Propil-3,7-bis(trimetilestano)-10H-fenotiazina (45): preparada a partir de (**44**) según el procedimiento general descrito anteriormente para la preparación de los compuestos bis(trimetilestano).

$^1\text{H-RMN}$ (CDCl_3): 7,60 (m, 4H), 7,20 (d, 2H), 4,15 (m, 2H), 2,19 (m, 2H), 1,35 (t, 3H), 0,60 (s, 18H).

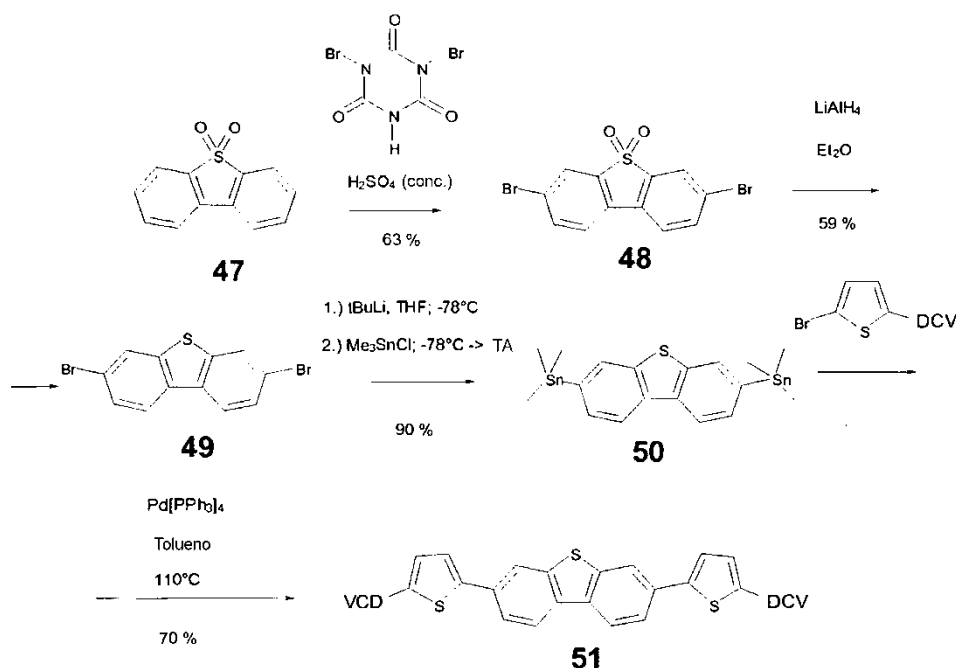
2-Ciano-3-(5-{7-[5-(2,2-dicianovinil)-tiofen-2-il]-10-propil-10H-fenotiazin-3-il}tiofen-2-il)acrilonitrilo (46): preparado a partir de (45) en un rendimiento de un 40% mediante el acoplamiento de Stille según el procedimiento general descrito anteriormente.

5 Punto de fusión: 290 °C

¹H-RMN (TCE-d2, 375 °C): 7,79 ppm (s, 2H), 7,77 (d, 2H), 7,54 (d, 2H), 7,47 (s, 2H), 7,40 (d, 2H), 6,96 (d, 2H), 3,94 (t, 2H), 1,93 (m, 2H), 1,13 (t, 3H).

10 UV-VIS: 574 nm (película, 30,0 nm, A_{máx} 0,28); 495 nm (THF, A_{máx} 0,61).

Forma de realización ejemplificativa 12:



15

DCV-T-PhTPh-T (51):

3,7-Dibromodibenzotiofeno 5,5-dióxido (48): preparado a partir de dibenzotiofeno dióxido (47) en un rendimiento de un 63% según un procedimiento de literatura (s. H. Siringhaus, R. H. Friend, C. Wang *et al.*, J. Mater. Chem. 1999, 9, 2095-2101).

20

¹H-RMN (DMSO-d6): 8,71 (s, 2H), 8,50 (d, 2H), 8,38 (d, 2H).

3,7-Dibromodibenzotiofeno (49): preparado a partir de 3,7-Dibromodibenzotiofeno dióxido (48) en un rendimiento de un 59% según un protocolo de literatura (S. H. Siringhaus, R. H. Friend, C. Wang *et al.*, J. Mater. Chem. 1999, 9, 2095-2101).

25

¹H-RMN (CDCl_3): 7,97 (d, 2H), 7,96 (d, 2H), 7,56 (dd, 2H).

3,7-Bis(trimetilestaño)dibenzotiofeno (50): preparado a partir de (49) en un rendimiento de un 90% según el protocolo general descrito anteriormente para la preparación de los compuestos bis(trimetilestaño).

30

¹H-RMN (CDCl_3): 8,12 (d, 2H), 7,98 (s, 2H), 7,56 (d, 2H), 0,35 (s, 18H).

2-Ciano-3-(5-{7-[5-(2,2-dicianovinil)-tiofen-2-il]dibenzotiofen-3-il}tiofen-2-il)acrilonitrilo (51): sintetizado en un rendimiento de un 70% según el protocolo general descrito anteriormente para las condensaciones de Knoevenagel.

35

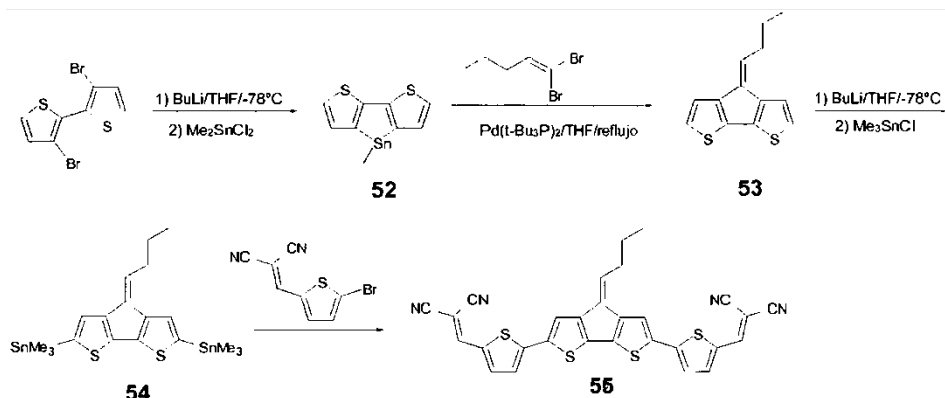
Punto de fusión: 353 °C

¹H-RMN (DMSO-d6, 375 K): 8,57 (d, 4H), 8,48 (d, 2H), 8,02 (s, 2H), 7,94 (m, 4H).

40

UV-VIS: 476 nm (película, 30,0 nm, A_{máx} 0,55).

Forma de realización ejemplificativa 13:



5 7,7-Dimetil-7H-3,4-ditia-7-estaño-ciclopenta[*a*]pentaleno (52)

2,0 g (6,17 mmol) de dibromotiofeno se disolvieron en 120 ml de éter dietílico anhidro, y la solución resultante se enfrió a -78 °C bajo argón. N-butililitio (8 ml, 12,34 mmol, 1,6 M en hexano) se adicionó lentamente. La mezcla de reacción se agitó a -78 °C durante 2 horas y después se calentó a TA. Una solución de dicloruro de dimetilestaño (1,42 g, 6,46 mmol) en 30 ml de éter dietílico seco se adicionó, y la mezcla se agitó bajo argón durante 8 horas. Todos los disolventes se eliminaron por destilación en un evaporador rotativo, y el residuo se recogió en hexano. La suspensión así obtenida se filtró, pasándola por celita, y el disolvente se eliminó para dar 1,27 g del compuesto 1 (rendimiento 66%). GC-MS m/z 314 (11,09 min).

15 4-Butilideno-4H-ciclopenta[2,1-*b*; 3,4-*b'*]ditiófeno (53)

500 mg (1,6 mmol) de 52 y 364 mg (1,6 mmol) de dibromopenteno se disolvieron en 32 ml de THF recién destilado, y a la solución resultante se adicionaron 42 mg (80 μmol) de bis(tri-terc.-butilfosfina)paladio(0). La mezcla de reacción se calentó con reflujo y con agitación durante 8 horas. El THF se eliminó por destilación en un evaporador rotativo, y el residuo se recogió en n-hexano. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna (n-hexano como eluyente (R_f = 0,4) para dar 115 mg del compuesto de destino 53 (rendimiento 37%). GC-MS m/z 232 (18,10 min).

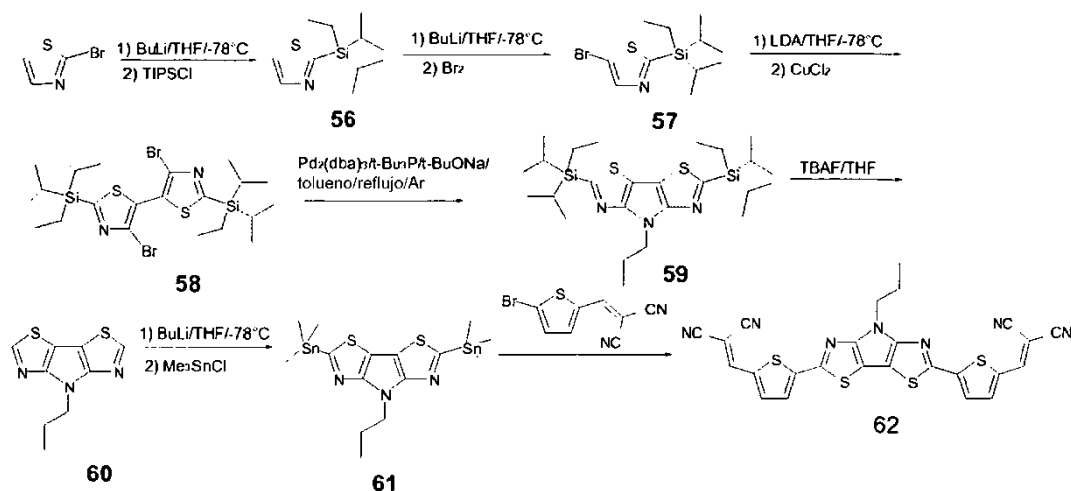
25 4-Butilideno-2-6-bis(trimetilestaño)-4H-ciclopenta[2,1-*b*;3,4-*b'*]ditiófeno (54)

El compuesto 54 se sintetizó según el procedimiento general citado anteriormente en un rendimiento de un 69%.

30 3-(5-(4-Butilideno-6-[5-(2,2-dicianovinil)tiófen-2-il]-4H-ciclopenta[2,1-*b*; 3,4-*b'*]ditiófen-2-il)tiófen-2-il)-2-cianoacrilonitrilo (55)

El compuesto 55 se preparó según el protocolo general citado anteriormente para los acoplamientos de Stille. UV-Vis: λ_{máx} (diclorometano) 525 nm.

35 **Forma de realización ejemplificativa 14:**



2-Triisopropilsilaniltiazola (56)

5 El compuesto **56** se preparó según un procedimiento de la literatura (E. L. Stangeland, T. Sammakia, J. Org. Chem., 2004, 69, 2381-2385).

5-Bromo- 2-triisopropilsilaniltiazola (57)

10 El compuesto **57** se preparó según un procedimiento de la literatura (E. L. Stangeland, T. Sammakia, J. Org. Chem., 2004, 69, 2381-2385).

