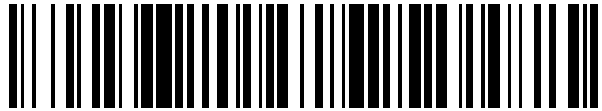


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 084**

51 Int. Cl.:

B82Y 10/00 (2011.01)

H01L 51/42 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2012 E 12717404 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.05.2015 EP 2691404**

54 Título: **Utilización de complejos de cobalto para la preparación de una capa activa en una célula fotovoltaica, y célula fotovoltaica correspondiente**

30 Prioridad:

30.03.2011 FR 1152641

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

30.07.2015

73 Titular/es:

**CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

3 rue Michel Ange

75016 Paris, FR y

UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS 6)

(50.0%)

72 Inventor/es:

AUBERT, CORINNE;

BERTRAND, GUILLAUME;

FICHO, DENIS;

GANDON, VINCENT;

MALACRIA, MAX y

TORTECH, LUDOVIC

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 542 084 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

Utilización de complejos de cobalto para la preparación de una capa activa en una célula fotovoltaica, y célula fotovoltaica correspondiente

5 La presente invención se refiere a la utilización de complejos de cobalto a título de donante de electrones para la preparación de una capa activa (hetero-unión) en una célula de conversión fotovoltaica, así como a la célula de conversión fotovoltaica multicapa que comprende una capa activa que comprende al menos tal complejo de cobalto y al menos un aceptor de electrón.

10 El campo de la invención puede definirse como el de los semiconductores orgánicos y en particular de las heterouniones.

15 Las células fotovoltaicas más extendidas están constituidas de semiconductores, principalmente a base de silicio (Si) amorfo o monocristalino. Se presentan generalmente en forma de finas placas de una decena de centímetros de lado, cogidas en sándwich entre dos contactos metálicos, para un grosor del orden del milímetro. Las células a base de silicio con más rendimiento comprenden una capa activa de silicio monocristalino, cuyo rendimiento de conversión puede alcanzar el 40% en laboratorio.

20 A pesar de que tiene un buen rendimiento, las células fotovoltaicas a base de silicio, y en particular de silicio monocristalino, presentan el inconveniente principal de ser onerosas debido al coste elevado de esta materia prima. Es por ello que una parte de la búsqueda se dirige hacia las células a base de semiconductores en capas delgadas.

25 En efecto, la tecnología de capas delgadas permite disminuir la cantidad de semiconductores utilizados y hace, además, posible la utilización de sustratos de bajo coste y de gran superficie. En las células de capas delgadas, el silicio puede ser un silicio amorfo o un silicio cristalino, en general policristalino. Sin embargo, las células de conversión fotovoltaicas a base de capas delgadas de silicio amorfo están sujetas a problemas de estabilidad cuando se exponen al sol. Además, debido a su estructura desordenada, las propiedades de transporte de carga del silicio amorfo son mediocres, dando como resultado un rendimiento mediocre. Así, se produce una caída de rendimiento del 10 al 50% de estas células durante los primeros centenares de horas de exposición a la luz de las células a base de silicio amorfo.

35 Las células a base de semiconductores orgánicos, y en particular de compuestos organometálicos cuyo precio de coste es menor que el del silicio ya se han propuesto. Su utilización en el campo fotovoltaico está basada en la capacidad de algunos polímeros y oligómeros π -conjugados, o también de algunas pequeñas moléculas π -conjugadas, para convertir la energía luminosa en energía eléctrica. Cuando se constituye una unión compuesta de dos semiconductores de naturaleza diferente, entre los cuales al menos uno es un compuesto orgánico, se define así una heterounión.

40 Las heterouniones que comprenden un semiconductor orgánico de tipo p y un semiconductor orgánico o inorgánico de tipo n conocen desde hace varios años numerosas aplicaciones en el campo de la electrónica plástica, y particularmente en este particular de las células de conversión fotovoltaica. Generalmente, en estas, el polímero, oligómeros π -conjugados, o la pequeña molécula π -conjugada desempeñan el papel de donante de tipo p y se pone(n) en presencia de un aceptor de tipo n tal como, por ejemplo, el fullereno, o un derivado de éste. Bajo irradiación luminosa, se crea un par electrón-hueco (excitón) sobre el donante de electrón. Este excitón está disociado por captura del electrón por el aceptor. Estas cargas son recogidas en los electrodos y generan una corriente eléctrica.

50 Ya se han propuesto en la bibliografía numerosas heterouniones.

55 Vanlaeka *et al.* (Solar Energy Materials and Solar Cells, 2006, 90(14), 2150-2158) describen, por ejemplo, una heterounión para células fotovoltaicas orgánicas, constituida de una mezcla de poli(3-hexiltiofeno)P3HT a título de donante de electrón y de [6,6]-fenil-C61-butilato de metilo (PCBM) a título de aceptor de electrones. C. J. Brabec *et al.* (Synthetic Metals, 1999, 102, 861-864). F. Silvestri *et al.* (J. Am. Chem. Soc., 2008, 130, 17640-17641) describen la preparación de heterouniones de células fotovoltaicas a partir de solución de algunos derivados de escuaraina utilizados a título de donantes de electrones, en combinación con PCBM. Estas células fotovoltaicas tienen no obstante unos rendimientos de conversión que son de aproximadamente el 50% inferiores a los de las células a base de silicio.

60 Ya se consideró utilizar algunos complejos metálicos a fin de mejorar los rendimientos de estas células fotovoltaicas. Es así que Z. Xu *et al.* por ejemplo (Journal of Applied Physics, 2008, 103, 043909-1-8) indican que los rendimientos de conversión de una heterounión compuesta de una mezcla de poli[2-metoxi-5-(2'-etilhexiloxi)-1,4-fenilenvinileno] (MEH-PPV) y de PCBM pueden ser mejoradas por la presencia de moléculas fosforescentes tales como Ir(ppp)₃ que es un complejo de iridio y de tris(2-fenilpiridina).

65 Finalmente, ya se ha propuesto, en particular por W. K. Chan *et al.* (Newsroom, 2009, 10.1117/2.1200908.1757)

utilizar a título de compuesto activo (donante de electrón) de una heterounión de dispositivos fotovoltaicos, algunos complejos de rutenio, en mezcla con un fullereno a título de aceptor de electrones. Estos dispositivos no presentan sin embargo un buen rendimiento de conversión de la energía luminosa en corriente eléctrica. El iridio y el rutenio son, por otra parte, unos elementos extremadamente raros y caros.

Finalmente, ya se ha propuesto utilizar algunos complejos metálicos a base de cobalto para aplicaciones en fotovoltaica tales como, por ejemplo, unas ftalocianinas con cobalto, no obstante estos compuestos se mostraron menos eficaces que otros complejos metálicos tales como unos complejos de níquel, de cobre o de zinc (Chamberlain G. A., Solar Cells, 1983, 8, 47-83).

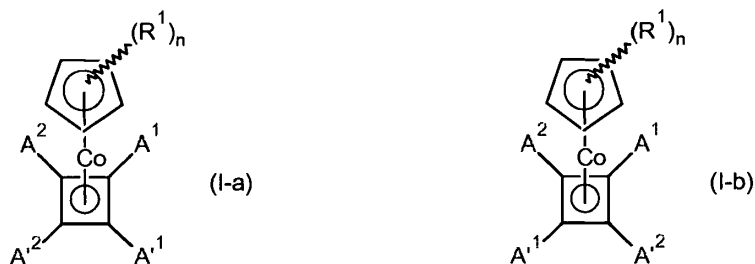
Xu Z, *et al.*, Journal of Applied Physics, 2008, 103, 043909-1 describen una célula de conversión fotovoltaica que comprende un soporte (glass), un primer electrodo (ITO), una capa activa que comprende un donante de electrones (MEH-PPV:Ir(ppy)₃) y un aceptor de electrones (PCBM) y un segundo electrodo (Al).

El documento WO 2004/008554 A2 describe unas células de conversión fotovoltaica que comprende una capa activa que comprende un donante de electrones que es un complejo de tierras raras y un aceptor.

Existe por lo tanto la necesidad de unos compuestos que tengan un precio de fabricación inferior al del silicio y que pueden ser utilizados en particular a título de donante de electrones para la preparación de una capa activa en una célula de conversión fotovoltaica.

Los inventores han descubierto ahora que algunos complejos de cobalto, cuya fórmula se definirá a continuación presentan excelentes propiedades de donante de electrones, lo que les permite ser ventajosamente utilizados, en combinación con un aceptor de electrón, para la preparación de una capa activa (heterounión) en una célula de conversión fotovoltaica.

La presente invención tiene por objeto la utilización de al menos un complejo de cobalto de las fórmulas (I-a) o (I-b) siguientes:

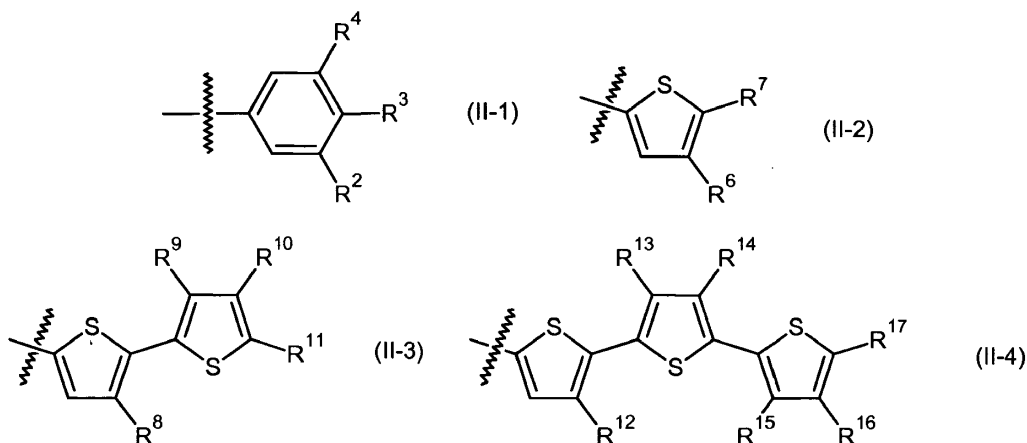


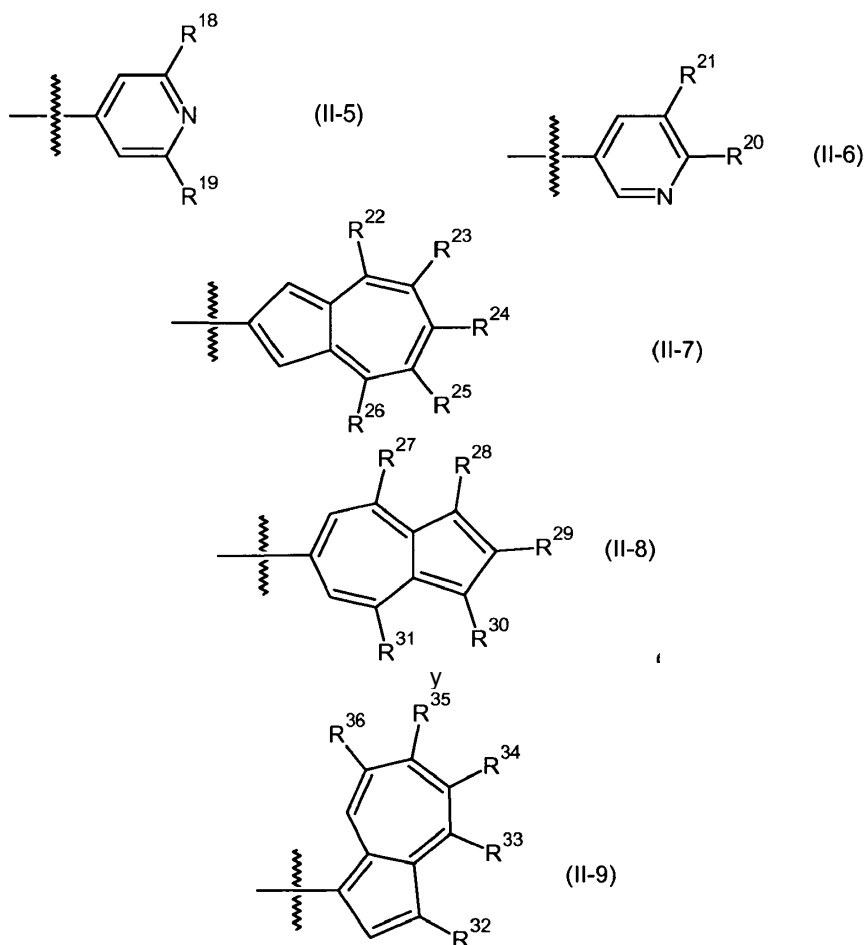
en las que:

- n es un número entero que varía de 0 a 5;

- R¹ se selecciona de entre I, alquilo de C₁-C₁₂, trimetilsililo, HgCl, -C(O)alquilo de C₁-C₄, y un grupo oxazol eventualmente sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄, entendiéndose que cuando n>1, todos los radicales R¹ de un compuesto de fórmula (I-a) o (I-b) dado son idénticos,

- los grupos A¹, A^{1'}, A² y A^{2'} son idénticos de dos en dos y se seleccionan de entre los grupos de fórmulas (II-1) a (II-9) siguientes:





5

en las que:

10 - R^2 , R^3 , y R^4 , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, de yodo o de bromo, un radical nitro, alquilo lineal de C_1 - C_{12} , trifluorometilo, dialquil (C_1 - C_4)amino, $-C(O)$ alquilo de C_1 - C_4 o alcoxi de C_1 - C_4 lineal;

15 - R^6 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{15} y R^{16} , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de bromo, un radical alquilo de C_1 - C_{12} lineal o alcoxi de C_1 - C_4 lineal, R^9 y R^{10} juntos y/o R^{13} y R^{14} juntos y/o R^{15} y R^{16} juntos, pueden también formar un grupo etilendioxi ($-O-(CH_2)_2-O-$).