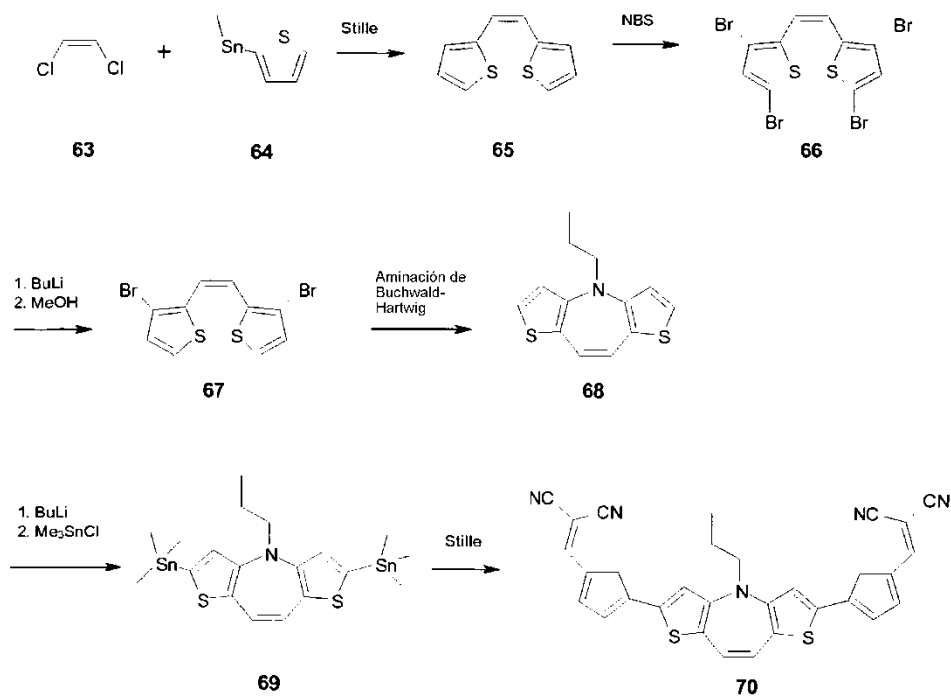
4,4'-Dibromo-2,2'-bis(triisopropilsilanil)-[5,5']bitiazolil (58), 7-propil-2,5- bis(triisopropilsilanil)-7H-3,4-ditia-1,6,7-triazaciclopenta[a]pentaleno (59) y 7-propil-7H-3,4-ditia-1,6,7-triazaciclopenta[a]pentaleno (60)

15 Los compuestos **58**, **59** y **60** se sintetizaron igualmente según un protocolo de literatura (Y. A. Getmanenko, P. Tongwa, T. V. Timofeeva, S. R. Marder, Org. Lett., 2010, 12 (9), 2136-2139).

7-Propil-2,5- bis(trimetilestaño)-7H-3,4-ditia-1,6,7-triazaciclopenta[a]pentaleno (61) y 2-ciano-3-(5-{5-(2,2'-dicianovinil)tiofen-2-il}-7-propil-7H-3,4-ditia-1,6,7-triazaciclopenta[a]pentalen-2-il)tiofen-2-il)acrilonitrilo (62)

20 Los compuestos **61** (rendimiento 87%) y **62** (20,0 mg; rendimiento 8%) se prepararon según nuestro protocolo general citado anteriormente para los acoplamientos de Stille. Compuesto **62**: MALDI (m/z): 539,1; UV (película, 30 nm): 601 nm, Amáx = 0,49.

25 **Forma de realización ejemplificativa 15:**



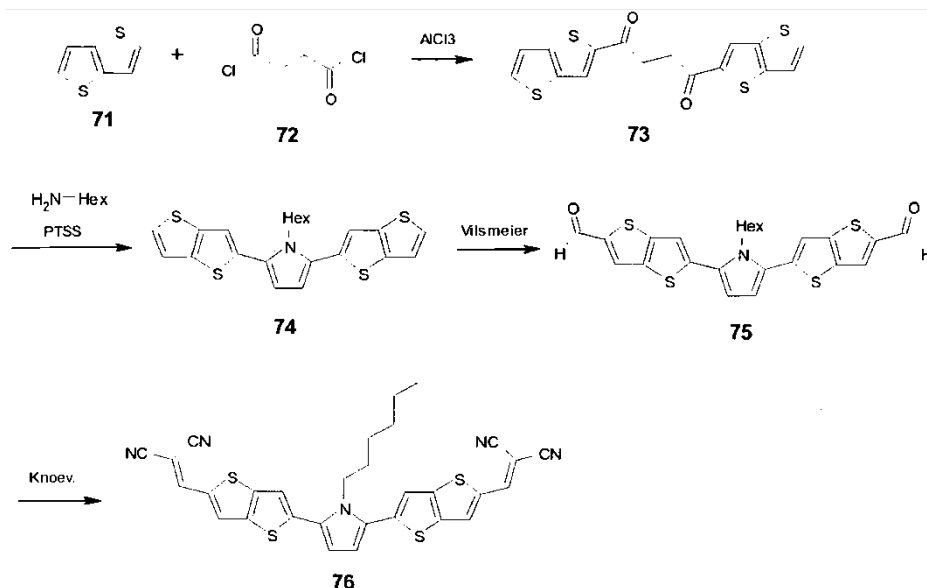
8-Propil-8H-ditieno[3,2-b;2',3'-f]azepina (68)

30 Los compuestos **65**, **66**, **67** y **68** se sintetizaron según un protocolo de literatura (C. Song, D. B. Walker, T. M. Swager, *Macromolecules* **2010**, 43, 12, 5233-5237).

Compuesto de dicianovinilo (70)

35 Los compuestos **69** y **70** se prepararon según el Proc1 para los acoplamientos de Stille.

Forma de realización ejemplificativa 16:

5 1-Hexil-2,5-bis(tieno[3,2-b]tiofen-5-il)pirrol (74)

Los compuestos **73** y **74** se sintetizaron según un protocolo de literatura (L. I. Belen'kii, V. Z. Shirinyan, G. P. Gromova, A. V. Kolotaev, Y. A. Strelenko, S. N. Tandura, A. N. Shumskii, M. M. Krayushkin, *Chem. Heterocycl. Comp.* **2003**, *39*, 1570).

10

5-[5-(5-Formiltieno[3,2-b]tiofen-2-il)-1-hexilpirrol-2-il]tieno[3,2-b]tiofen-2-carbaldehído (75)

A una solución de 1-hexil-2,5-bis(tieno[3,2-b]tiofen-5-il)pirrol (**74**) en diclorometano, se adicionó una solución de fosforoxloruro y DMF en DCM. La mezcla de reacción se calentó con reflujo durante 16 h y, a continuación, se adicionó una solución de bicarbonato sódico sat., y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. Después de separar las fases, la fase orgánica se secó sobre sulfato sódico. Después de eliminar el disolvente por destilación, el residuo se recristalizó en tolueno para dar el producto.

15

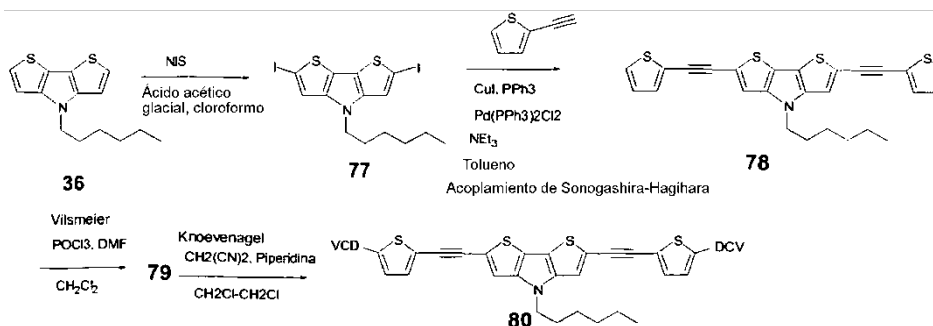
20

2-[[2-[5-[5-(2,2-Dicianovinil)tieno[3,2-b]tiofen-2-il]-1-hexilpirrol-2-il]tieno[3,2-b]tiofen-5-il]metilen]propanodinitrilo (76)

Una solución de dialdehído **75**, malodinitrilo y piperidina en 1,2-dicloroetano se calentó con reflujo durante 48 h. después de eliminar el disolvente por destilación, el residuo se suspendió en agua, y la suspensión resultante se calentó con reflujo durante 2 h. El producto crudo se filtró, se lavó con agua y metanol y se secó al vacío. El residuo se recristalizó en clorobenceno para dar el producto.

25

Forma de realización ejemplificativa 17:

30 4-Hexil-2,6-diiodo-4H-ditieno[3,2-b;2',3'-d]pirrol (77)

A una solución de 4-hexil-4H-ditieno[3,2-b;2',3'-d]pirrol (**36**) (0,500 g, 1,90 mmol) en una mezcla constituida por clorofoma (12 ml) y ácido acético glacial (12 ml), se adicionó N-yodosuccinamida (1,068 g, 4,75 mmol) en cinco porciones de 214 mg cada una a -0 °C (refrigeración con hielo) bajo argón y exclusión de luz. El periodo de tiempo entre las adiciones era de 7 minutos. La mezcla se continuó a agitar a 0-4 °C durante la noche bajo argón y

35

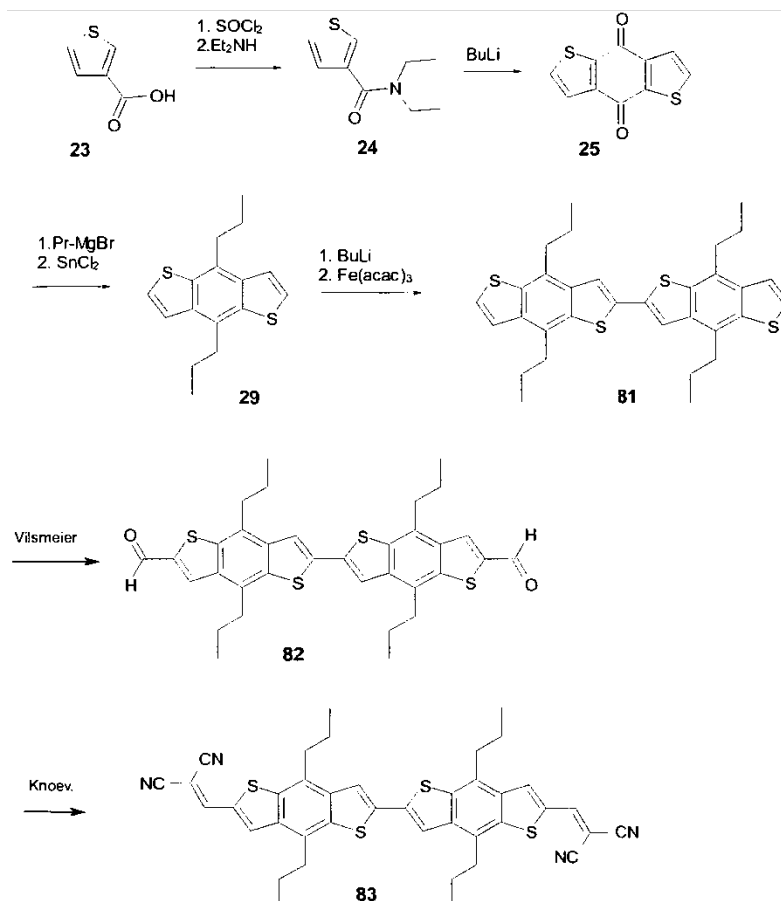
exclusión de luz y, a continuación, la mezcla se calentó a TA. Después de continuar a agitar la mezcla durante 2 horas, la mezcla se trasladó a un embudo de separación y se adicionaron más agua (50 ml) y cloroforma (100 ml). Después de sacudir la mezcla, las fases se separaron, y la fase acuosa se extrajo tres veces más con 50 ml de cloroforma cada vez. Las fases orgánicas combinadas se lavaron sucesivamente con soluciones acuosas saturadas de NaHCO_3 y $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (cada una 30 ml) así como con agua (2 x 30 ml). Después de secarlas sobre Na_2SO_4 , se eliminó el disolvente por destilación en un evaporador rotativo. El residuo se purificó por cromatografía en columna flash (gel de sílice, n-hexano como eluyente, $R_f = 0,37$). Después de eliminar el disolvente por destilación en un evaporador rotativo, se obtuvieron 0,718 g (rendimiento 74%) de cristales amarillos de 2. $^1\text{H-RMN}$ ($\text{CDCl}_2\text{-CDCl}_2$): $\delta = 7,21$ (s, 2H, tieno-H), 4,07 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-N}$), 1,80 (t, 2H, CH_2), 1,29 (m, 6H, 3x CH_2), 0,88 (t, 3H, CH_3).