20 - R^7 , R^{11} y R^{17} , representan un átomo de hidrógeno, de bromo o de yodo, un radical nitro, alquilo lineal de C_1 - C_{12} , alcoxi lineal de C_1 - C_4 , $-CHO$, $-C(O)$ alquilo de C_1 - C_4 , $-C(O)$ alcoxi de C_1 - C_4 o un anillo tiofeno que tiene eventualmente uno o más sustituyentes seleccionados de entre Br, I, nitro, alquilo de C_1 - C_{12} lineal, alcoxi de C_1 - C_4 lineal, $-C(O)$ alquilo de C_1 - C_4 , y $-C(O)$ alcoxi de C_1 - C_4 ;

25 - R^{18} a R^{36} , idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alcoxi de C_1 - C_4 lineal, un radical nitro o $-C(O)$ alcoxi de C_1 - C_4 ,

a título de donante de electrón, y en combinación con un aceptor de electrón, para la preparación de una capa activa (heterounión) en una célula de conversión fotovoltaica.

Los compuestos de fórmulas (I-a) y (I-b) definidos antes son fácilmente accesibles, y en asociación con un compuesto semiconductor de tipo *n*, tal como, por ejemplo, [6,6]-fenil-C61-butirato de metilo (PCBM) u otro, pueden ser depositados en capa húmeda y demuestran ser muy buenos conductores de tipo *p*.

30 Según la invención, la expresión "A¹, A¹, A² y A² son idénticas de dos en dos" utilizadas para caracterizar los grupos A¹, A¹, A² y A², significa que en cada uno de los compuestos de fórmula (I-a) y (I-b) A¹ = A¹, A² = A², y A¹ (A¹) es idéntico o diferente de A² (A²).

35 Entre los radicales alquilo de C_1 - C_{12} mencionados para los radicales R¹ a R¹⁷, se pueden citar más particularmente los radicales metilo, etilo, n-propilo, n-butilo, n-pentilo y n-hexilo. Entre estos radicales, se prefieren los radicales metilo y n-hexilo.

Entre los radicales alcoxi de C₁-C₄ mencionados para los radicales R¹ a R²¹, se prefiere el radical metoxi.

5 Según una forma de realización preferida de la invención, n es igual a 1 o 2, y el o los radicales R₁ representa(n) un radical metilo.

Entre los complejos de fórmulas (I-a) y (I-b) anteriores, se pueden citar en particular:

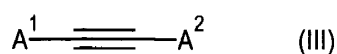
- 10 - el [1,1',1",1'''-(η4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[bencen]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-4-n-butyl-bencen]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[3,5-dimetoxi-bencen]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 15 - el [1,1'-[(1,2,3,4-η)-2,4-bis(4-metoxibencen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis[fenil]](η5-2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I);
- el [1,1'-[(1,2,3,4-η)-2,4-bis(4-nitrobencen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis[fenil]](η5-2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I);
- el [1,1'-[(1,2,3,4-η)-2,4-bis(4-nitrobencen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis[4-metoxi-bencen]](η5-2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I);
- 20 - el [1,1'-[(1,2,3,4-η)-2,4-bis(4-bromobencen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis[4-metoxi-bencen]](η5-2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I);
- 25 - el [1,1',1",1'''-(η4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[4-benzoato de metilo]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[2,2',5',bitiofen]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis[2,2',5',2",5"-ter-tiofen]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 30 - el [1,1',1",1'''-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-carbaldehído]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-bromo]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 35 - el [1,1',1",1'''-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-metoxi]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-nitro]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 40 - el [1,1',1",1'''-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-(4,4',4")-trishexil]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-dodecil]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 45 - el [1,1',1",1'''-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-tertiofen-5"-yodo]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η4-ciclobutadien-bis-1,3-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-nitro], bis 2,4-[2,5,2',5',2"-tertiofen-5"-metoxi]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 50 - el [1,1',1",1'''-(η4-ciclobutadien-bis-1,3-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-bromo], bis-2,4-[2,5,2',5',2"-tertiofen-5"-metoxi]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[2-tionil]] (η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 55 - el [1,1',1",1'''-(η4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[3-piridil]] (η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[4-piridil]] (η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[1-azulenil]] (η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 60 - el [1,1',1",1'''-(η4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[2-azulenil]] (η5-ciclopentadienil)-cobalto(I); y
- el [1,1',1",1'''-(η4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[6-azulenil]] (η5-ciclopentadienil)-cobalto(I).

65 Entre estos compuestos, se prefieren muy particularmente:

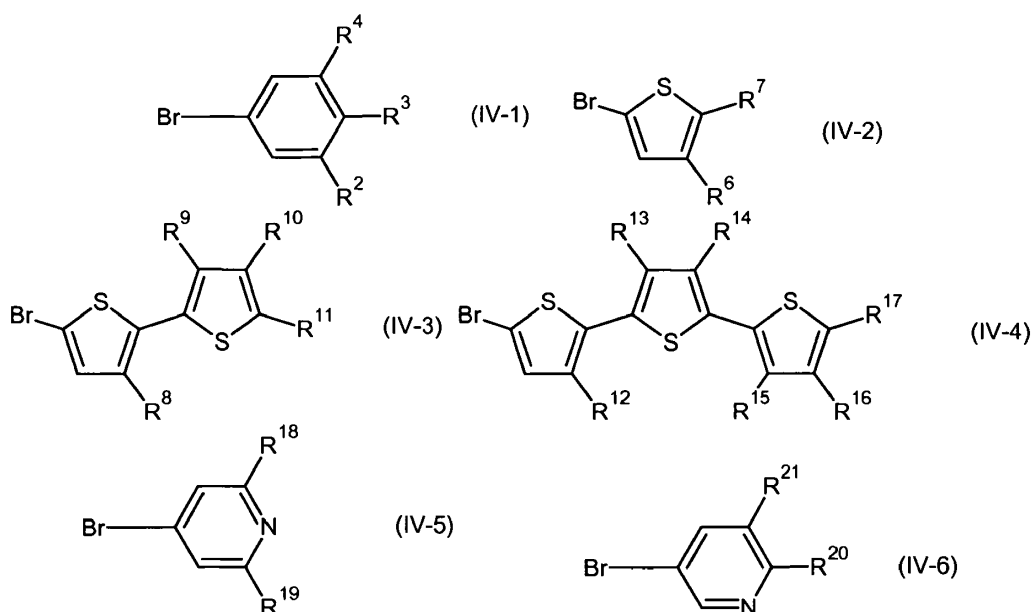
- el [1,1',1'',1''''-(η4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[2,2',5',bitiofen]]-(η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1'',1''''-(η4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis[2,2',5',2'',5''-ter-tiofen]]-(η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 5 - el [1,1',1'',1''''-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2''-ter-tiofen-5''-carbaldehído]]-(η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1'',1''''-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2''-ter-tiofen-5''-bromo]]-(η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 10 - el [1,1',1'',1''''-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2''-ter-tiofen-5''-metoxi]]-(η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1'',1''''-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2''-ter-tiofen-5''-nitro]]-(η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 15 - el [1,1',1'',1''''-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2''-ter-tiofen-(4,4',4'')-trishexil]]-(η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1'',1''''-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2''-ter-tiofen-5''-dodecil]]-(η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1'',1''''-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2''-ter-tiofen-5''-yodo]]-(η5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 20 - el [1,1',1'',1''''-(η4-ciclobutadien-bis-1,3-[2,5,2',5',2''-ter-tiofen-5''-nitro], bis-2,4-[2,5,2',5',2''-tertiofen-5''-metoxi]]-(η5-ciclopentadienil)-cobalto(I); y
- el [1,1',1'',1''''-(η4-ciclobutadien-bis-1,3-[2,5,2',5',2''-ter-tiofen-5''-bromo], bis-2,4-[2,5,2',5',2''-tertiofen-5''-metoxi]]-(η5-ciclopentadienil)-cobalto(I).
- 25

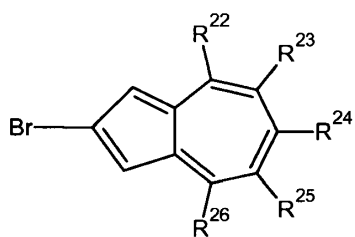
Los compuestos de fórmulas (I-a) y (I-b) tales como se han definido anteriormente, cuando no son comerciales, pueden ser preparados según un procedimiento simple y poco costoso, que comprende las etapas siguientes:

- 30 a) la preparación de un grupo de fórmula (III) siguiente:

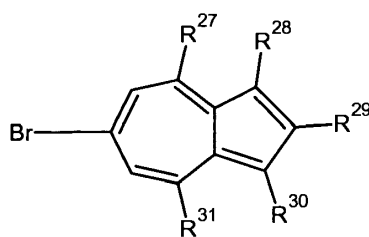


- 35 mediante acoplamiento de Sonogashiri entre un grupo A¹-Br y un grupo A²-Br, idénticos o diferentes, ambos seleccionados de entre uno de los grupos de fórmulas (IV-1) a (IV-9) siguientes:

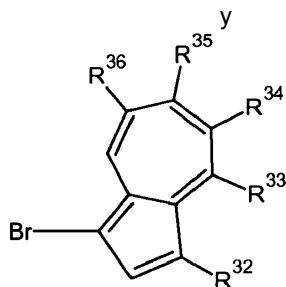




(IV-7)



(IV-8)

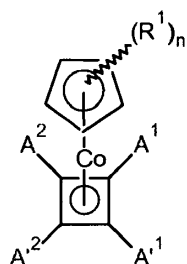


(IV-9)

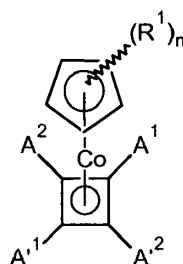
5 en las que los radicales R² a R³⁶ tienen el mismo significado que el indicado anteriormente para los grupos de fórmulas (II-1) a (II-9); siendo dicho acoplamiento realizado en un disolvente orgánico de tipo amina, en presencia de trimetilsilietino (TMSA), de una base orgánica o de una sal alcalina en solución en un disolvente orgánico, de un complejo de paladio como catalizador y de una sal de cobre (I) como cocatalizador;

10

b) la preparación de un compuesto de fórmula (I-a) o de fórmula (I-b) siguientes:

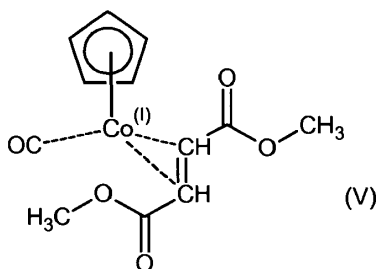


(I-a)



(I-b)

15 en las que n = 0 y los grupos A¹, A¹, A² y A² tienen el mismo significado que el indicado anteriormente, haciendo reaccionar el compuesto de fórmula (III) obtenido anteriormente en la etapa a) con un complejo de cobalto de fórmula (V) siguiente:



(V)

20 en un disolvente orgánico, a una temperatura de 145 a 150°C, siendo dicha reacción llevada a cabo en presencia de microondas de una potencia de 60 a 120 W durante un periodo comprendido entre 30 minutos a 1 hora; después, cuando se desea obtener un compuesto de fórmula (I-a) o (I-b) en el que n ≠ 0,

25 c) la funcionalización de los compuestos de fórmula (I-a) o (I-b) por uno o varios radicales R¹, haciendo reaccionar el compuesto de fórmula (I-a) o (I-b) en el que n = 0 obtenido antes en la etapa b), con un compuesto de fórmula (VI) siguiente:



30

en la que:

- R¹ se selecciona de entre alquilo de C₁-C₁₂, alcoxi de C₁-C₄, trimetilsililo, C(O)alquilo de C₁-C₄, fosfano, y un grupo oxazol eventualmente sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄, y

- X representa un átomo de halógeno seleccionado de entre el cloro y el yodo,

5 entendiéndose que cuando X = Cl, R₁ puede también representar un grupo HgCl, y cuando X = I, R₁ puede también designar un átomo de yodo;

10 siendo dicha funcionalización realizada en un disolvente y en presencia de un ácido y de una sal de mercurio a título de catalizador, de cloruro de litio y de n-butil-litio, para obtener un compuesto de fórmula (I-a) o (I-b) en el que n ≠ 0.

Este procedimiento es simple y poco costoso de realizar, y permite acceder a los compuestos de fórmulas (I-a) y (I-b) con un rendimiento muy bueno.

15 Por otro lado, la utilización de las microondas durante la etapa b) permite limitar la formación de subproductos y aumentar la reactividad de los productos de partida. El producto deseado se obtiene así con un rendimiento más alto, en menos tiempo y de manera más limpia.

20 El disolvente de tipo amina utilizado durante la reacción de acoplamiento de Sonogashiri, (Sonogashira K. *et al.*, Tetrahedron Letters, 1975, 4467) de la etapa a) para la preparación de grupos de fórmula (III), se puede seleccionar de entre la trietilemina y la dietilamina.

25 Cuando una sal alcalina se utiliza durante la etapa a), esta es preferentemente carbonato de potasio, en solución en una mezcla disolvente constituido por tetrahidrofurano y metanol.

30 Cuando una base orgánica se utiliza durante la etapa a), esta se puede seleccionar en particular de entre el 1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU) y el ter-butanolato de potasio.

El complejo de paladio utilizado a título de catalizador durante la etapa a) es preferentemente dicloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (Pd(Cl)₂(PPh₃)₂) y la sal de cobre utilizada como cocatalizador, el yoduro cúprico.

La duración de la etapa a) varía generalmente de 1 a 12 horas aproximadamente.

35 Los grupos A¹-Br y A²-Br de fórmula (IV-1) a (IV-9), utilizados durante la etapa a), cuando no están comercialmente disponibles, pueden ser preparados, previamente a la etapa a), según los procedimientos bien conocidos del estado de la técnica y tales como se describen por ejemplo en las publicaciones siguientes:

- M. Lamberto *et al.*, Tetrahedron Letters, 2005, 46(29), 4895-4899;

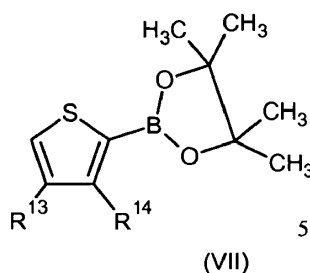
40 - S. Ito *et al.*, J. Org. Chem., 2002, 67(21), 7295-7302;

- S. Ito *et al.*, Tetrahedron Letters, 2004, 45(14), 2891-2894;

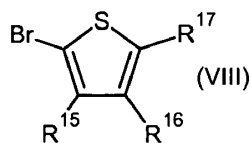
45 - K. M. Maloney, *et al.*, Journal of Organic Chemistry, 2009, 74(14), 5111-5114.

A título de ejemplo, los grupos de fórmula (IV-4) pueden ser sintetizados según un procedimiento que consiste en hacer reaccionar, en un disolvente orgánico, y en presencia de un catalizador, carbonato de potasio y N-bromosuccinimida:

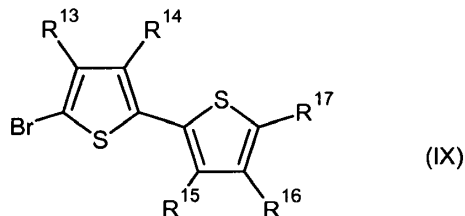
50 i) un compuesto de fórmula (VII) siguiente:



55 con un bromotiofeno de fórmula (VIII) siguiente:



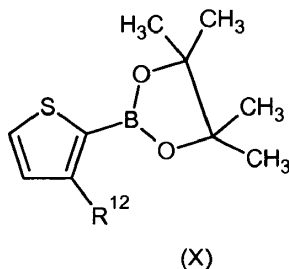
para obtener un compuesto de fórmula (IX) siguiente:



5

fórmulas (VII), (VIII) y (IX) en las que los radicales R^{13} , R^{14} , R^{15} , R^{16} y R^{17} tienen el mismo significado que el indicado anteriormente para los grupos de fórmula (II-4), después

10 ii) el compuesto de fórmula (IX) obtenido antes en la etapa i) con un compuesto de fórmula (X) siguiente:



15 en la que el radical R^{12} tiene el mismo significado que el indicado antes para los grupos de fórmula (II-4) para obtener el grupo de fórmula (IV-4) esperado.

El disolvente orgánico utilizado para la preparación de los grupos A^1 -Br o A^2 -Br se puede seleccionar entre el tetrahidrofurano (THF) y el éter dietílico.

20 Los compuestos de fórmulas (VII), (VIII) y (IX) anteriores, cuando no son comerciales, se pueden preparar según unos métodos bien conocidos por el experto en la materia y tales como se describen, por ejemplo, en las publicaciones siguientes:

- 25 - J. B. Press *et al.*, J. Org. Chem., 1979, 44(19), 3293;
- S. Kawamorita *et al.*, J. Org. Chem., 2010, 75(11), 3855-3858;
- S. W. Hell *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., 2006, 45, 7462-7465;
- 30 - A. H. M. Elwahy, *et al.*, Euro. J. Org. Chem., 2010, 2, 265-27;
- A. H. M. Elwahy, *et al.*, Tetrahedron Letters, 2000, 41(16), 2859-2862;
- E. M. Harcourt, *et al.*, Organometallics, 2008, 27(7), 1653-1656; et
- 35 - U. S. Sorensen, y E. Pombo-Villar, Tetrahedron, 2005, 61(10), 2697-2703.

40 El catalizador utilizado para la preparación de los grupos A^1 -Br o A^2 -Br se selecciona preferentemente de entre los catalizadores con paladio tales como, por ejemplo, el tetrakis(trifenilfosfina)-paladio, el diacetato de paladio y el cloruro de bis-(trifenilfosfina)-paladio.

45 El disolvente orgánico utilizado durante la etapa b) de preparación de los compuestos de fórmulas (I-a) o (I-b) en las que $n = 0$ se selecciona preferentemente de entre el etanol, el dimetilformamida (DMF), el tetrahidrofurano (THF), la mezcla THF (95% en volumen)/etanol (5% en volumen), la piridina, la mezcla diclorometano (95% en volumen)/etanol (5% en volumen), la mezcla xileno (95% en volumen)/etanol (5% en volumen) y la mezcla tolueno (95% en volumen)/etanol (5% en volumen). Estos disolventes son clasificados en el orden de las potencias

microondas más bajas a las más elevadas que son necesarias para realizar la reacción de la etapa b).

Así, la potencia de las microondas aplicadas durante la etapa b) puede ser ajustada en función de la naturaleza del disolvente utilizado. Por ejemplo, las potencias más bajas (próximas de 60 W) pueden ser utilizadas cuando el disolvente es el etanol o el DMF, mientras que las potencias más elevadas (del orden de 120 W aproximadamente) son preferidas cuando el disolvente es una mezcla xileno (95% en volumen)/etanol (5% en volumen) o una mezcla tolueno (95% en volumen)/etanol (5% en volumen).

El disolvente utilizado en la etapa c) de funcionalización de los compuestos de fórmula (I-a) y (I-b) en las que $n = 0$, por uno o más radicales R^1 es preferentemente el tetrahidrofurano o dioxano.

Entre los ácidos utilizables durante la etapa c), se pueden citar en particular el ácido perclorhídrico.

Entre las sales de mercurio utilizables durante la etapa c), se pueden citar en particular el acetato de mercurio y el dicloruro de mercurio.

Durante la etapa c), el número de radicales R^1 que sustituyen el anillo pentadienilo de los compuestos de fórmula (I-a) o (I-b), es decir el valor de n , se puede seleccionar ajustando el número de equivalentes de sal de mercurio y de alquilo litiado.

Este procedimiento es simple, reproducible y poco costoso de realizar, y lleva a la obtención de los complejos de fórmula (I-a) o (I-b) con un rendimiento del orden del 65 al 95%.

Entre cada una de las etapas de síntesis, los compuestos intermedios están preferentemente purificados mediante cualquier técnica apropiada y conocida por el experto en la materia, por ejemplo por el paso sobre una columna de cromatografía.

Como ya se vio anteriormente, los complejos de fórmula (I-a) y (I-b) son muy buenos semiconductores y pueden así ser utilizados a título de donante de electrón para la preparación de una heterounión de una célula de conversión fotovoltaica.

La invención tiene por lo tanto también por objeto una célula de conversión fotovoltaica que comprende al menos un soporte, un electrodo positivo, una capa activa (heterounión) que comprende al menos un donante de electrones y al menos un aceptor de electrones, y un electrodo negativo, estando dicha célula caracterizada por que el donante de electrones se selecciona de entre los compuestos de fórmula (I-a) y (I-b) tales como se han definido anteriormente.

El aceptor de electrones se selecciona preferentemente de entre los derivados de fullereno (C60, C70) tales como [6,6]-fenil-C61-butirato de metilo (PCBM), los nanotubos de carbono, los derivados del perileno y los derivados del tetracianoquinodimetano (TCNQ).

Según una forma de realización preferida, la relación molar compuesto de fórmula (I-a) o (I-b)/aceptor de electrones varía de 2/1 a 1/4.

Según la invención, el sustrato es preferentemente un sustrato transparente de un material que puede ser flexible o rígido, por ejemplo vidrio, y en el que se encuentra depositado un electrodo positivo, constituido de óxido de metales por ejemplo de óxido de indio estaño (ITO según la denominación anglófona "*Indium Tin Oxide*").

El electrodo negativo es preferentemente un electrodo de aluminio.

Según una forma de realización preferida de la invención, se intercala una capa tampón entre la capa activa y el electrodo positivo a fin de mejorar la interfaz entre estas dos capas. Tal capa tampón puede, en particular, estar constituida de una capa de una mezcla de dos polímeros: el poli(3,4-etilendioxitiofen) (PEDOT) y el poli(estirensulfonato) de sodio (PSS): capa PEDOT:PSS.

De manera igualmente preferida, una capa tampón está también intercalada entre la capa activa y el electrodo negativo a fin de mejorar también la interfaz entre estas dos capas. Tal capa tampón puede estar constituida en particular de una capa de fluoruro de litio (LiF).

La célula fotovoltaica conforme a la invención se puede preparar según las técnicas conocidas por el experto en la materia, y en particular según un procedimiento que consiste en depositar, sobre un electrodo positivo previamente recubierto de una capa tampón, una solución de al menos un compuesto de fórmula (I) y de al menos un aceptor de electrones en un disolvente apropiado tal como, por ejemplo, el diclorobenceno. El depósito de la capa activa puede llevarse a cabo mediante cualquier técnica apropiada, y preferentemente por recubrimiento centrífugo ("spin-coating").

El depósito de una segunda capa tampón sobre la capa activa y después del electrodo negativo, puede también ser

llevado a cabo mediante cualquier técnica apropiada y conocida por el experto en la materia, y en particular por depósito en fase gaseosa.

5 La presente invención se ilustra mediante los ejemplos de realización siguientes, a los que sin embargo no está limitada.

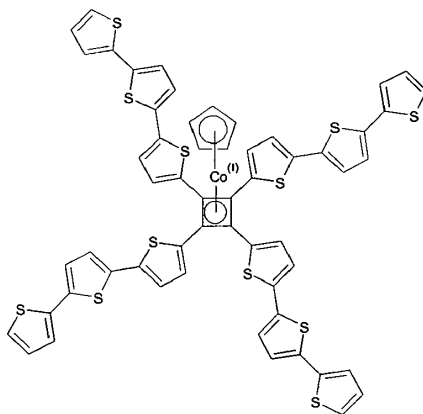
EJEMPLOS

Se han utilizado las materias primas siguientes en los ejemplos:

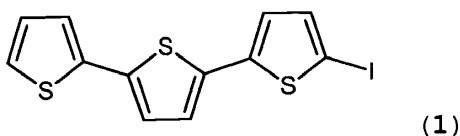
- 10 - 2,2':5',2"-tertiofen; 2-(carboxaldehído)-(5,2'-bitiofen); 2-yodo-(5,2'-bitiofen) vendido por la compañía TCI Chemicals;
- 15 - Metanol; N-yodo-succinimida; Benceno; Diazabicyclo[5,4,0]undec-7-eno (DBU); Butil-litio; Hexano; 4-metoxi-yodobenceno; 4-nitro-yodobenceno; Metiléster del ácido 4-yodo-benzoico; vendido por la compañía Sigma Aldrich;
- 20 - Éter de petróleo; Diclorometano; Tolueno; Etanol; Tetrahydrofurano (THF); trifenilfosfina vendida por la compañía VWR;
- Cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II); Trimetilsilil-acetileno (TMSA); Bis(bencen)-acetileno; tetrabromometano; 3,5-dimetoxibenzaldehído; 3,5-dimetoxi-yodobenceno; Etilil-benceno; Tetrabromometano vendido por la compañía Acros;
- 25 - Yoduro cúprico (CuI); Biscarbonilo, ciclopentadienilo cobalto (I), vendido por la compañía Strem; Dimetilfumarato; Bis[4-n-butyl-bencen]acetileno vendido por la compañía Alfa Aezer;
- 30 - PEDOT: PSS: Poli(3,4-etilendioxitiofen) poli(estirenosulfonato) vendido por la compañía Sigma Aldrich;
- PCBM: [6,6]-fenil-C61-butirato de metilo vendido por la compañía Sigma Aldrich.