4-Hexil-2,6-bis-tiofen-2-iletinil-4H-ditieno[3,2-b;2',3'-d]pirrol (78): El compuesto se sintetizó en un procedimiento modificado según el procedimiento general descrito anteriormente para los acoplamientos de Sonogashira-Hagihara.

En un recipiente cuidadosamente secado, presurizado y con tapa roscada, se introdujeron sucesivamente tolueno absoluto (25 ml) y trietilamina abs. (3,359 g, 4,6 ml, 33,2 mmol). Por la mezcla se pasó argón durante 30 minutos (para desgasearla). En una contracorriente ligera de argón, se adicionaron sucesivamente 2-etiniltiofeno (1,000 g, 9,25 mmol), el compuesto **77** (0,4764 g, 0,92 mmol), Pd (PPh_3) $_2$ Cl_2 (0,0324 g, 0,046 mmol), CuI (0,0176 g, 0,09 mmol) y PPh_3 (0,0242 g, 0,09 mmol). Después de digerir la mezcla 3 veces (desgaseado y anegación con argón) y pasar más argón por la mezcla durante 10 minutos, el recipiente se cerró con la tapa roscada, y la mezcla fue agitada a 50 °C durante 48 horas. Después de enfriarla, la mezcla se trasladó a un embudo de separación y, después de adicionar 20 ml más de tolueno, la mezcla se lavó sucesivamente con agua (15 ml), una solución acuosa sat. de NH_4Cl , una solución acuosa sat. de NaHCO_3 , una solución acuosa sat. de NaCl y agua (30 ml cada una). Después de secar la mezcla sobre Na_2SO_4 , se eliminó el disolvente por destilación en un evaporador rotativo y se aislaron 1,5743 g de un sólido rojo. MALDI-MS (m/z): 475,3 (M+). El producto de destino estaba presente en el producto crudo en aprox. un 30%.

Las síntesis para dar el bisaldehído **79** a través de la reacción de Vilsmeier y, a continuación, el 2-ciano-3-(5-{6-[5-(2,2-dicianovinil)tiofen-2-iletinil]-4-hexil-4H-ditieno[3,2-b;2',3'-d]pirrol-2-iletinil}tiofen-2-il) acrilonitrilo **80** a través de la condensación de Knoevenagel se desarrollan de momento según el protocolo descrito anteriormente.

Forma de realización ejemplificativa 18:



Bisbenzoditiofeno 81

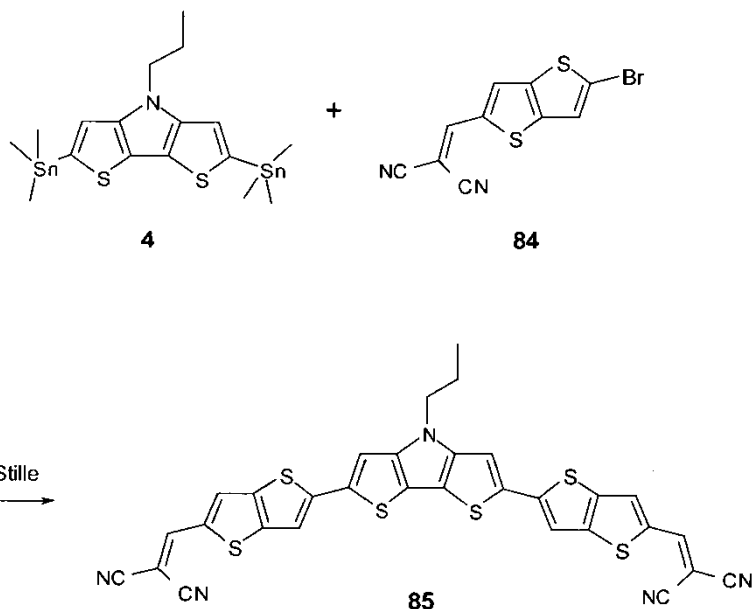
El compuesto **81** se sintetizó según un protocolo de literatura (J. G. Laquindanum, H. E. Katz, A. J. Lovinger, A. Dodabalapur, *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 1, 36-39).

Compuesto de dialdehído 82

A una solución de bisbenzotiofeno **81** en diclorometano, se adicionó una solución de fosforoxi-cloruro y DMF en DCM. La mezcla de reacción se calentó con reflujo durante 16 h y, a continuación, se adicionó una solución saturada de bicarbonato sódico, y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. Después de separar las fases, la fase orgánica se secó sobre sulfato sódico. Después de eliminar el disolvente por destilación, el residuo se recristalizó en tolueno para dar el producto.

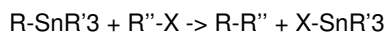
Compuesto de dicianovinilo 83

Una solución de dialdehído **82**, malodinitrilo y piperidina en 1,2-dicloroetano se calentó con reflujo durante 48 h. Después de eliminar el disolvente por destilación, el residuo se suspendió en agua, y la suspensión resultante se calentó con reflujo durante 2 h. El producto crudo se filtró, se lavó con agua y metanol y se secó al vacío. El residuo se recristalizó en clorobenceno para dar el producto.

Forma de realización ejemplificativa 19:Compuesto de dicianovinilo 85

El compuesto **85** se preparó según el Proc1 para los acoplamientos de Stille.

Los procedimientos de síntesis descritos anteriormente pueden utilizarse también para la síntesis de otros compuestos según la invención. Por ejemplo, el acoplamiento de Stille y la reacción de Knoevenagel pueden utilizarse juntos con otros bloques D o E para la síntesis de otros oligómeros según la invención. Así, otros compuestos de organoestaño R-SnR'₃ y haluros orgánicos R''-X (X = haluro) pueden acoplarse entre sí a través del acoplamiento de Stille según la siguiente fórmula general:



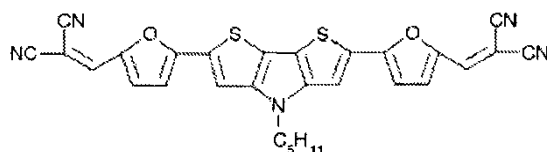
en la que R y R'' son radicales orgánicos para unir los grupos D, E y bd, que pueden acoplarse entre sí mediante el acoplamiento de Stille. Tal como ya se ha descrito anteriormente, los grupos aceptores pueden introducirse a través de reacciones conocidas por los expertos en la materia, tales como Gattermann, Gattermann-Koch, Houben-Hoesch, Vilsmeier/Vilsmeier-Haack o la acilación según Friedel-Crafts.

En otra forma de realización ejemplificativa, un compuesto de la fórmula general IIIa está contenido en un componente optoelectrónico según la invención como parte de un sistema de capas orgánico sensible a la luz. En la figura 4, se ha representado esquemáticamente un componente de este tipo según la invención. El mismo presenta el siguiente orden de capas:

- 1.) Substrato de vidrio **1**,
- 2.) Contacto base ITO **2**,
- 3.) Capa transportadora de electrones (ETL) **3**,
- 4.) Sistema de capas orgánico sensible a la luz (10 - 200 nm) **4**,
- 5.) Capa transportadora de huecos (HTL) **5**,
- 6.) Contacto superior (por ejemplo oro) **6**.

Forma de realización ejemplificativa 20 (componente que contiene el compuesto según la invención DCV-Fu-TPyT-Fu-Pr (3)):

En otra forma de realización ejemplificativa, se preparó un componente MIP constituido por una muestra sobre vidrio con un contacto superior transparente ITO, una capa de buckminsterfullereno C₆₀, una capa mixta del compuesto DCV-Fu-TPyT-Fu-Pr (3) de la fórmula:

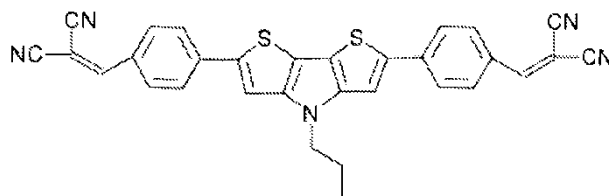


con C₆₀ 2:1, una capa transportadora de huecos p-dopada y una capa de oro.

Las figuras 5A y 5B muestran una representación esquemática de un espectro de absorción del compuesto así como la curva de corriente/tensión de dicha célula Mip con una capa mixta del compuesto DCV-Fu-TPyT-Fu-Pr(3) con C₆₀. Los números característicos más importantes, tales como el factor de llenado FF, la tensión en vacío Uoc y la corriente de cortocircuito jsc muestran una célula solar orgánica de buen funcionamiento.

Forma de realización ejemplificativa 21 (componente que contiene el compuesto según la invención DCV-Ph-TPyT-Ph-Pr(3)):

En otra forma de realización ejemplificativa, se preparó un componente MIP constituido por una muestra sobre vidrio con un contacto superior transparente ITO, una capa de buckminsterfullereno C₆₀, una capa mixta del compuesto DCV-Ph-TPyT-Ph-Pr(3) de la siguiente fórmula con C₆₀ 1:1,

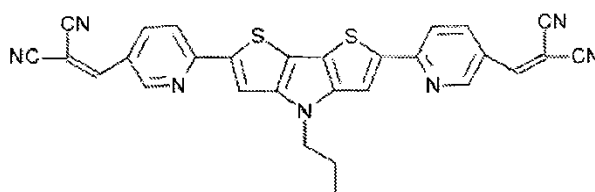


una capa transportadora de huecos p-dopada y una capa de oro.

Las figuras 6A y 6B muestran una representación esquemática de un espectro de absorción del compuesto así como la curva de corriente/tensión de dicha célula MIP con una capa mixta del compuesto DCV-Ph-TPyT-Ph-Pr (3) con C₆₀. Los números característicos más importantes, tales como el factor de llenado FF, la tensión en vacío Uoc y la corriente de cortocircuito jsc muestran una célula solar orgánica de buen funcionamiento.