Ejemplo 1

1) Síntesis del [1,1',1",1'''-(η4-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis[2,2',5',2",5"-tertiofen]](η5-ciclopentadienil)-cobalto(I)

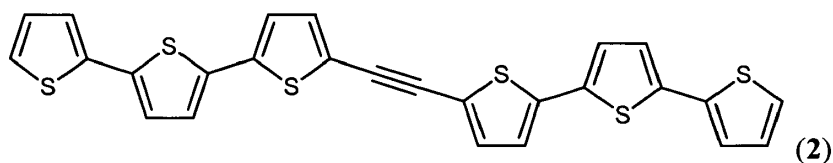


35 1) Primera etapa: Síntesis del 2-yodo-(5,2':5',2"-tertiofen)



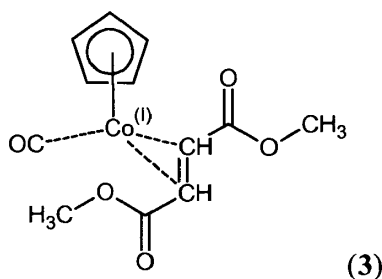
40 Se diluyeron 500 mg (2,02 mmoles) del producto comercial (2,2':5',2"-tertiofen) en 100 ml de metanol a 0°C. Se añadieron después 1,1 equivalente de N-yodo-succinimida (NIS, 546 mg, 2,1 mmoles). La mezcla se dejó bajo agitación, en la oscuridad durante 12h. Se evaporó después el disolvente bajo presión reducida. Se purificó entonces el bruto de reacción por cromatografía sobre columna utilizando como eluyente éter de petróleo después una mezcla éter de petróleo/diclorometano (5/1: v/v). El producto esperado se aisló en forma de un polvo amarillo (285 mg; rendimiento = 45%).

45 2) Segunda etapa: Síntesis del bis (2,2':5',2"-tertiofen)acetileno



Se introdujeron 150 mg (0,4 mmoles) de 2-yodo(5,2':5',2"-tertiofeno) obtenido antes en la etapa anterior, en un matraz así como 9 mg de Cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) ($\text{Pd}(\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2$) (24 μmoles) y 8 mg de CuI (40 μmoles). Se purgó después el matraz 3 veces (vacío/argón). Se añadieron 50 ml de benceno destilado, 0,8 ml de DBU (7 equivalentes, 2,8 mmoles), 29 μl de TMSA (0,5 equivalente, 0,2 mmoles) y 3 μl de agua destilada (0,4 eq., 0,16 mmoles) en este orden al medio de reacción. La mezcla se dejó 24h bajo agitación en la oscuridad a temperatura ambiente. Se evaporó después el disolvente bajo presión reducida, después se purificó el bruto por paso sobre una columna cromatográfica (eluyente: éter de petróleo 1l / diclorometano 3l). Se aisló el producto bajo la forma de un polvo marrón oscuro (82 mg, rendimiento: 32%). Este compuesto se introdujo directamente en la reacción descrita a continuación en la cuarta etapa.

3) Tercera etapa: Síntesis del (η^2 -dimetilfumarato), carbonilo, η^5 ciclopentadienilo cobalto (I).



Se disolvieron 1,44g (10 mmoles) de dimetilfumarato en 150 ml de tolueno destilado contenido en un matraz. Se purgó entonces el matraz 3 veces con argón. Después, se añadieron 1,4 ml (10 mmoles) de biscarbonilo, ciclopentadienilo cobalto (I), y la mezcla de reacción se agitó a reflujo en tolueno bajo irradiación (simple lámpara halógena) para una duración de 6h. Se evaporó el disolvente bajo presión reducida. Después, se purificó el bruto de reacción por cromatografía sobre columna: (eluyente éter de petróleo 3-1 Acetato de etilo (v/v)). El producto se aisló entonces en forma de un polvo rojo ($m = 1,98$ mg, rendimiento: 66%):

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 3,28 (d, $J = 10,3$ Hz, 1 H); 3,61 (s, 3 H); 3,71 (s, 3 H); 3,86 (d, $J = 10,3$ Hz, 1 H); 4,99 (s, 5 H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 37,1; 38,2; 51,4; 51,5; 87,2; 175,6; 176,2; 199,2. Este espectro está en acuerdo con los de la bibliografía: A. Geny, *et al.*, Ang. Chem. Int Ed., 2009, 48(10), 1810-1813.

4) Cuarta etapa: Síntesis del [1,1',1'',1'''-(η^4 -ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis[2,2',5',2'',5'''-tertiofen]](η^5 -ciclopentadienil)-cobalto(I)

En un tubo sellado, 42 mg (2 eq., 82 μmoles) de bis-(2,2':5',2"-tertiofen)acetileno obtenido antes en la segunda etapa y 18 mg de ((η^2 -dimetilfumarat)carbonilo, η^5 -ciclopentadienil)-cobalto (I) (1,5 equivalente, 61 μmoles) en 1 ml de etanol y 14 ml de THF. Se calentó el medio de reacción a 150°C en microondas (90 vatios en régimen estacionario) durante 45 min. Los disolventes se evaporaron después bajo presión reducida, después el bruto se filtró con etanol (25 ml). La pasta resultante se filtró con diclorometano, para dar el producto esperado en forma de un polvo negro (25 mg, rendimiento: 45%).

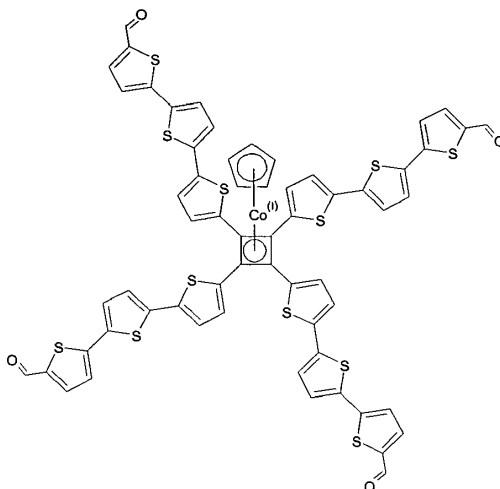
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,23 (d, $J = 5,1$; 4H); 7,19 (d, $J = 3,6$; 8H); 7,10 (dd, $J = 3,7$; 8,9; 8H); 7,05 - 7,00 (m, 8H); 4,86 (s, 5H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 137,30; 137,04; 136,74; 136,33; 136,26; 128,11; 128,08; 124,64; 124,60; 124,33; 124,11; 123,83; 84,02; 69,68.

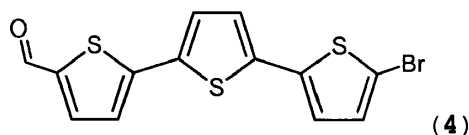
El espectro de absorción del compuesto (1) se midió con un espectrofotómetro UV-Visible vendido por la compañía Perkin Elmer bajo la referencia de Lambda 650, en solución a 0,1 mg/ml (85 $\mu\text{mol/l}$) en diclorometano. Se detalla en la figura 1 anexa, en la que la absorbancia en unidades arbitrarias depende de la longitud de ondas en nm ($\lambda_{\text{max}} = 399$ nm; $\epsilon = 9,3 \cdot 10^4$ $\text{cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$; $E_{\text{gap}} = 1,9\text{eV}$).

EJEMPLO 2

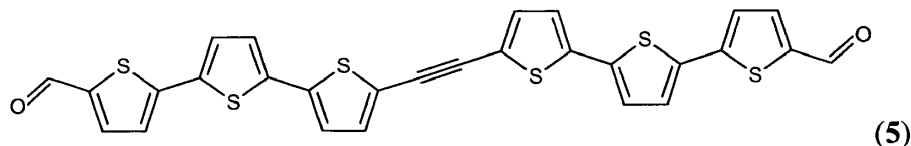
Síntesis del [1,1',1'',1''']-(η4-ciclobutadien-tetrakis 1,2,3,4-[2,5,2',5',2''-tertiofen-5''-carbaldehído]))-(η5-ciclopentadienil)-cobalto(I)



5 El 2-bromo-(2,2':5',2''-tertiofen-5''-carbaldehído) de la fórmula siguiente está comercialmente disponible de TCI Chemicals:



10 2) Primera etapa: Síntesis del bis (2,2':5',2''-tertiofen-5''-carbaldehído)acetileno



15 Se introdujeron 120 mg (0,34 mmol) de 2-bromo-(2,2':5',2''-tertiofen-5''-carbaldehído) (4) (TCI Chemicals), 10 mg de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) ($\text{Pd}(\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)_2$) (30 μmol) y 8 mg de CuI (40 μmol) en un matraz. Se purgó después el matraz 3 veces (vacío/argón). Se añadieron después 50 ml de benceno destilado, 0,75 ml de DBU (7 equivalentes, 2,4 mmoles), 23 μl de TMSA (0,5 equivalente, 0,16 mmoles) y 3 μl de agua destilada (0,4), en este orden, al medio de reacción. La mezcla se dejó 24h bajo agitación en la oscuridad a temperatura ambiente. Se evaporó después el disolvente bajo presión reducida, después se purificó el producto bruto mediante el paso sobre una columna cromatográfica (eluyente: diclorometano 5 l). El producto esperado se aisló en forma de un polvo marrón oscuro (36 mg, rendimiento: 39%). Este compuesto se introdujo directamente en la reacción descrita a continuación.

25 3) Segunda etapa: Síntesis del [1,1',1'',1''']-(η4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2''-tertiofen-5''-carbaldehído]))-(η5-ciclopentadienil)-cobalto(I)

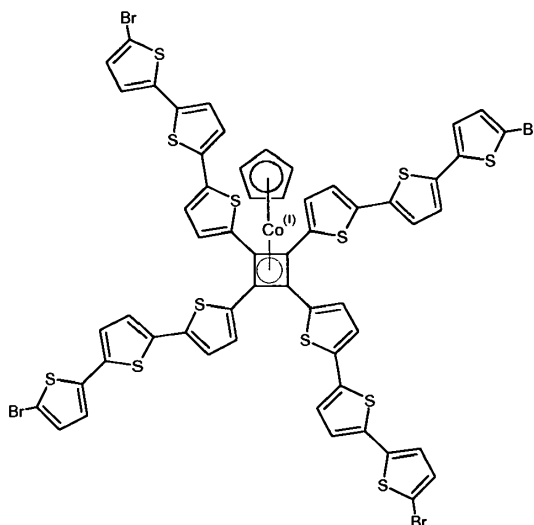
30 En un tubo sellado, se diluyeron 36 mg (2 eq., 62 μmoles) de bis (2,2':5',2''-tertiofen-5''-carbaldehído)acetileno obtenido antes en la primera etapa y 14 mg de ((η2-dimetilfumarat)carbonilo, η5-ciclopentadienil)-cobalto (I) (1,5 equivalente, 45 μmoles) en 1 ml de etanol y 14 ml de THF. Se calentó el medio de reacción a 150°C en microondas (90 vatios, régimen estacionario) durante 45 min. Después, los disolventes se evaporaron bajo presión reducida, y el producto bruto se filtró después con etanol (25 ml). La pasta resultante se filtró con diclorometano, para dar el producto esperado en forma de un polvo negro (10 mg, rendimiento: 26%).

35 RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 9,06 (s, 4H) 7,36 (d, J = 5,8; 4H); 7,29 (d, J = 3,5; 8H); 7,15 (dd, J = 3,5; 8,6; 8H); 7,09 - 7,00 (m, 8H); 4,91 (s, 5H).

40 RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 187,90; 148,11; 139,01; 137,21; 137,00; 136,87; 129,38; 128,98; 126,66; 126,49; 125,92; 125,61; 124,73; 86,86; 70,00.

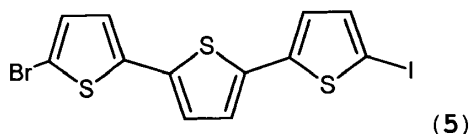
EJEMPLO 3

Síntesis del [1,1',1'',1''']-(η⁴-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2''-tertiofen-5''-bromo]))-(η⁵-ciclopentadienil)-cobalto(I)



5

1) Primera etapa: Síntesis del 2-yodo, 5''-bromo (5,2':5',2''-tertiofen) (compuesto n°5):

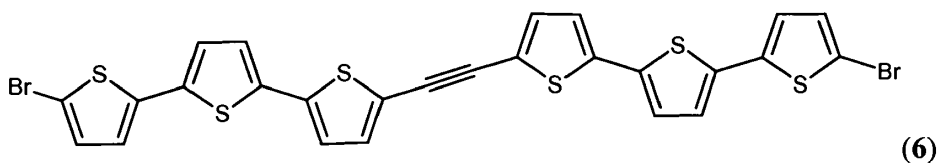


10

Se diluyeron 100 mg (0,27 mmoles) de 2-yodo-(5,2':5',2''-tertiofen) (1) obtenido antes en la primera etapa del ejemplo 1 en 100 ml de metanol a 0°C. Se añadieron después 2 equivalentes de N-bromo-succinimida (NBS, 95 mg, 0,53 mmol). La mezcla se dejó bajo agitación, en la oscuridad, durante 12 h. Se evaporó después el disolvente bajo presión reducida. Se purificó entonces el producto bruto de reacción por cromatografía sobre columna utilizando como eluyente éter de petróleo y después una mezcla éter de petróleo/diclorometano (5/1: v/v). El producto esperado se aisló en forma de un polvo amarillo (115 mg; rendimiento = 95%).

15

2) Segunda etapa: Síntesis del bis-(2,2':5',2''-tertiofen-5''-bromo)acetileno (compuesto 6)



20

Se introdujeron 115 mg (0,25 mmol) de 2-yodo, 5''-bromo (5,2':5',2''-tertiofen) (5) obtenido antes en la etapa anterior, así como 10 mg de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (Pd(Cl₂)(PPh₃)₂) (30 μmoles) y 8 mg de CuI (40 μmoles) en un matraz. Se purgó después el matraz 3 veces (vacío/argón). 50 ml de benceno destilado, 0,36 ml de DBU (7 equivalentes, 1,75 mmoles), 15 μl de TMSA (0,5 equivalente, 0,13 mmoles) y 3 μl de agua destilada (0,4 eq.), en este orden, al medio de reacción. La mezcla se dejó 24 h bajo agitación en la oscuridad a temperatura ambiente. Se evaporó después el disolvente bajo presión reducida, después se purificó el producto bruto mediante el paso sobre una columna cromatográfica (eluyente: diclorometano 5 l). Se aisló el producto bajo la forma de un polvo marrón oscuro (44 mg, rendimiento: 49%). Este compuesto se introdujo directamente en la reacción siguiente.

25

30

3) Tercera etapa: Síntesis del [1,1',1'',1''']-(η⁴-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2''-tertiofen-5''-bromo]))-(η⁵-ciclopentadienil)-cobalto(I)

En un tubo sellado, se diluyeron 44 mg (2 eq., 0,06 μmoles) de bis-(2,2':5',2''-tertiofen-5''-bromo)acetileno (6) obtenido antes en la segunda etapa y 15 mg del compuesto (3) obtenido antes en la etapa 3) del ejemplo 1 (1,5 equivalente, 0,04 μmoles) en 1 ml de etanol y 14 ml de THF. Se calentó el medio de reacción a 150°C en microondas (90 vatios, régimen estacionario) durante 45 min. Después, los disolventes se evaporaron bajo presión reducida, y después el producto bruto se filtró con etanol (25 ml). La pasta resultante se filtró con diclorometano, para dar el producto esperado en forma de un polvo negro (30 mg, rendimiento: 32%).

35

40

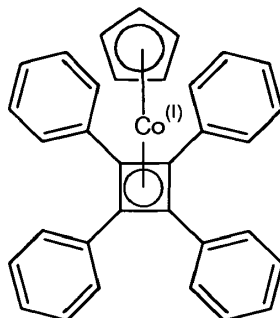
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,26 (d, $J = 3,6$; 8H); 7,16 (dd, $J = 3,5$; 8,4; 8H); 7,23 - 6,99 (m, 8H); 4,85 (s, 5H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 132,77; 131,86; 131,12; 130,58; 130,07; 126,36; 126,08; 125,08; 124,38; 123,91; 123,67; 123,19; 85,31; 68,40.

5

EJEMPLO 4

Síntesis del [1,1',1'',1''''-(η 4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis[bencen]](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I)



10

En un tubo sellado, se diluyeron 45 mg de difenil-acetileno (2 equivalentes, 250 μ moles) y 49 mg del compuesto (3) tal como se preparó aquí antes en la etapa 3) del ejemplo 1 en 1 ml de etanol y 14 ml de THF. Se calentó el medio de reacción a 150°C en microondas (90 vatios, régimen estacionario) durante 45 min. Después, los disolventes se evaporaron bajo presión reducida, y después el producto bruto se filtró con etanol (25 ml). La pasta resultante se filtró con diclorometano. El filtrado de esta segunda filtración se concentró bajo presión reducida para dar un polvo amarillo del producto esperado (60 mg, rendimiento 99%).

15

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 4,65 (s, 5 H); 7,20-7,26 (m, 12 H); 7,46-7,48 (m, 8 H).

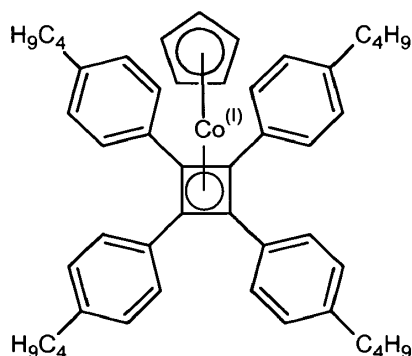
20

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 75,0 (4C); 83,3 (5C); 126,3 (4C); 128,0 (8C); 129,0 (8C); 136,6 (4C). Estos espectros están en acuerdo con los anteriores en la bibliografía: A. Geny *et al.*, Ang. Chem. Int Ed., 2009, 48(10), 1810-1813.

EJEMPLO 5

25

Síntesis del [1,1',1'',1''''-(η 4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis[4-n-butil-bencen]](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I)



30

El protocolo general de complejación/ciclación [2+2] utilizado antes en el ejemplo 4 se aplicó aquí sobre 250 mg (0,98 mmol) de bis[4-n-butil-bencen]acetileno y 185 mg (0,62 mmol) compuesto (3) tal como se preparó antes en la etapa 3) del ejemplo 1, para dar el producto esperado en forma de un polvo amarillo (330 mg, rendimiento = 95%).

35

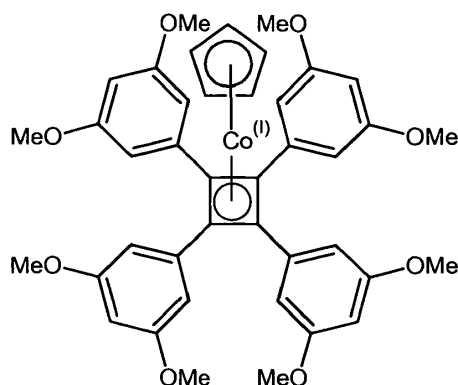
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,37 (d, $J = 8,0$ Hz, 8H); 7,02 (d, $J = 8,0$ Hz, 8H); 4,61 (s, 5H); 2,58 (dd, $J = 8,0$ Hz, 8H); 1,65 (dt, $J = 15,4$; 7,6 Hz, 8H); 1,46 - 1,36 (m, 12H); 0,97 (t, $J = 7,3$ Hz, 2H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 140,63; 133,86; 128,72; 127,83; 83,00; 74,79; 35,60; 33,35; 22,58; 14,03.

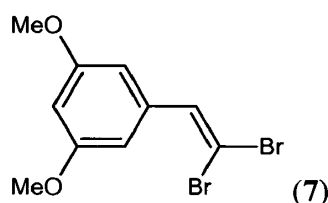
EJEMPLO 6

40

Síntesis del [1,1',1'',1''''-(η 4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis[3,5-dimetoxi-bencen]](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I)



1) Primera etapa: Síntesis del 1-(2,2-dibromo-vinil)-3,5-dimetoxi-benceno (7)



5

Se solubilizaron 2,9 g (9 mmoles) de tetrabromometano con 20 ml de diclorometano destilado en un primer matraz purgado tres veces bajo vacío/argón. Se solubilizaron 4,39 g de trifenilfosfina con 20 ml de diclorometano destilado en un segundo matraz purgado tres veces bajo vacío argón. Se añadió entonces la solución de tetrabromometano, gota a gota a 0°C a la solución de trifenilfosfina. La mezcla resultante se tiñe en naranja brillante, y se dejó entonces bajo agitación durante 15 min.

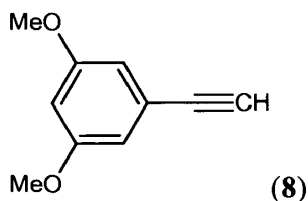
10

Se solubilizaron 1,5 g (9 mmoles) de 3,5-dimetoxibenzaldehído con 20 ml de diclorometano destilado en un matraz purgado tres veces bajo vacío/argón. Se añadió entonces esta solución a la anterior, después se dejó la mezcla así bajo agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. Se agitó después el medio de reacción con agua y después se extrajo tres veces con 50 ml de diclorometano. La fase orgánica se secó entonces sobre sulfato de sodio y después se evaporó el disolvente bajo presión reducida. Después, se purificó el producto bruto de reacción por cromatografía sobre columna utilizando como eluyente una mezcla éter de petróleo / diclorometano 7/3, v/v). El producto se aisló entonces en forma de un sólido transparente (m = 2,02 g, rendimiento 70%).

15

RMN ¹H (400 MHz, CD₃CN) δ 7,42 (s, 1H); 6,69 (dd, J = 2,3; 0,5 Hz, 2H); 6,45 (t, J = 2,3 Hz, 1H); 3,80 (s, 6H). Este espectro está de acuerdo con los anteriores publicados por W.H. Moser *et al.*, J. Org. Chem., 2006, 71(17), 6542-6546.

25 1) Segunda etapa: Síntesis del 1-etinil-3,5-dimetoxi-benceno (8)



30

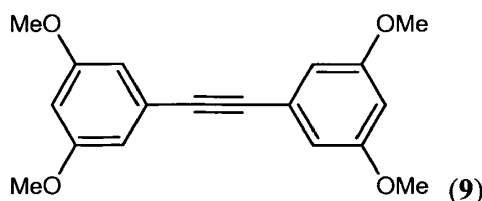
Se depositaron 2,02 g (6,3 mmoles) de compuesto (7) obtenido antes en la etapa anterior en un matraz y después se purgaron tres veces bajo vacío/argón. El sólido se solubilizó entonces en THF y se enfrió a -78°C. Después, se añadieron 19,6 ml de una solución de butil-litio a 1,4 M de hexano. La mezcla se dejó bajo agitación a -78°C durante 1 hora, después a -40°C durante 2 horas. La mezcla se dejó después volver a temperatura ambiente, el exceso de butil-litio se neutralizó con 5 ml de metanol, después se agitó el medio de reacción con agua y se extrajo tres veces con 50 ml de diclorometano. La fase orgánica se secó entonces sobre sulfato de sodio y después se evaporó el disolvente bajo presión reducida. Se obtuvo el producto esperado en forma de un polvo amarillo (m = 1,07 g, rendimiento = 99%).

35

RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 6,65 (s, 2H); 6,47 (s, 1H); 3,78 (s, 6H); 3,04 (s, 1H). Este espectro está de acuerdo con el dado por J. Kalisiak, *et al.*, Org. Lett., 2008, 10(15), 3171-3174.

40

3) Tercera etapa: Síntesis del bis(3,5-dimetoxi-bencen)acetileno (9)



Se añadieron 810 mg (5 mmoles) del compuesto (8) obtenido antes en la etapa anterior, 1,09 mg (5 mmoles) de 3,5-dimetoxi-yodobenceno, 10 mg (50 μ mol) de yoduro cúprico y 35 mg (50 μ moles) de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) en un matraz. Se purgó entonces el matraz 3 veces con argón. Se añadieron entonces 40 ml de trietilamina destilada y la mezcla se agitó después durante 24 horas. El medio de reacción se diluyó entonces con 60 ml de una solución de ácido clorhídrico 6 M y después se extrajo tres veces con 50 ml de diclorometano. La fase orgánica se lavó con 100 ml de solución de sosa 1 M, y después se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó el disolvente bajo presión reducida. Después, se purificó el producto bruto de reacción por cromatografía sobre columna utilizando como eluyente una mezcla éter de petróleo/diclorometano: 1/1, v/v). El producto esperado se aisló entonces en forma de un polvo amarillo (m = 0,99 g, rendimiento = 66%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 6,70 (d, $J = 2,3$ Hz, 4H); 6,47 (t, $J = 2,3$ Hz, 2H); 3,81 (s, 12H). Este espectro está de acuerdo con los anteriormente obtenidos por Y.T. Wu *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed., 2008, 47(51), 9891-9894.

4) Cuarta etapa: Síntesis del [1,1',1'',1'''-(η -4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis[3,5-dimetoxi-bencen]](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I)

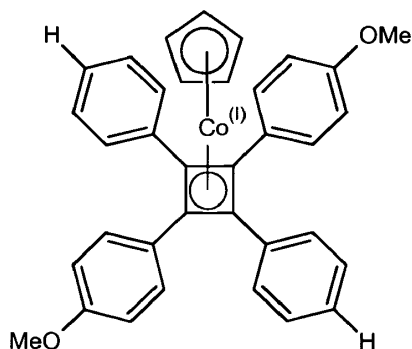
El protocolo general de complejación/ciclación [2+2] utilizado antes en el ejemplo 4 se aplicó aquí sobre 75 mg (0,25 mmoles) del compuesto (9) obtenido antes en la etapa anterior y 56,3 mg (1,5 equivalentes, 0,19 mmoles) de compuesto (3) tal como se preparó anteriormente en la etapa 3) del ejemplo 1, para dar el producto esperado en forma de un polvo amarillo (90 mg, rendimiento 99%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 6,71 (d, $J = 2,2$ Hz, 8H); 6,35 (t, $J = 2,2$ Hz, 4H); 4,67 (s, 5H); 3,68 (s, 12H).

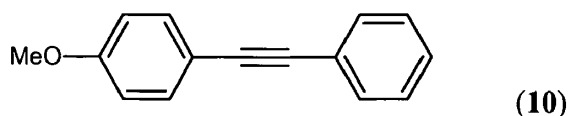
RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 160,14; 138,19; 107,09; 99,20; 83,28; 75,06; 55,25.