Forma de realización ejemplificativa 22 (componente que contiene el compuesto según la invención DCV-Pyr-TPyT-Pyr-Pr (3)):

En otra forma de realización ejemplificativa, se preparó un componente MIP constituido por una muestra sobre vidrio con un contacto superior transparente ITO, una capa de buckminsterfullereno C₆₀, una capa mixta del compuesto DCV-Pyr-TPyT-Pyr-Pr (3) de la siguiente fórmula con C₆₀ 2:1,

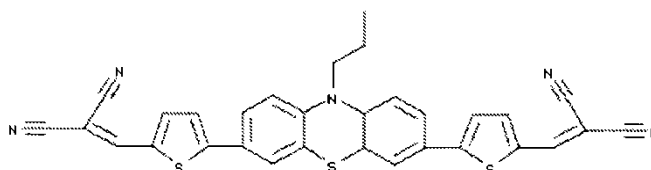


una capa transportadora de huecos p-dopada y una capa de oro.

Las figuras 7A y 7B muestran una representación esquemática de un espectro de absorción del compuesto así como la curva de corriente/tensión de dicha célula MIP con una capa mixta del compuesto DCV-Pyr-TPyT-Pyr-Pr (3) con C₆₀. Los números característicos más importantes, tales como el factor de llenado FF, la tensión en vacío U_{oc} y la corriente de cortocircuito j_{sc} muestran una célula solar orgánica de buen funcionamiento.

Forma de realización ejemplificativa 23 (componente que contiene el compuesto según la invención DCV-T-PhTaPh-T-Pr (3)):

En otra forma de realización ejemplificativa, se preparó un componente MIP constituido por una muestra sobre vidrio con un contacto superior transparente ITO, una capa de buckminsterfullereno C₆₀, una capa mixta del compuesto DCV-T-PhTaPh-T-Pr (3),

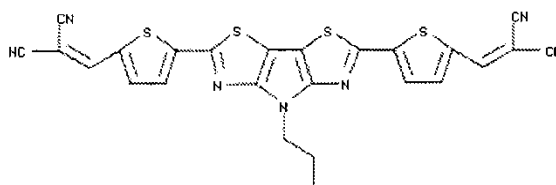


una capa transportadora de huecos p-dopada y una capa de oro.

Las figuras 8A y 8B muestran una representación esquemática de un espectro de absorción del compuesto así como la curva de corriente/tensión de dicha célula MIP con una capa mixta del compuesto DCV-T-PhTaPh-T-Pr (3). Los números característicos más importantes, tales como el factor de llenado FF, la tensión en vacío U_{oc} y la corriente de cortocircuito j_{sc} muestran una célula solar orgánica de buen funcionamiento.

Forma de realización ejemplificativa 24 (componente que contiene el compuesto según la invención DCV-TzPyTz-Pr2 (3,3)):

En otra forma de realización ejemplificativa, se preparó un componente MIP constituido por una muestra sobre vidrio con un contacto superior transparente ITO, una capa de buckminsterfullereno C₆₀, una capa mixta del compuesto DCV-TzPyTz-Pr2 (3,3)



una capa transportadora de huecos p-dopada y una capa de oro.

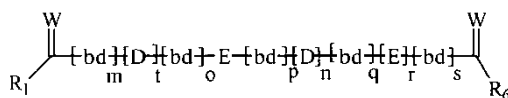
Las figuras 9A y 9B muestran una representación esquemática de un espectro de absorción del compuesto así como la curva de corriente/tensión de dicha célula MIP con una capa mixta del compuesto DCV-TzPyTz-Pr2 (3,3) con C₆₀. Los números característicos más importantes, tales como el factor de llenado FF, la tensión en vacío U_{oc} y la corriente de cortocircuito j_{sc} muestran una célula solar orgánica de buen funcionamiento.

Lista de los números de referencia

- 1 Substrato
- 2 Electrodo
- 3 Sistema de capa transportadora (ETL o HTL)
- 4 Sistema de capas orgánico sensible a la luz
- 5 Sistema de capa transportadora (ETL o HTL)
- 6 Contraelectrodo

REIVINDICACIONES

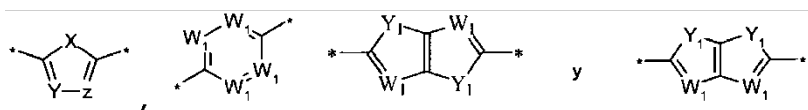
1. Compuestos de la fórmula general IIIa:



- siendo cada W seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de entre C(CN)₂, CHCN, C(CN)COOR', siendo cada R' seleccionado de entre C1-C10-alquilo, C3-C10-arilo o C2-C8-heteroarilo, de forma particularmente preferida seleccionado de entre C(CN)₂, CHCN,

- R₁ y R₆ se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de entre H, C1-C30-alquilo, C1-30-perfluoroalquilo, C3-C10-arilo, C2-C8-heteroarilo, CN,

- siendo los grupos D seleccionados de entre:



- siendo Y₁ seleccionado de entre: O, S, Se, P(R), P(O)R, Si(RR'), C(RR') y N(R) y

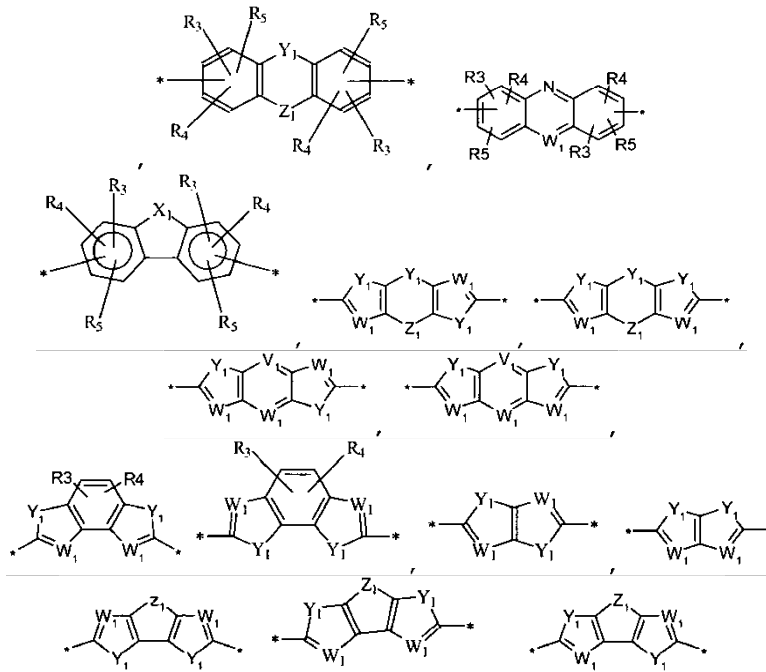
- W₁ se ha seleccionado de entre: N y C-R, siendo R y R' seleccionados, cada uno independientemente de los otros, de entre C1- a C30-alquilo, C3-C6-arilo o C3-C8-heteroarilo sustituido o no sustituido y

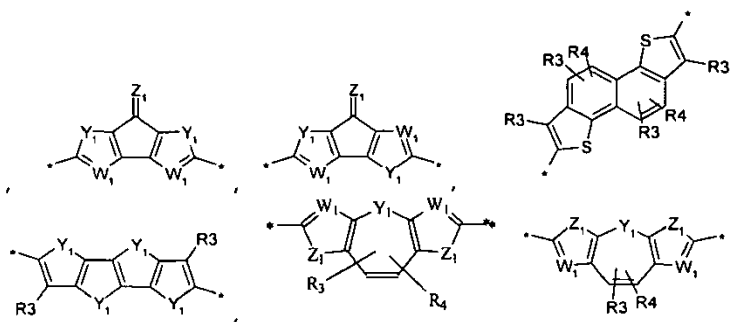
- cada X se ha seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de entre O, NR', S, Se, siendo R' seleccionado de entre C1-C30-alquilo, C1-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo,

- cada Y se ha seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de entre N o CR₉, donde R₉ es H, halógeno, C1-C30-alquilo, C1-C30-alquenoilo, C1-C30-alquiniilo, cada uno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, OR', SR', SiR'₃, NR'₂, siendo R' seleccionado de entre C1-C10-alquilo, C3-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo,

- cada Z se ha seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de entre N o CR₁₀, donde R₁₀ es H, halógeno, C1-C30-alquilo, C1-C30-alquenoilo, C1-C30-alquiniilo, cada uno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, OR', SR', SiR'₃, NR'₂, siendo R' seleccionado de entre C1-C10-alquilo, C3-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo, pudiendo R₉ y R₁₀ formar un anillo, preferentemente un anillo de 5 o 6 miembros,

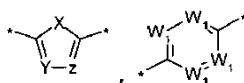
- siendo los grupos E seleccionados de entre:





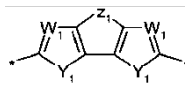
- 5
- siendo V_1 y W_1 seleccionados, cada uno independientemente de los otros, de entre: N y C-R, donde R es H, halógeno, C1-C30-alquilo, C1-C30-alquenoilo, C1-C30-alquiniilo, cada uno lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, C3-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo, sustituido o no sustituido, OR' , SR' , SiR'_3 , NR'_2 siendo R' seleccionado de C1-C10-alquilo, C1-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo,
- 10
- siendo Y_1 y Z_1 seleccionados de entre: O, S, Se, P(R), P(O)R, Si(RR'), C(RR') y N(R), siendo R y R' seleccionados, cada uno independientemente de los otros, de entre H, C1-C30-alquilo, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, heteroarilo sustituido o no sustituido, acilo (COR'), $COOR'$ u OR' , siendo R' seleccionados de entre C1-30-alquilo, C3-C10-arilo o C1-C8-heteroarilo, y
- 15
- siendo X_1 seleccionado de entre: O, S, Se, y R y R' se han seleccionado, cada uno independientemente de los otros, de H, C1-C20-alquilo, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, C3-C6-arilo o C3-C8-heteroarilo, OR' , SR' , SiR'_3 , NR'_2 , siendo R' seleccionado de entre C1-C10-alquilo, C3-C6-arilo o C3-C8-heteroarilo,
- 20
- y donde R3, R4 y R5, cada uno independientemente de los otros, pueden ser H, C1-C20-alquilo, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, C3-C6-arilo o C3-C8-heteroarilo, OR' , SR' , SiR'_3 , NR'_2 , siendo R' seleccionado de entre C1-C10-alquilo, C3-C6-arilo o C3-C8-heteroarilo,
- cada bd significa, cada uno independientemente de los otros, $*-C=C-*$ o $*-C \equiv C-*$,
- 25
- n, m, o, p, q y r, s y t, cada uno independientemente de los otros, pueden ser 0 o 1, a condición de que por lo menos un parámetro sea 1 y
- presentando una unidad de donadores constituida por los grupos bd, E y D por lo menos 10 electrones conjugados e
- 30
- indicando los enlaces marcados con un asterisco * enlaces con otros grupos en los compuestos.