EJEMPLO 7

Síntesis del [1,1'-[(1,2,3,4- η)-2,4-bis(4-metoxibencen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis[fenil]](η 5-2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I)



1) Primera etapa: Síntesis del 1-metoxi-4-feniletinil-benceno (10)



Se añadieron 112 mg (1,1 mmol) de etinil-benceno, 259 mg (1,1 mmol) de 4-metoxi-yodobenceno, 2 mg (10 μ moles) de yoduro cúprico y 8 mg (10 μ mol) de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) en un matraz. Se purgó entonces el matraz 3 veces con argón. Se añadieron 20 ml de trietilamina destilada y la mezcla se agitó entonces durante 24 horas. El medio de reacción se diluyó entonces con 20 ml de una solución de ácido clorhídrico 6 M y después se extrajo tres veces con 20 ml de diclorometano. La fase orgánica se lavó con 40 ml de una solución de sosa 1M, y después se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó el disolvente bajo presión reducida. Después, se purificó el

producto bruto de reacción por cromatografía sobre columna utilizando como eluyente una mezcla éter de petróleo diclorometano (7/3; v/v). El producto esperado se aisló entonces en forma de un polvo amarillo (m = 201 mg, rendimiento = 97%).

5 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 7,51 (d, J = 7,8 Hz, 2H); 7,47 (d, J = 8,9 Hz, 2H); 7,33 (m, 3H); 6,88 (d, J = 8,9 Hz, 2H); 3,83 (s, 3H). Este espectro está de acuerdo con el obtenido por B. H. Lipshutz *et al.*, Organic Letters, 2008, 10(17), 3793-3796.

10 2) Segunda etapa: Síntesis del [1,1'-[(1,2,3,4-η)-2,4-bis(4-metoxibencen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis[fenil]](η⁵-2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I)

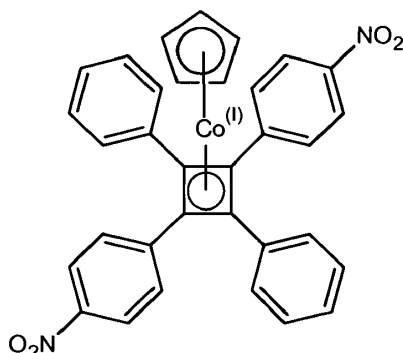
15 El protocolo general de complejación/ciclación [2+2] utilizado anteriormente en el ejemplo 4 se aplicó aquí sobre 21 mg (0,1 mmol) del compuesto (10) obtenido antes en la etapa anterior y 23 mg (1,5 equivalentes, 75 μmoles) de compuesto (3) tal como se preparó antes en la etapa 3) del ejemplo 1, para dar el producto esperado en forma de un polvo amarillo (27 mg, rendimiento 99%).

RMN ¹H (400 MHz, C₆D₆) δ 7,78 (d, J = 6,2 Hz, 4H); 7,67 (d, J = 8,2 Hz, 4H), 7,19 (m, 6H), 6,79 (d, J = 8,7 Hz, 4H), 4,68 (s, 5H), 3,41 (s, 6H).

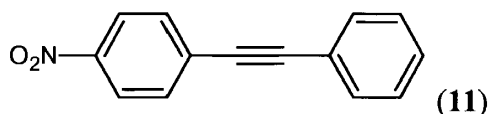
20 RMN ¹³C (101 MHz, CDCl₃) δ 157,99; 136,91; 130,13; 129,98; 128,75; 128,60; 127,88; 125,95; 113,48; 82,98; 55,20; 29,70.

EJEMPLO 8

25 Síntesis del [1,1'-[(1,2,3,4-η)-2,4-bis(4-nitrobencen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis[fenil]](η⁵-2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I)



30 1) Primera etapa: Síntesis del 1-nitro-4-feniletinil-benceno



35 Se añadieron 112 mg (1,1 mmol) de etinil-benceno, 274 mg (1,1 mmol) de 4-nitro-yodobenceno, 2 mg (10 μmoles) de yoduro cúprico y 8 mg (10 μmoles) de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) en un matraz. Se purgó entonces el matraz 3 veces con argón. Se añadieron 20 ml de trietilamina destilada y la mezcla se agitó entonces durante 24 horas. El medio de reacción se diluyó entonces con 20 ml de una solución de ácido clorhídrico 6M y después se extrajo tres veces con 20 ml de diclorometano. La fase orgánica se lavó con 40 ml de una solución de sosa 1M, después se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó el disolvente bajo presión reducida. Después, se purificó el producto bruto de reacción por cromatografía sobre columna utilizando como eluyente una mezcla éter de petróleo/diclorometano (8/2; v/v). El producto (11) esperado se aisló entonces en forma de un polvo amarillo (m = 217 mg, rendimiento = 88%).

45 RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃) δ 8,25 (d, J = 9,0 Hz, 2H); 7,70 (d, J = 9,0 Hz, 2H); 7,62 - 7,56 (m, 2H), 7,45 - 7,40 (m, 3H). Este espectro está de acuerdo con el anteriormente obtenido por T. Mino *et al.*, J. Org. Chem., 2006, 71(25), 9499-9502.

50 2) Segunda etapa: Síntesis del [1,1'-[(1,2,3,4-η)-2,4-bis(4-nitrobencen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis[fenil]](η⁵-2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I)

El protocolo general de complejación/ciclación [2+2], se aplicó aquí sobre 23 mg (0,1 mmoles) del compuesto (11) obtenido antes en la etapa anterior y 23 mg del compuesto (3) (1,5 equivalentes, 75 μ moles) obtenido al final de la etapa 3) del ejemplo 1. El producto bruto se purificó después por cromatografía utilizando como eluyente una mezcla éter de petróleo/diclorometano (1/1, v/v). El producto esperado se aisló entonces en forma de un polvo rojo (m = 27 mg, rendimiento = 94%).

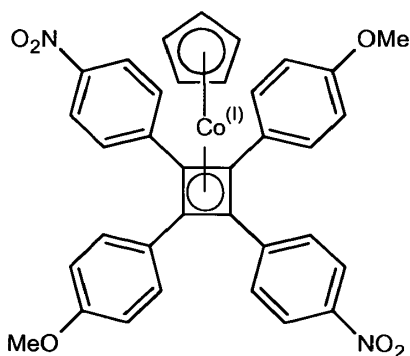
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,05 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H); 7,53 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H); 7,48 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H); 7,45 - 7,36 (m, 6H); 4,72 (s, 5H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 145,56; 145,21; 134,10; 129,62; 128,90; 128,40; 127,97; 127,58; 83,63; 71,86; 29,72.

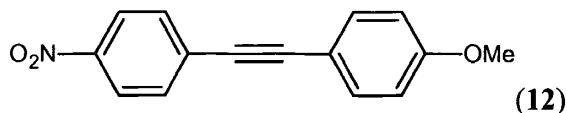
El espectro de absorción de este compuesto se midió con un espectrofotómetro UV-Visible vendido por la compañía Perkin Elmer bajo la referencia de Lambda 650, en solución con 0,1 mmol/ml en diclorometano. Se detalla en la figura 2 anexa en la que la absorbancia en unidades arbitrarias está en función de la longitud de ondas en nm ($\lambda_{\text{max}} = 388$ nm; $\epsilon = 4,1 \cdot 10^4$ $\text{cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$; $E_{\text{gap}} = 2,3$ eV).

EJEMPLO 9

Síntesis del [1,1'-[(1,2,3,4- η)-2,4-bis(4-nitrobenzen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis-4-metoxi-benzen]](η^5 -2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I)



1) Primera etapa: Síntesis del 1-nitro-4-(4-metoxi-etinilbencen)-benceno



Se añadieron en un matraz 500 mg (3,8 mmoles) del compuesto (10) tal como se preparó antes en la etapa 1) del ejemplo 7, 940 mg (3,8 mmoles) de 4-nitro-yodobenceno, 8 mg (38 μ moles) de yoduro cúprico y 30 mg (38 μ moles) de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II). Se purgó entonces el matraz 3 veces con argón. Se añadieron 40 ml de trietilamina destilada y la mezcla se agitó entonces durante 24 horas. El medio de reacción se diluyó entonces con 60 ml de una solución de ácido clorhídrico 6M y después se extrajo tres veces con 50 ml de diclorometano. La fase orgánica se lavó con 100 ml de una solución de sosa 1M, después se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó el disolvente bajo presión reducida. El producto esperado se obtuvo en forma de un polvo amarillo (m = 98 mg, rendimiento = 99%).

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,18 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H); 7,61 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H); 7,49 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H); 6,90 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H); 3,83 (s, 3H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 160,44; 146,67; 133,44; 131,97; 130,68; 123,60; 114,22; 114,12; 95,17; 86,66; 55,36. Este espectro está de acuerdo con el anteriormente obtenido por Y. Nishihara *et al.*, Tet. Lett., 2009, 50(32), 4643-4646.

2) Segunda etapa: Síntesis del [1,1'-[(1,2,3,4- η)-2,4-bis(4-nitrobenzen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis[4-metoxi-benzen]](η^5 -2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I)

Se aplicó aquí el protocolo general de complejación/ciclación [2+2], sobre 63 mg (0,25 mmol) del compuesto (12) obtenido antes en la etapa anterior y 56 mg del compuesto (3) tal como se obtiene anteriormente en la etapa 3) del ejemplo 1 (1,5 equivalentes, 190 μ moles). El producto bruto se purificó después mediante cromatografía utilizando como eluyente una mezcla éter de petróleo/diclorometano (1/1; v/v). El producto esperado se aisló en forma de un polvo rojo (m = 74 mg, rendimiento = 95%).

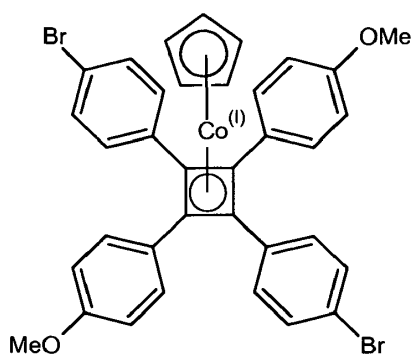
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 8,03 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H); 7,47 (dd, $J = 8,4, 6,4$ Hz, 8H); 6,92 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H); 4,68 (s, 5H); 3,90 (s, 6H).

5 RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 159,01; 145,77; 145,42; 130,95; 127,65; 125,74; 123,49, 114,07; 83,39; 77,21; 72,11; 55,35.

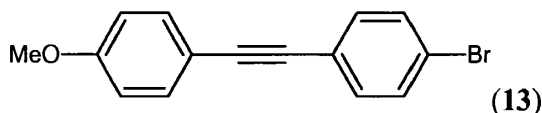
10 El espectro de absorción de este compuesto se midió con un espectrofotómetro UV-Visible vendido por la compañía Perkin Elmer bajo la referencia Lambda 650, en solución a 0,1 mmol/ml en diclorometano. Se detalla en la figura 3 anexa en la que la absorbancia en unidades arbitrarias está en función de la longitud de ondas en nm ($\lambda_{\text{max}} = 396$ nm; $\epsilon = 3,4 \cdot 10^4 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$; $E_{\text{gap}} = 2,1$ eV).

EJEMPLO 10

15 Síntesis del $[1,1'-[(1,2,3,4-\eta)-2,4\text{-bis}(4\text{-bromobencen})-1,3\text{-ciclobutadien-1,3-diiil}] \text{bis}[4\text{-metoxi-bencen}]](\eta^5\text{-2,4-ciclopentadien-1-il})\text{-cobalto(I)}$



20 1) Primera etapa: Síntesis del 1-metoxi-4-(4-bromo-etinilbencen)-benceno

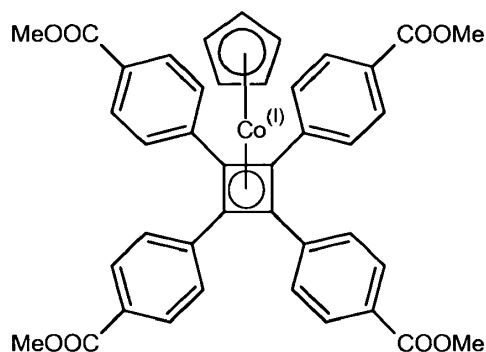


25 Se añadieron en un matraz 200 mg (1,1 mmol) del compuesto (10) tal como se preparó anteriormente en la etapa 1) del ejemplo 7, 259 mg (1,1 mmol) de 4-metoxi-yodobenceno, 2 mg (10 μmoles) de yoduro cúprico y 8 mg (10 μmoles) de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II). Se purgó entonces el matraz 3 veces con argón. Se añadieron 20 ml de trietilamina destilada y la mezcla se agitó entonces durante 24 h. Se diluyó entonces el medio de reacción con 20 ml de una solución de ácido clorhídrico 6M y después se extrajo tres veces con 20 ml de diclorometano. Se lavó la fase orgánica con 40 ml de una solución de sosa 1M, después se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó el disolvente bajo presión reducida. El producto bruto de la reacción se purificó después por cromatografía sobre columna utilizando como eluyente una mezcla éter de petróleo/diclorometano (1/1; v/v). El producto esperado se aisló entonces en forma de un polvo amarillo ($m = 287$ mg, rendimiento = 99%).