2. Compuesto según la reivindicación 1, en el que $r = s = 0$ y D se ha seleccionado de entre



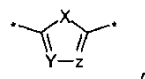
35

3. Compuestos según la reivindicación 1, en los que el grupo E es



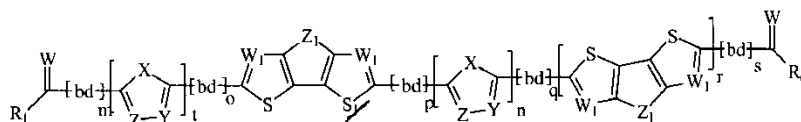
40

donde Y_1 es S y los grupos D son

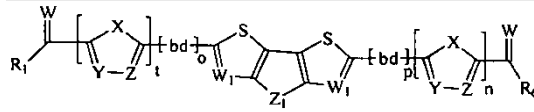


con la fórmula general:

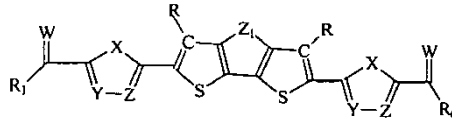
45



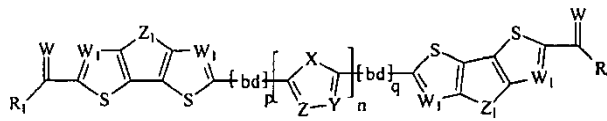
4. Compuesto según la reivindicación anterior, en el que m, r, s y q son 0, con la fórmula general:



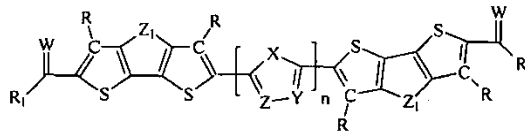
5 donde preferentemente o y p son 0 y t y n son 1 y W1 es C-R con la fórmula general:



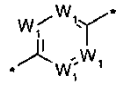
5. Compuestos según la reivindicación 3, en los que t, m, o y s son 0 y r es 1 con la fórmula general:



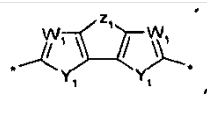
donde preferentemente p y q son 0 y W1 es C-R con la fórmula general:



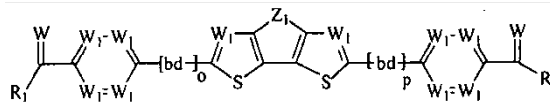
6. Compuestos según la reivindicación 1, en los que D es



y E es

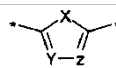


donde preferentemente m, r, s y q son 0 y t y n son cada uno 1 con la fórmula general:

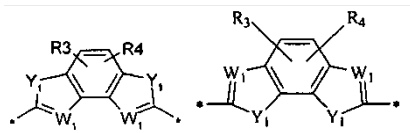


7. Compuestos según la reivindicación 6, en los que o y p son 0 y W1 es C-R.

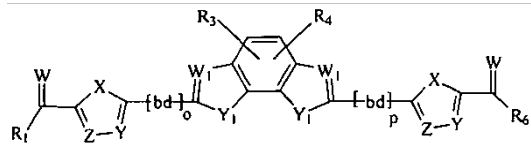
8. Compuestos según la reivindicación 1, en los que D es



y E se ha seleccionado de entre:

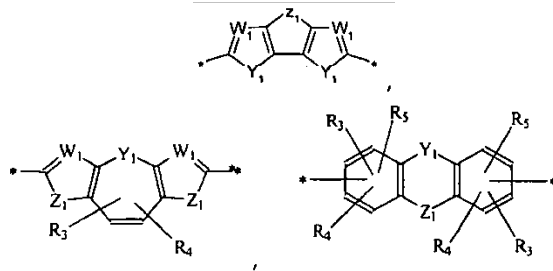


9. Compuestos según la reivindicación anterior 8, en los que m, q, r y s son 0 y t y n son cada uno 1 con la fórmula general:

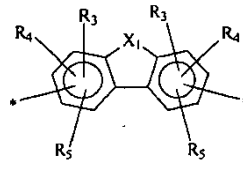


- 5
10. Compuestos según la reivindicación anterior, en los que X es S, e Y1 es S, así como W1 es C-R.
11. Compuestos según la reivindicación 1, en los que m, t, n, o, q y s son 0 y r es 1, en los que E se ha seleccionado de entre:

10



y



15

12. Compuestos según la reivindicación anterior, en los que adicionalmente p es 0.

13. Compuestos según una de las reivindicaciones anteriores, en los que W se ha seleccionado de entre: C(CN)₂, CHCN y R1 y R6 se han seleccionado de: H y CN.

20

14. Componente optoelectrónico, que contiene un electrodo (2) y un contraelectrodo (6) y por lo menos una capa orgánica sensible a la luz (4) entre el electrodo (2) y el contraelectrodo (6), caracterizado porque la capa orgánica sensible a la luz (4) contiene por lo menos un compuesto según una de las reivindicaciones anteriores.