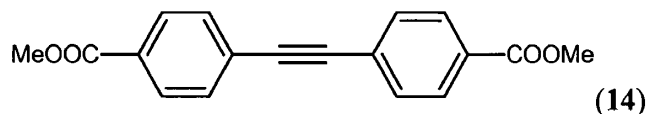
30 RMN ^1H (400 MHz, CD_3CN) δ 7,50 - 7,42 (d+d $J = 8,9, 8,4$ Hz, 4H); 7,36 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 6,88 (d, $J = \text{Hz}$, 2H); 3,83 (s, 3H). Este espectro está de acuerdo con el anteriormente obtenido por G.W. Kabalka, *et al.*, Tet. Lett., 2006, 47(7), 1133-1136.

EJEMPLO 11

40 Síntesis del $[1,1',1'',1''']\text{-}(\eta^4\text{-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail})\text{tetrakis}[4\text{-benzoato de metilo}](\eta^5\text{-ciclopentadienil})\text{-cobalto(I)}$



1) Primera etapa: Síntesis del 4,4'-etin-1,2-diildibenzoato de dimetilo



5

Se añadieron en un matraz 1 g (3,8 mmoles) de metiléster del ácido 4-yodo-benzoico, 72 mg (0,39 mmoles) de yoduro cúprico y 154 mg (0,22 mmoles) de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II). Se purgó entonces el matraz 3 veces con argón. Se añadieron 80 ml de benceno destilado, 4 g (26,6 mmoles) de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-eno, 0,2 g (1,9 mmol) de trimetil-silil-acetileno y 22 μ l (1,5 mmol) de agua, y se agitó entonces la mezcla durante 24 horas en la oscuridad. Se diluyó entonces el medio de reacción con 20 ml de una solución de ácido clorhídrico 6M y después se extrajo tres veces con 20 ml de diclorometano. Se lavó la fase orgánica con 40 ml de una solución de sosa 1 M, después se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó el disolvente bajo presión reducida. El producto bruto de la reacción se purificó después por cromatografía sobre columna utilizando como eluyente una mezcla éter de petróleo/acetato de etilo (3/1; v/v). El producto esperado se aisló entonces en forma de un polvo blanco (m = 394 mg, rendimiento = 72%).

10

15

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,97 (d, $J = 8,5$ Hz, 1 H); 7,53 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H); 3,86 (s, 2H).

20 Este espectro estaba de acuerdo con el obtenido anteriormente por Y.T. Wu *et al.*, Angew. Chem. Int., Ed. 2008, 47(51), 9891-9894.

2) Segunda etapa: Síntesis del [1,1',1'',1'''-(η^4 -1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis[4-benzoato de metilo]](η^5 -ciclopentadienil)-cobalto(I)

25

El protocolo general de complejación/ciclación [2+2], se aplicó aquí sobre 100 mg (0,34 mmoles) del compuesto (14) obtenido antes en la etapa anterior y 76 mg del compuesto (3) obtenido antes en la etapa 3) del ejemplo 1 (1,5 equivalentes, 0,25 mmoles), para dar el producto esperado en forma de un polvo amarillo (96 mg, rendimiento 80%).

30

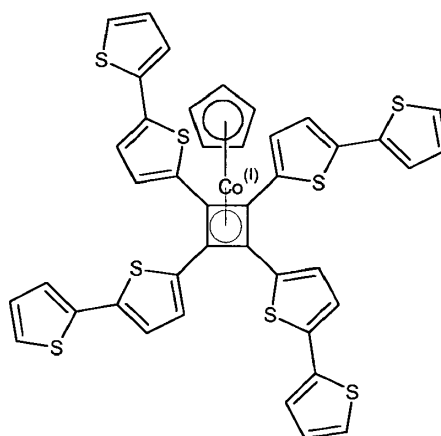
RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ 7,90 (d, $J = 8,5$ Hz, 8H); 7,46 (d, $J = 8,5$ Hz, 8H); 4,65 (s, 5H); 3,93 (s, 12H).

RMN ^{13}C (101 MHz, CDCl_3) δ 167,00; 141,20; 129,63; 128,68; 128,47; 83,86; 77,48; 77,16; 76,84; 74,91; 52,31.

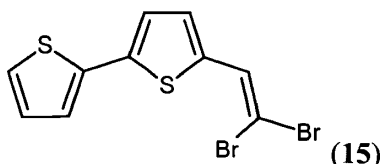
35

EJEMPLO 12

Síntesis del [1,1',1'',1'''-(η^4 -1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis[2,2',5'-bitiofen]](η^5 -ciclopentadienil)-cobalto(I)



1) Primera etapa: Síntesis del 5-(2,2-dibromoetenil)-2,2'-bitiofeno



5

Se solubilizaron 3,4 g (10,2 mmoles) de tetrabromometano con 20 ml de diclorometano destilado en un primer matraz purgado con argón. Se solubilizaron 5,4 g (20,4 mmoles) de trifenilfosfina con 20 ml de diclorometano destilado en un segundo matraz purgado tres veces con argón. Se añadió la solución de tetrabromometano gota a gota a 0°C a la solución de trifenilfosfina. La mezcla resultante se tiñó en naranja brillante, y se dejó bajo agitación durante 15 min.

10

Paralelamente, se solubilizó 1 g (5,1 mmoles) de 2-(carboxaldehído)-(5,2'-bitiofeno) con 20 ml diclorometano destilado en un matraz purgado tres veces con argón. Esta solución se añadió entonces a la mezcla de la solución de tetrabromometano y de la solución de trifenilfosfina, después la mezcla resultante se dejó así bajo agitación durante 2 horas a temperatura ambiente. El medio de reacción se agitó después con agua y después se extrajo tres veces con 50 ml de diclorometano. Se secó entonces la fase orgánica sobre sulfato de sodio y después se evaporó el disolvente bajo presión reducida. El producto bruto de la reacción se purificó después por cromatografía sobre columna utilizando diclorometano como eluyente. El producto (15) esperado se aisló entonces en forma de un sólido amarillo (m = 1,55 g, rendimiento = 90%).

15

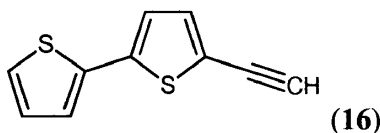
20

RMN ¹H: (CDCl₃ 400 MHz): δ 7,03 (dd, 1H); 7,09 (d, 1H); 7,13 (d, 1H); 7,24 (d, 1H); 7,27 (d, 1H).

25

Este espectro está de acuerdo con el obtenido anteriormente por T. B. Patrick *et al.*, J. Org. Chem., 1974, 39(25), 3791-2.

2) Segunda etapa: Síntesis del 5-etinil-2,2'-bitiofeno



30

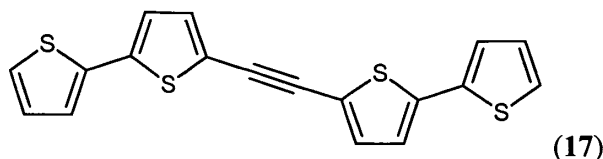
Se depositaron 1,55 g (4,6 mmoles) del compuesto (15) obtenido antes en la etapa anterior en un matraz, después se purgó tres veces con argón. El sólido se solubilizó entonces en THF y se enfrió a -78°C. Después, se añadieron 3,68 ml de una solución de butil-litio a 2,5M de hexano. La mezcla se dejó bajo agitación a -78°C durante 1 hora y después a -40°C durante 2 horas. La mezcla se dejó volver después hasta temperatura ambiente, se neutralizó el exceso de butil-litio con 5 ml de metanol, y después se agitó el medio de reacción con agua y se extrajo tres veces con 50 ml de diclorometano. La fase orgánica se secó entonces sobre sulfato de sodio y después se evaporó el disolvente bajo presión reducida. Después, se purificó el producto bruto de reacción por cromatografía sobre columna utilizando éter de petróleo como eluyente. Se obtuvo el producto (16) esperado en forma de un sólido negro (m = 624 mg, rendimiento = 71%).

35

40

RMN ¹H: (CDCl₃, 400 MHz): δ 7,25 (dd J = 1,2; 5,1 Hz, 1 H); 7,19 (dd, J = 1,2; 3,6 Hz, 1H); 7,18 (dd, J = 0,5; 3,6 Hz, 1H); 7,01-7,04 (m, 2H); 3,40 (d, J = 0,5 Hz). Este espectro está de acuerdo con el obtenido anteriormente por T. B. Patrick, *et al.*, J. Org. Chem., 1974, 39(25), 3791-2.

3) Tercera etapa: Síntesis del bis-2-(5,2'-bitiofen)acetileno



Se añadieron en un matraz 0,291 mg (1,5 mmoles) del compuesto (16) obtenido antes en la etapa anterior, 444 mg (1,5 mmoles) de 2-yodo-(5,2'-bitiofen), 3 mg (15 μ moles) de yoduro cúprico y 11 mg (15 μ moles) de cloruro de bis-(trifenilfosfina)paladio(II). Se purgó entonces el matraz 3 veces con argón. Se añadieron 40 ml de trietilamina destilada y se agitó entonces la mezcla durante 24 horas. Se diluyó entonces el medio de reacción con 60 ml de una solución de ácido clorhídrico 6M y después se extrajo tres veces con 50 ml de diclorometano. Se lavó la fase orgánica con 100 ml de una solución de sosa 1M, después se secó sobre sulfato de sodio y se evaporó el disolvente bajo presión reducida. Después, se purificó el producto bruto de reacción por cromatografía sobre columna (eluyente éter de petróleo). El producto (17) esperado se aisló entonces en forma de un polvo amarillo ($m = 512g$, rendimiento = 96%).

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7,25 (d, $J = 5,1Hz$, 2H); 7,20 (d, $J = 3,6 Hz$, 2H); 7,18 (d, $J = 3,8 Hz$, 2H); 7,07 (d, $J = 3,8 Hz$, 2H); 7,20 (dd, $J = 5,1; 3,6 Hz$, 2H). Este espectro está de acuerdo con el obtenido anteriormente por J. Nakayama *et al.*, Heterocycles, 1992, 34(8), 1487-90.

4) Cuarta etapa: Síntesis del [1,1',1'',1'''-(η 4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis[2,2',5'-bitiofen]](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I)

El protocolo general de complejación/ciclacion [2+2], se aplicó aquí sobre 51 mg (0,145 mmoles) del compuesto (17) obtenido antes en la etapa anterior y 28 mg del compuesto (3) obtenido antes en la etapa 3) del ejemplo 1 (1,5 equivalentes, 0,11 mmoles), para dar el producto esperado en forma de un polvo negro (53 mg, 83%).

RMN 1H (400 MHz, $CDCl_3$) δ 7,26 (m, 4H), 7,10 (d, $J = 3,7$, 4H); 7,05 - 7,00 (m, 8H); 4,85 (s, 5H).

El espectro de absorción de este compuesto se midió con un espectrofotómetro UV-Visible vendido por la compañía Perkin Elmer bajo la referencia de Lambda 650, en solución a 0,24 mmol/ml de diclorometano. Se detalla en la figura 4 anexa en la que la absorbancia en unidades arbitrarias está en función de la longitud de ondas en nm ($\lambda_{max} = 354$ nm; $\epsilon = 5,1 \cdot 10^4$ $cm^{-1} \cdot L \cdot mol^{-1}$; $E_{gap} = 2,0$ eV).

EJEMPLO 13

Preparación de células de conversión fotovoltaica y estudios de sus propiedades

Se prepararon diferentes células de conversión fotovoltaicas que utilizan diferentes compuestos de la fórmula (I). El protocolo general de preparación de estas células es el siguiente.

Se decapó parcialmente una placa de vidrio (25 x 23 mm) cubierta de una capa de ITO como electrodo positivo (10-100 Ω/sq , Sigma Aldrich) con una solución de ácido clorhídrico al 18% en vol y de $Fe(Cl_3)$, a temperatura ambiente durante un minuto. La placa así decapada se lavó con un agente de limpieza a base de agentes tensioactivos aniónicos y no iónicos, de agentes estabilizantes, de alcalis y de agentes secuestrantes vendidos bajo la denominación comercial de Decon 90[®] por la compañía DECON, después con acetona (20 min, ultrasonido), etanol (20 min, ultrasonido), y bajo irradiación UV/ O_3 durante 30 min.

Se depositó después por vía húmeda una capa de 20 nm de PEDOT:PSS (depósito centrífugo, 22 μ l de una solución a 4,05 ml de PEDOT:PSS en 4,95 ml de agua, después llegado el caso se vuelve a cocer a 110°C durante 30 min. (véase la tabla I) en un horno tubular bajo flujo de nitrógeno). Se depositó después una capa activa de 80 nm por vía húmeda a partir de una solución que comprende un compuesto de la fórmula (I) y PCBM en 1,2-diclorometano para las células n° 4, 5 y 6 o en clorobenceno para las células n° 1, 2 y 3 (depósito centrífugo, 150 s, 200 rpm, soluciones a diferentes relaciones másicas compuestas de la fórmula (I)/PCBM). Una recocción de 30 min a 120°C se efectuó entonces eventualmente en un horno tubular bajo flujo de nitrógeno (véase la tabla I). Después, se depositó por evaporación una capa de 0,8 nm de LiF (capa tampón) y de 80 nm de aluminio (electrodo negativo), en una cámara de ultravacío.