25

15. Utilización de un compuesto según una de las reivindicaciones anteriores 1 a 13 en un componente optoelectrónico.

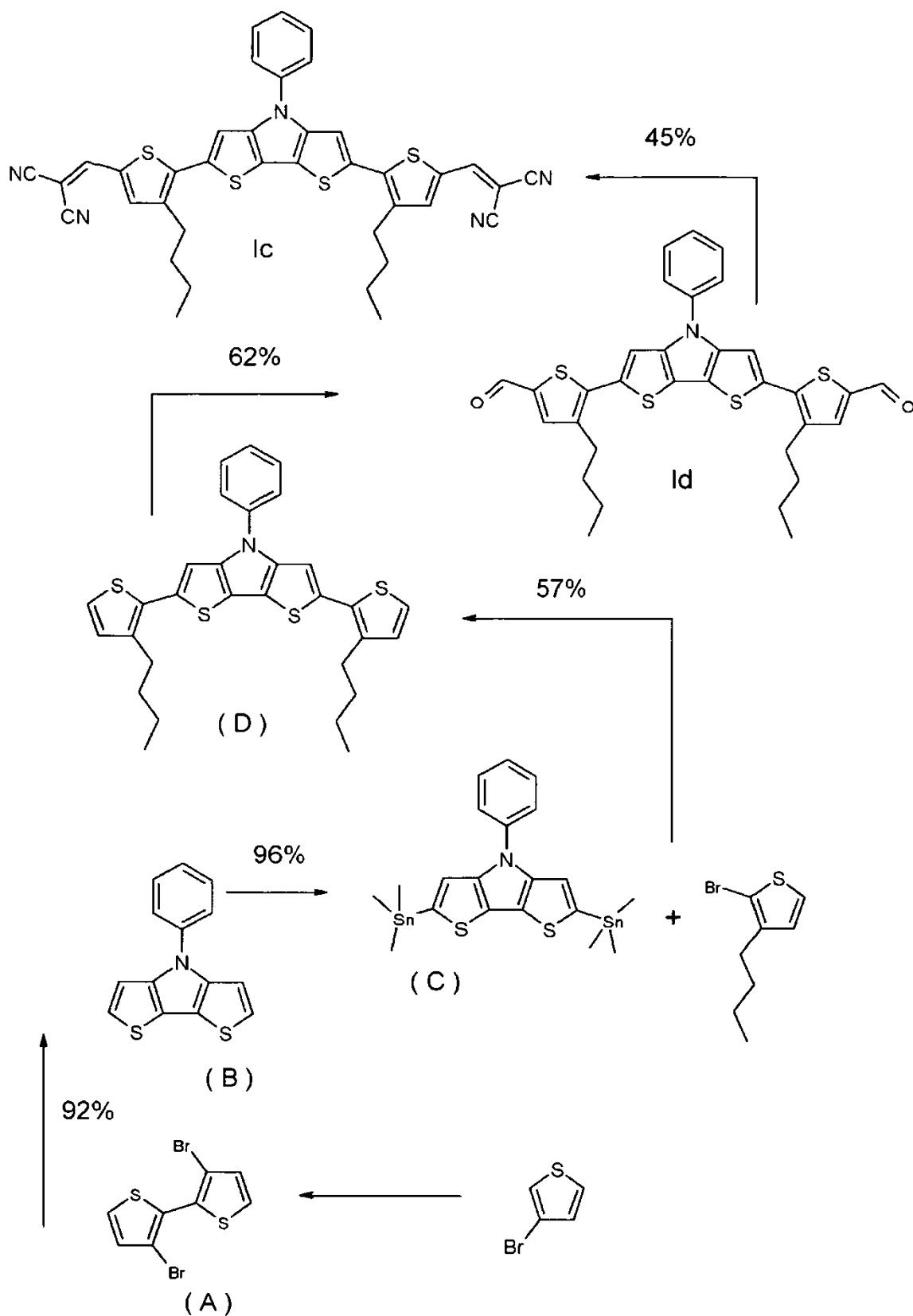


Fig.1

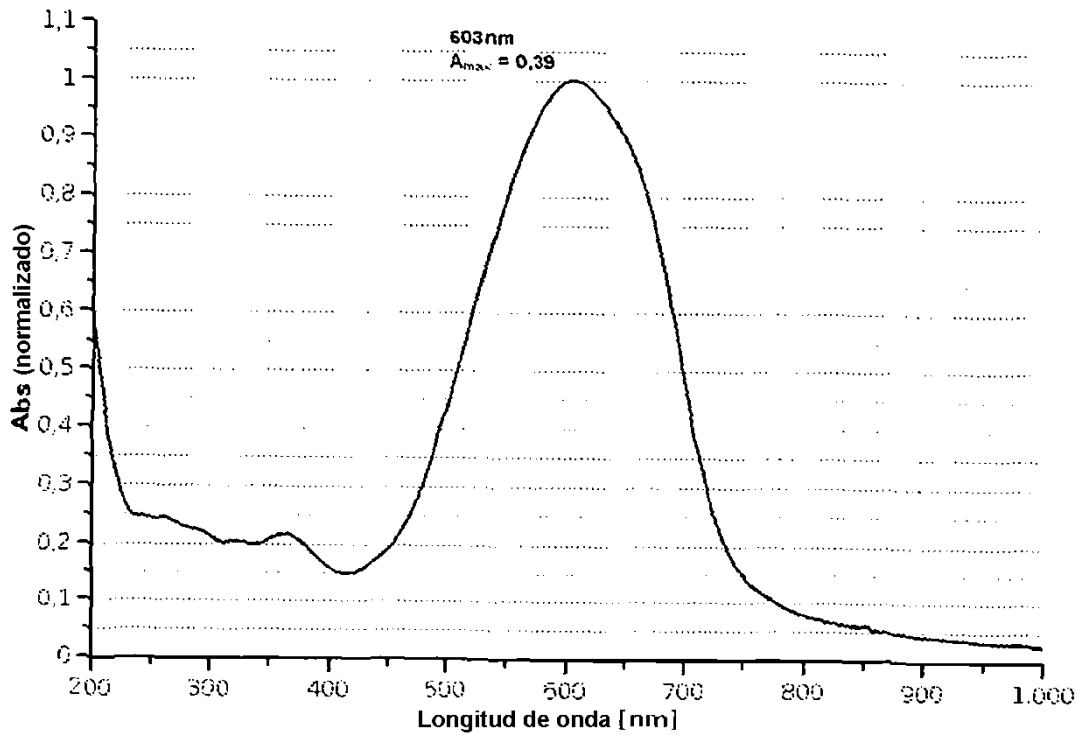


Fig.2

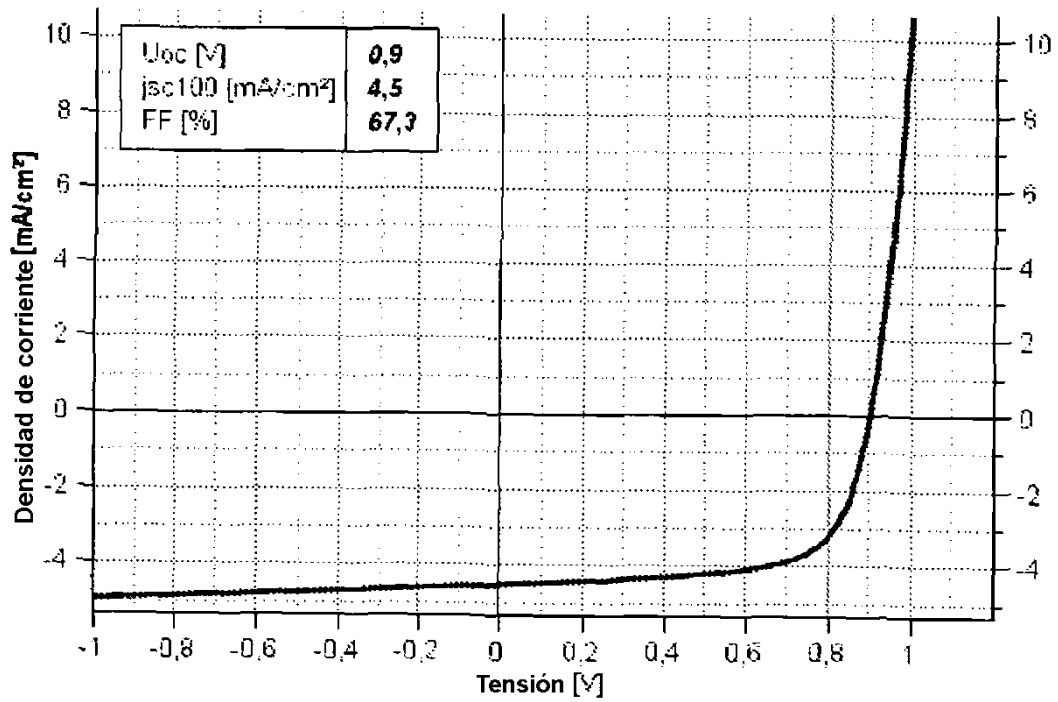


Fig.3

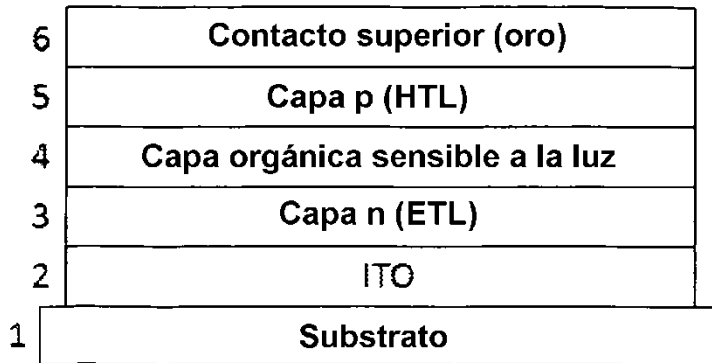


Fig.4

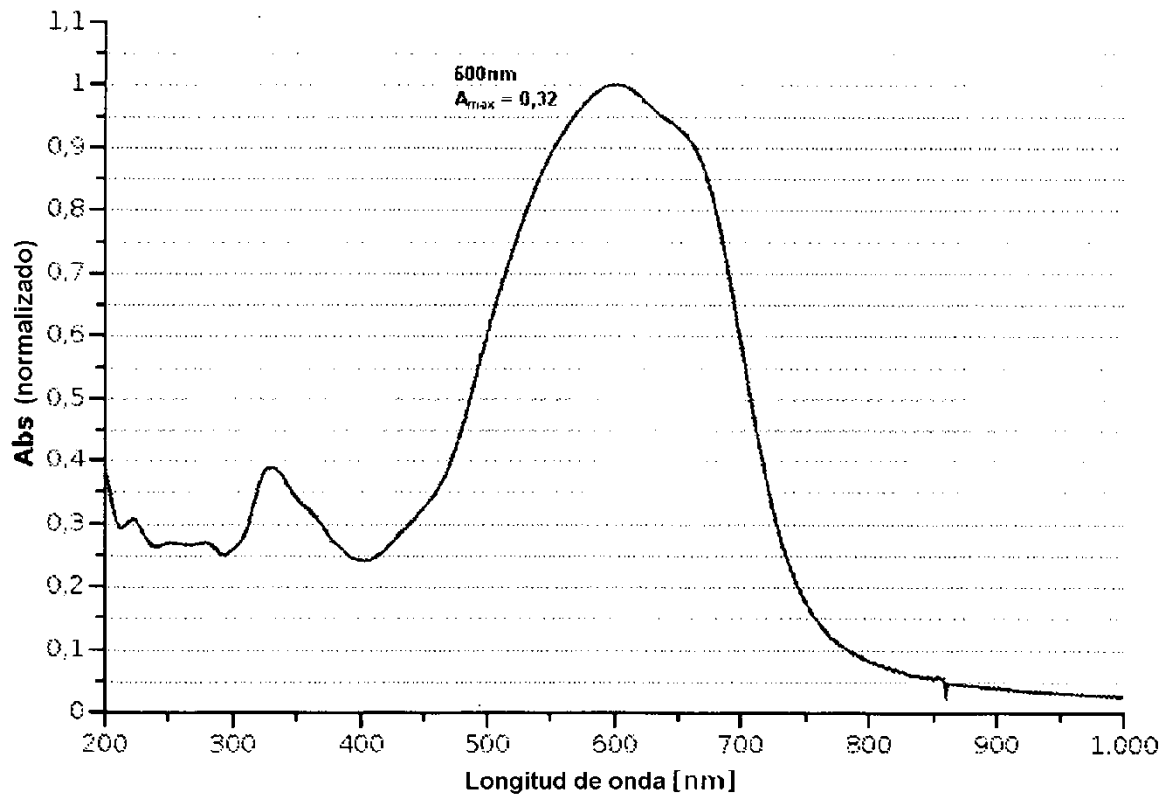


Fig. 5A

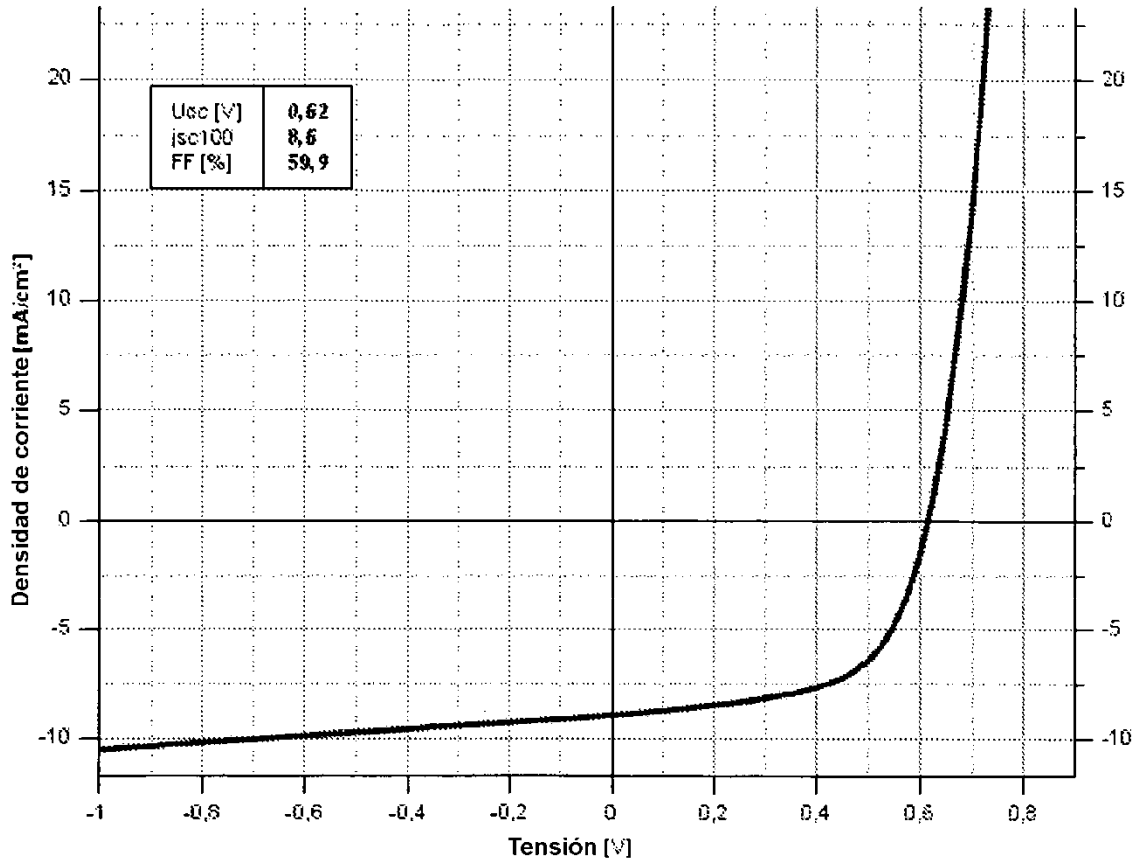


Fig. 5B

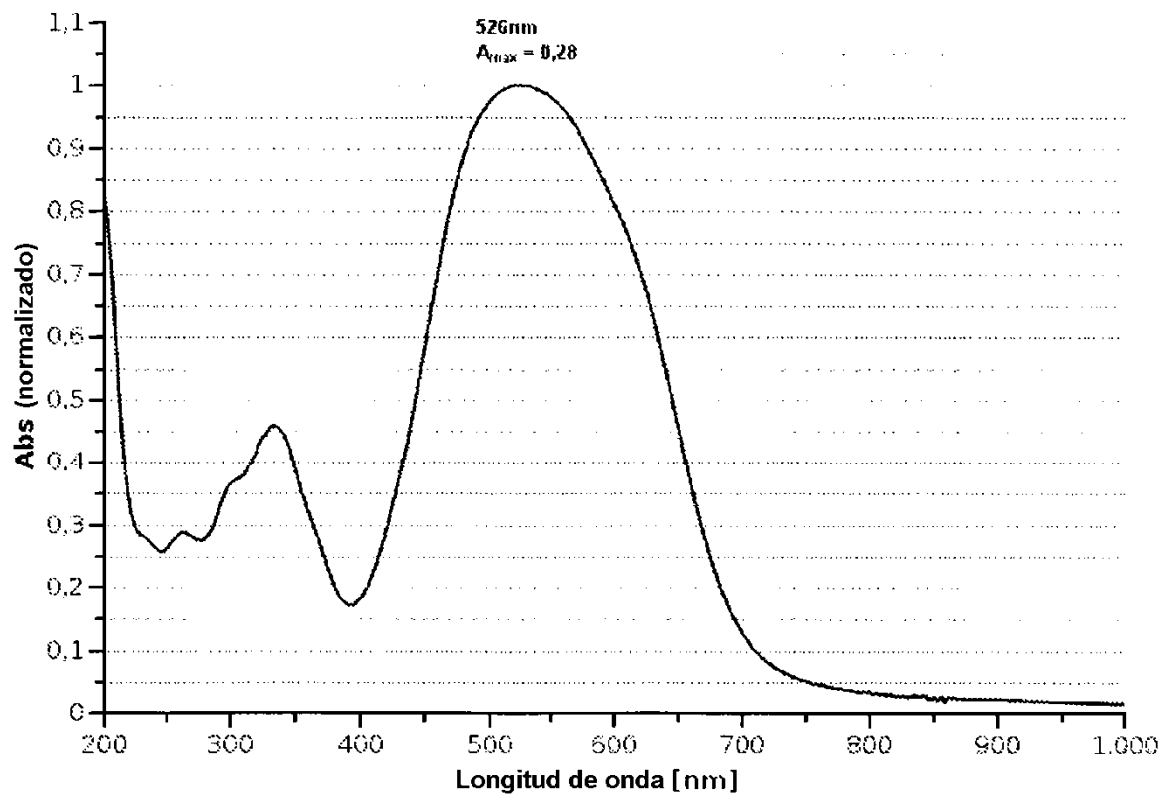


Fig. 6A

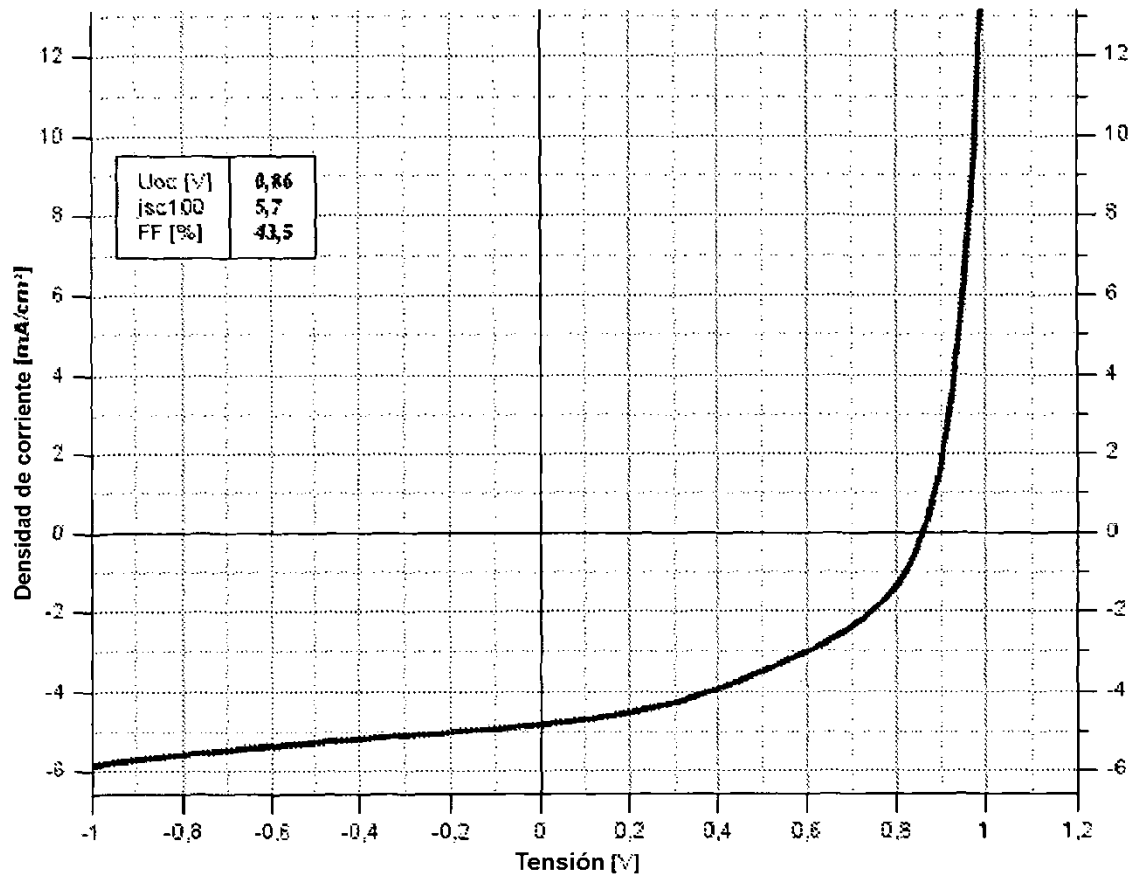


Fig. 6B

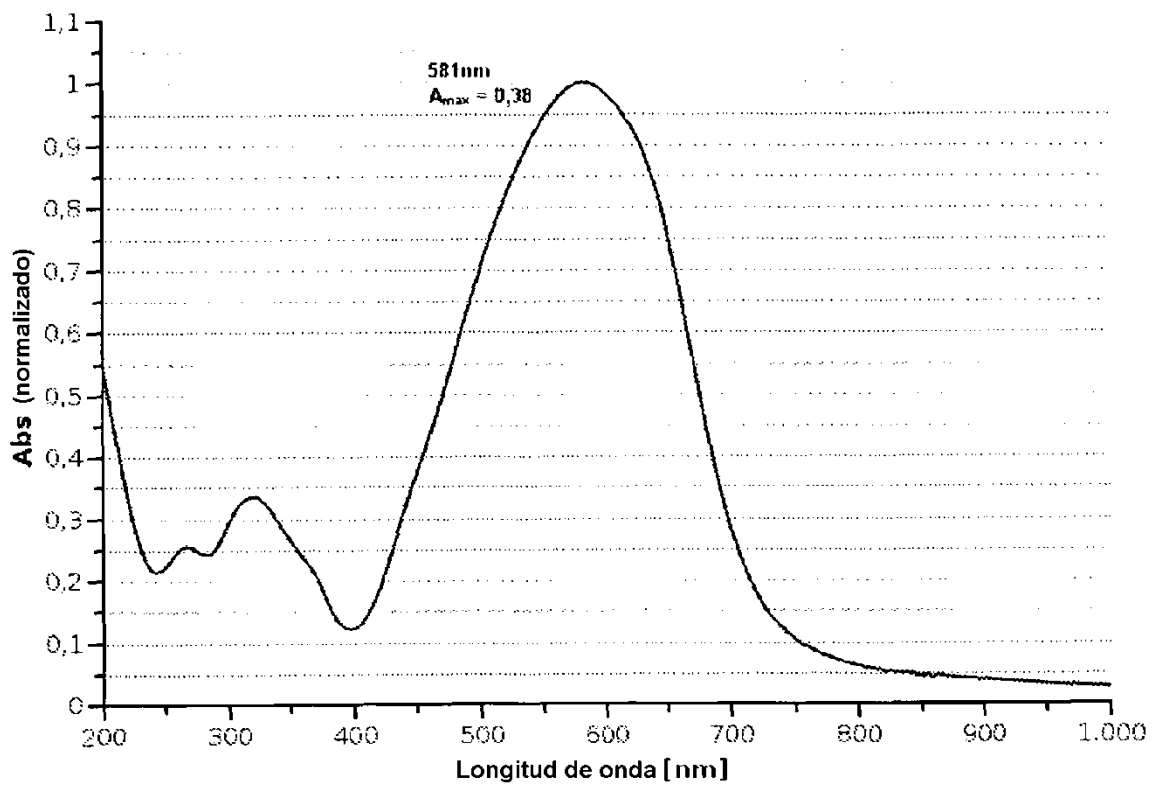


Fig. 7A

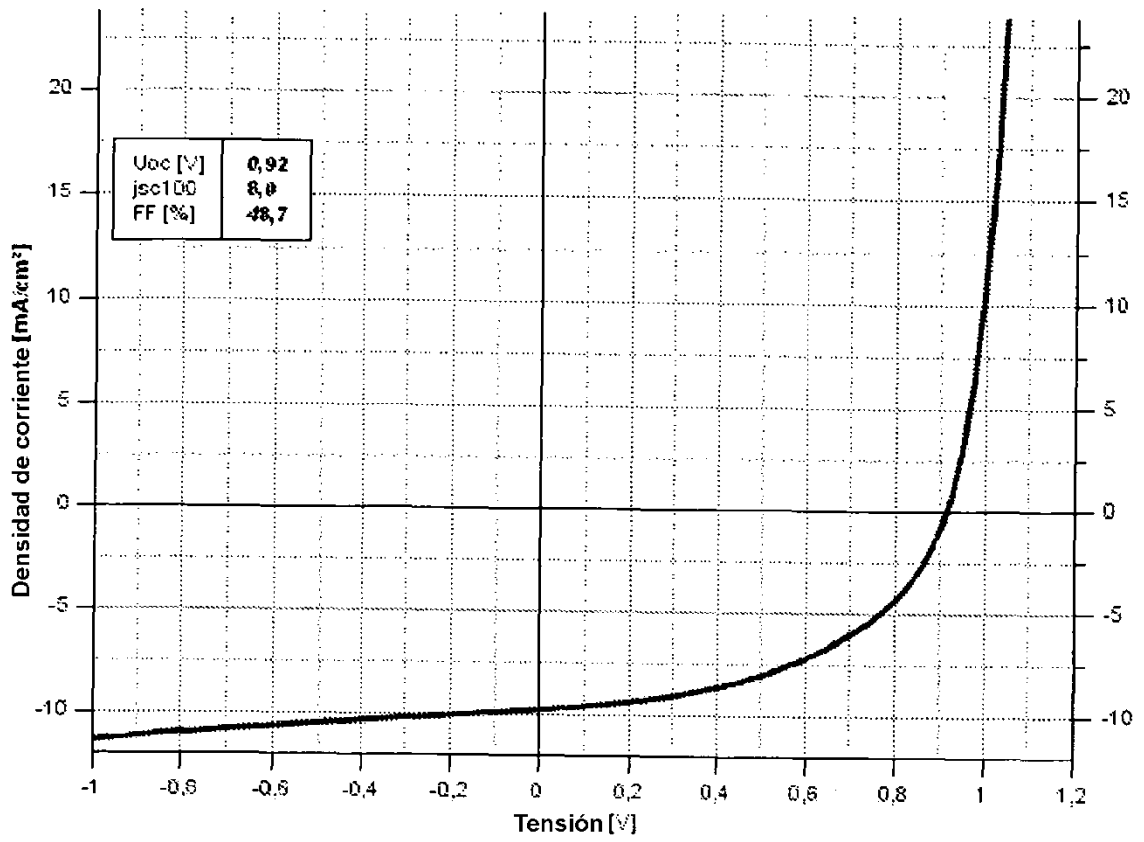


Fig.7B

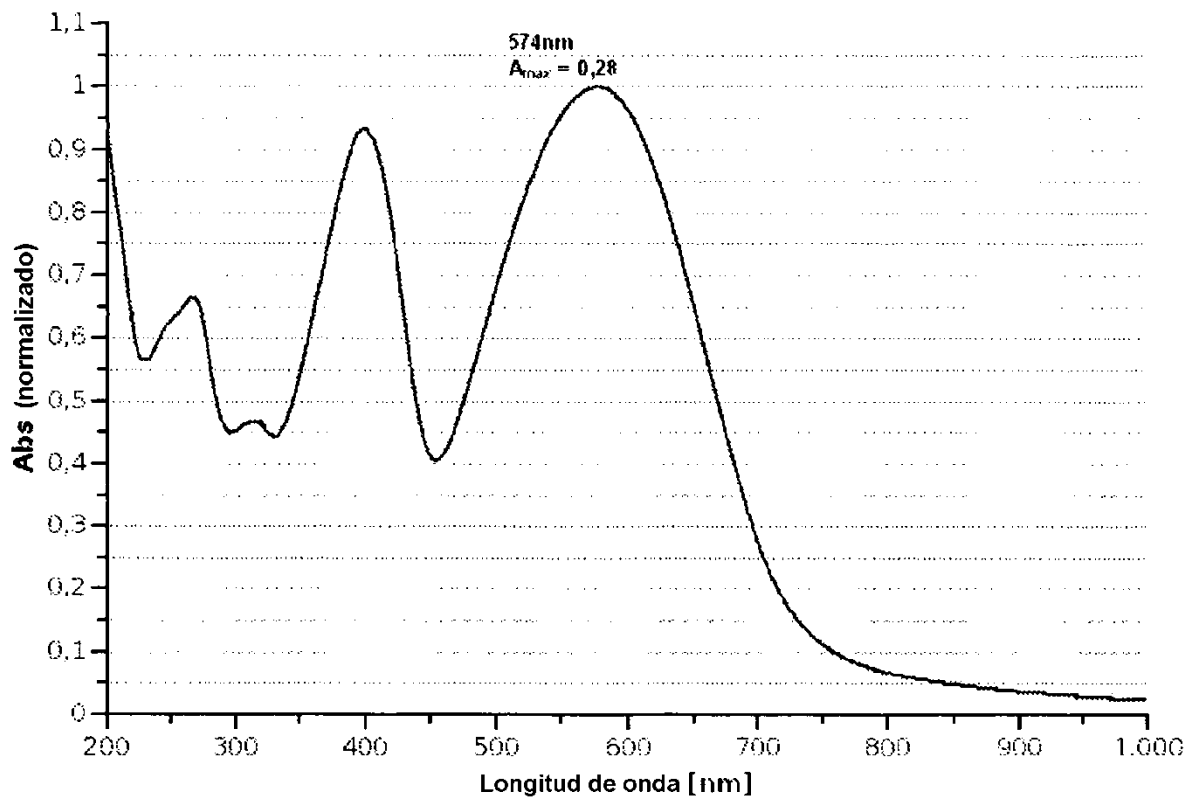


Fig.8A

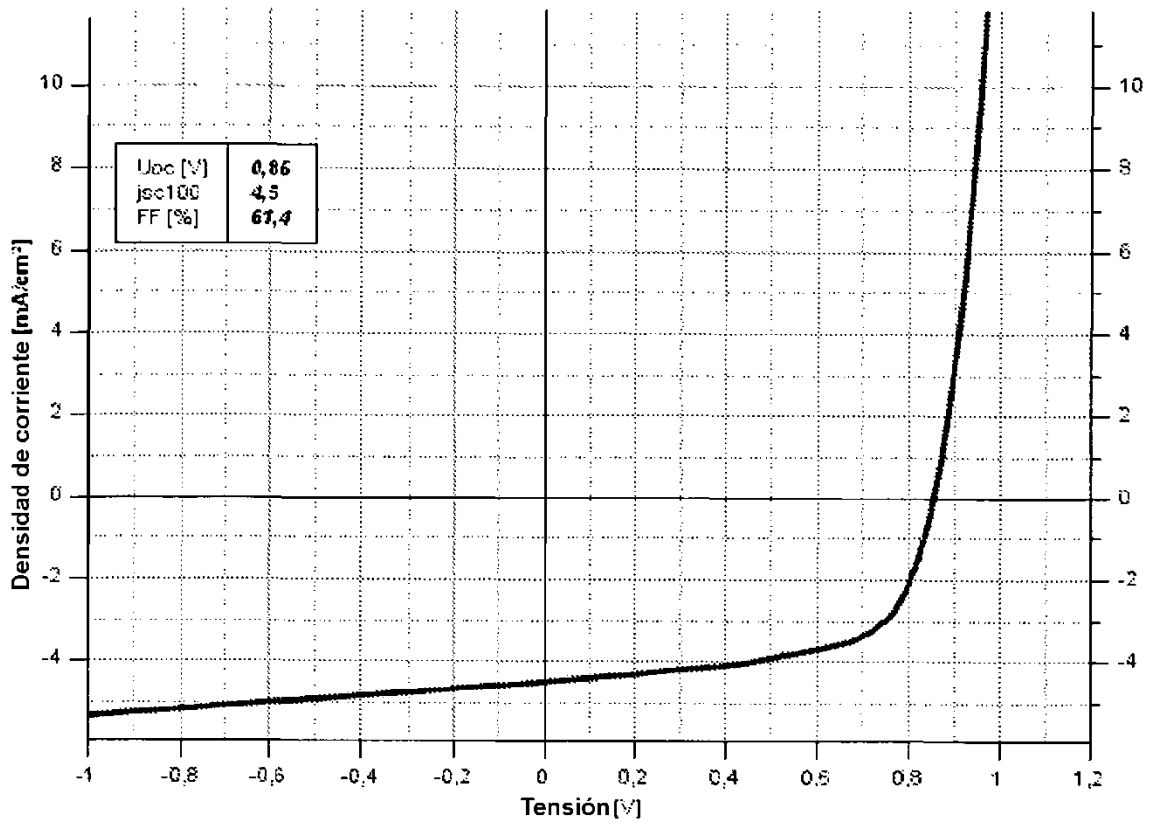


Fig. 8B

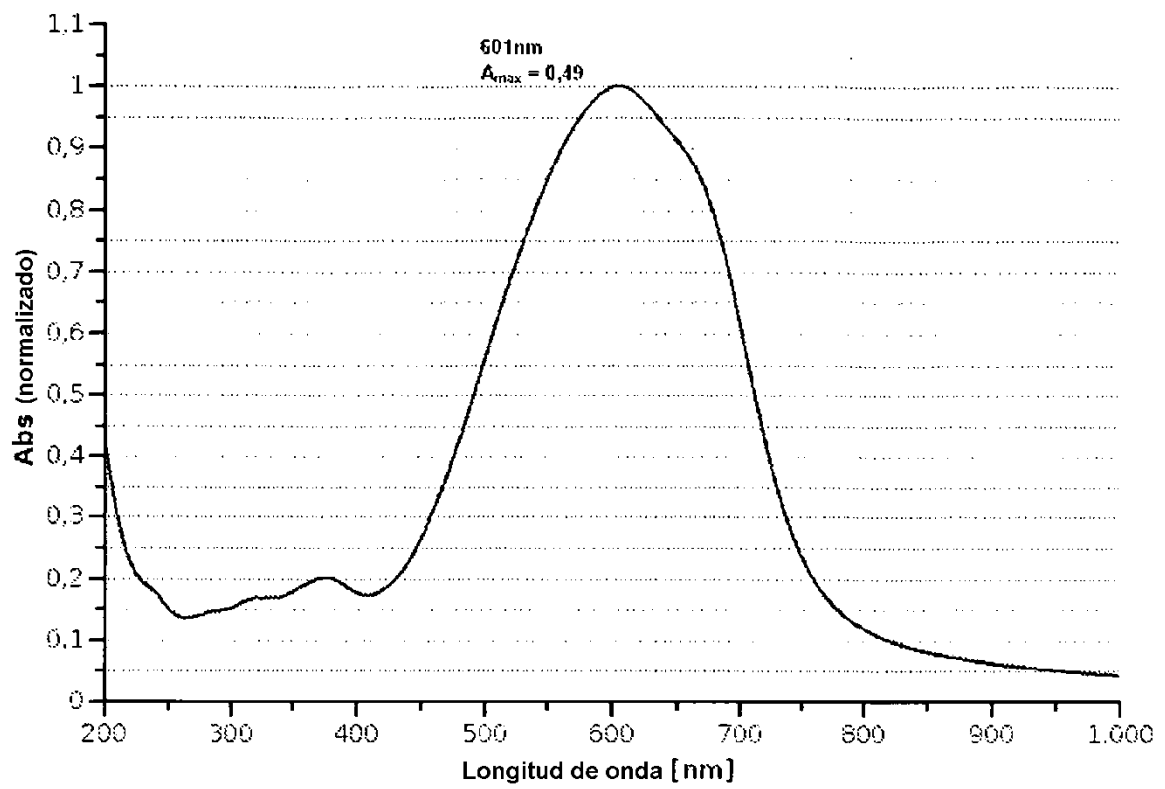


Fig. 9A

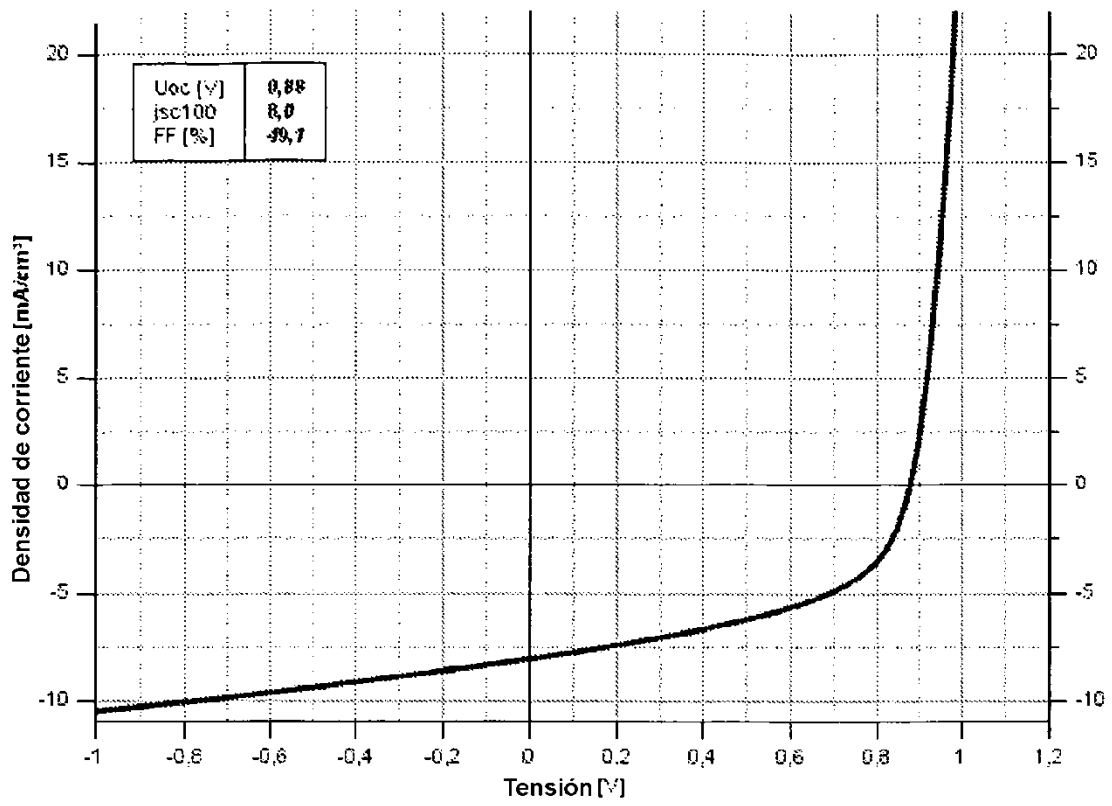


Fig.9B