En este ejemplo, los compuestos de fórmula (I) utilizados son el [1,1',1'',1'''-(η 4-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis[2,2',5',2'',5'''-tertiofen]](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I) tal como se preparó anteriormente en el ejemplo 1 y el [1,1'-[(1,2,3,4- η)-2,4-bis(4-nitrobenzen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis[4-metoxi-benzen]](η 5-2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I) tal como se preparó antes en el ejemplo 9.

Las diferentes células preparadas son detalladas en la tabla 1 siguiente:

TABLA 1

5

Célula	Compuesto de fórmula (I)	Relación másica compuesto (I) / PCBM	Concentración de la solución de capa activa (mg/ml)	Velocidad de depósito de capa activa	Recocción de PEDOT:PSS	Recocción de la capa activa
1	Ej. 9	1/1	30	1000 rpm / 50 s	Sí	No
2	Ej. 1	1/1	30	500 rpm / 30 s	Sí	No
3	Ej. 1	1/1	30	500 rpm / 50 s	Sí	Sí
4	Ej. 1	1/2	25	200 rpm / 150 s	Sí	No
5	Ej. 1	1/4	40	200 rpm / 150 s	Sí	No
6	Ej. 1	1/2	15	200 rpm / 150 s	No	No

Estas diferentes células se ensayaron después en conversión fotovoltaica sobre una estación micro-punta, bajo una iluminación AM 1,5 de un simulador de radiación solar equipado de una lámpara Xenon de 150 W, vendido por la compañía Lot Oriel. Las mediciones se efectuaron con una estación micropunta acoplada a un fuentómetro (Keithley 2602 SourceMetre).

10

La superficie estándar de los electrodos estaba comprendida entre 0,03 mm² y 0,15 mm², y la potencia de la superficie incidente era de 75 o 100 mW/cm².

15 Para cada célula, se realiza una curva corriente-tensión (I = f(V)) en la oscuridad y bajo iluminación (no representada).

El factor de forma (FF) se calculó según la fórmula siguiente:

20

$$FF = \frac{P_{max}}{P_{max_{abs}}} = \frac{I_{pm} \times V_{pm}}{I_{sc} \times V_{oc}}$$

en la que:

25

P_{max} = Potencia máxima medida

P_{max_{abs}} = Potencia máxima absoluta

I_{pm} = Intensidad a la potencia máxima

30

V_{pm} = Tensión a la potencia máxima

I_{sc} = Intensidad de cortocircuito

35

V_{oc} = Tensión de cortocircuito

El rendimiento (η) de cada una de las células se calculó según la fórmula siguiente:

40

$$\eta = \frac{P_{max}}{P_i} = \frac{I_{pm} \times V_{pm}}{P_{is} \times S} = \frac{FF \times I_{sc} \times V_{oc}}{P_{is} \times S}$$

en la que:

P_i = Potencia incidente

45

P_{is} = Potencia de superficie incidente

S = Superficie del electrodo

Los rendimientos de cada una de las células se dan en la tabla 2 siguiente:

TABLA 2

Célula	V_{oc} (mV)	Rendimiento de conversión fotovoltaica (%)	FF (%)
1	403	0,005	26
2	659	0,15	25
3	670	0,17	30
4	523	0,17	26
5	483	0,16	28
6	608	0,35	30

5 Los valores dados en la tabla 2 anterior resultan del cuadrante 4 de las curvas $I = f(V)$ (cuarto inferior derecho, abscisas > 0 y ordenadas < 0).

10 Estos resultados muestran que las células de conversión fotovoltaicas presentan un V_{oc} que puede alcanzar 600 mV, lo que es comparable al obtenido con las células con mejor rendimiento actualmente en la bibliografía actual (célula Konarka P3HT/PCBM: $V_{oc} < 650$ mV; C.J. Brabec *et al.*, Adv. Mater., 2009, 21, 1323-1338).

15 El V_{oc} es un marcador del ajuste de los niveles electrónicos entre donante de electrón (compuesto de fórmula I) y el aceptor de electrones (aquí el PCBM). La presencia del núcleo de cobalto desempeña un gran papel en este buen posicionamiento de los niveles electrónicos de los compuestos de la fórmula (I). Estos resultados son muy sorprendentes en la medida en la que los mejores rendimientos de conversión se obtienen con las células preparadas sin recocción, lo que es contrario a la enseñanza de la bibliografía.

EJEMPLO 14

20 Preparación de dos células de conversión fotovoltaica conforme a la invención

En este ejemplo, se prepararon y ensayaron dos células de conversión fotovoltaica que tienen tamaños de electrodos diferentes, utilizando en la capa activa el compuesto sintetizado antes en el ejemplo 1 como donante de electrón y PCBM como aceptor de electrones.

25 Se utilizó el protocolo general de preparación de las células fotovoltaicas dado antes en el ejemplo 13, con las especificidades siguientes:

- todas las etapas de fabricación y de ensayo de la célula se efectuaron en caja de guantes en atmósfera inerte (N_2).

30 - depósito de una capa de 20 nm PEDOT:PSS (22 μ l, depósito de una gota de la solución, después revestimiento centrífugo a 2000 rpm durante 50 s, sin recocción);

35 - depósito de una capa activa de 100 nm a partir de una solución del compuesto sintetizado en el ejemplo 1 (10 mg) y de PCBM (20 mg) en diclorometano, habiendo sido dicha solución sometida a unos ultrasonidos durante 20 min y filtrada sobre filtro de PTFE 0,2 μ m (17 μ l de solución, depósito de una gota de solución sobre la muestra, después revestimiento centrífugo a 350 rpm durante 200 s después 2000 rpm durante 5s, sin recocción);

- depósito de LiF por vía gaseosa: evaporación de 8 Å de LiF;

40 - depósito de aluminio por vía gaseosa: evaporación de 80 nm de Al.

La célula n°7 se preparó según este protocolo utilizando unos electrodos de 7,5 mm² y una potencia de 75 mW y la célula n°8 utilizando unos electrodos de 5 mm² y una potencia incidente de 100 mW.

45 Las curvas obtenidas I (en amperio) = $f(V)$ (en voltio) para cada una de las células son dadas respectivamente por las figuras 5 y 6 anexas.

50 En la figura 5, la curva más baja corresponde a la característica corriente-tensión bajo iluminación, y la curva más alta corresponde a la característica corriente-tensión en la oscuridad. En la figura 6, la curva trazada con los círculos vacíos (o) corresponde a la característica corriente-tensión bajo iluminación y la curva trazada con los signos (+) corresponde a la característica corriente-tensión en la oscuridad. Los rendimientos de cada una de estas células se detallan en la tabla 3 siguiente:

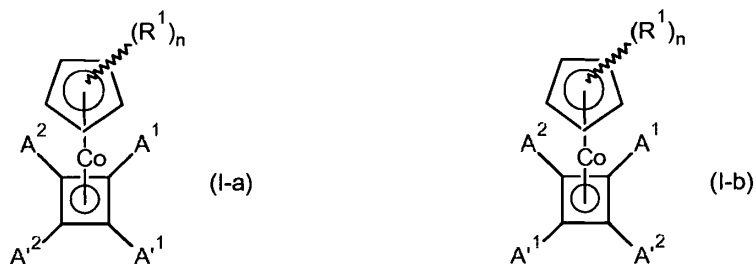
TABLA 3

Célula	I_{sc} (mA)	J_{sc} (mA/cm ²)	V_{oc} (mV)	FF (%)	η (%)
7	-0,254	3,38	739	29,2	0,98
8	-0,241	4,87	737	31,3	1,11

5 Estos resultados demuestran los rendimientos muy buenos de las células fotovoltaicas conformes a la invención. En efecto, las mejores células de conversión fotovoltaicas conocidas hoy día en las que la capa activa está compuesta de un compuesto de tipo p (aquí compuesto de fórmula (I)) y de un compuesto de tipo n (aquí PCBM), que son ambos "pequeñas" moléculas, es decir compuestos no poliméricos, conducen generalmente a un rendimiento máximo inferior al 1%.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de por lo menos un complejo de cobalto de fórmula (I-a) o (I-b) siguiente:

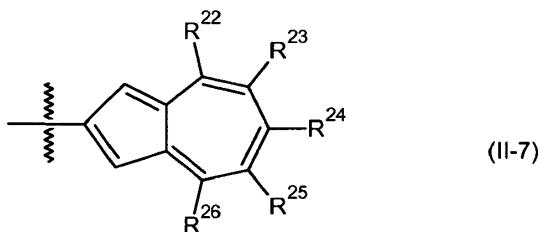
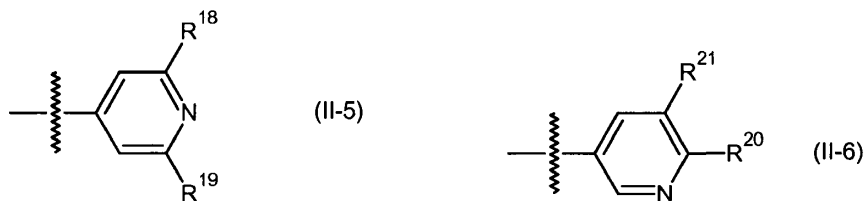
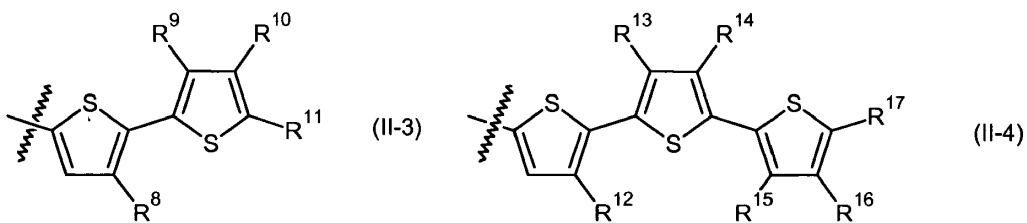
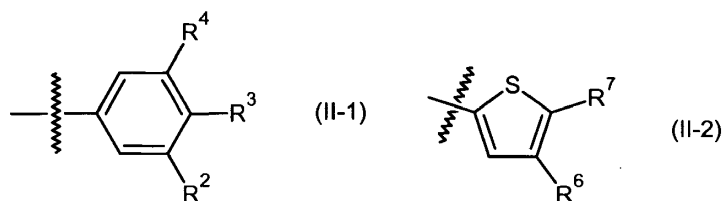


en las que:

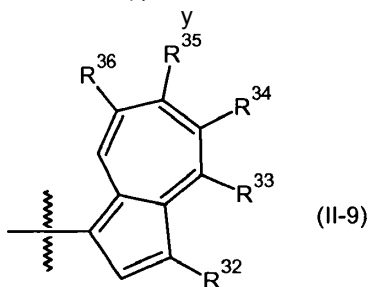
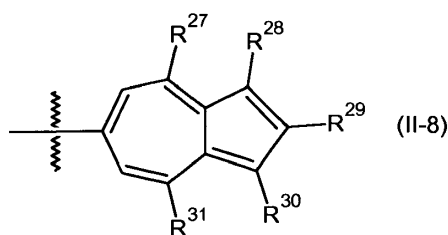
10 - n es un número entero que varía de 0 a 5;

- R¹ se selecciona de entre I, alquilo de C₁-C₁₂, trimetilsililo, HgCl, -C(O)alquilo de C₁-C₄, y un grupo oxazol eventualmente sustituido con un radical alquilo de C₁-C₄, entendiéndose que cuando n>1, todos los radicales R¹ de un compuesto de fórmula (I-a) o (I-b) dado son idénticos,

15 - los grupos A¹, A¹, A² y A² son idénticos de dos en dos y se seleccionan de entre los grupos de fórmulas (II-1) a (II-9) siguientes:



25



5 en las que:

- R², R³, y R⁴, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, de yodo o de bromo, un radical nitro, alquilo lineal de C₁-C₁₂, trifluorometilo, dialquil (C₁-C₄)amino, -C(O)alquilo de C₁-C₄ o alcoxi de C₁-C₄ lineal;

10 - R⁶, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹², R¹³, R¹⁴, R¹⁵ y R¹⁶, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno o de bromo, un radical alquilo de C₁-C₁₂ lineal o alcoxi de C₁-C₄ lineal, R⁹ y R¹⁰ juntos y/o R¹³ y R¹⁴ juntos y/o R¹⁵ y R¹⁶ juntos, pueden también formar un grupo etilendioxi (-O-(CH₂)₂-O-);

15 - R⁷, R¹¹ y R¹⁷, representan un átomo de hidrógeno, de bromo o de yodo, un radical nitro, alquilo de C₁-C₁₂ lineal, alcoxi de C₁-C₄ lineal, -CHO, -C(O)alquilo de C₁-C₄, -C(O)alcoxi de C₁-C₄ o un anillo tiofeno que tiene eventualmente uno o varios sustituyentes seleccionados de entre Br, I, nitro, alquilo de C₁-C₁₂ lineal, alcoxi de C₁-C₄ lineal, -C(O)alquilo de C₁-C₄, y -C(O)alcoxi de C₁-C₄;

20 - R¹⁸ a R³⁶, idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, un radical alcoxi de C₁-C₄ lineal, un radical nitro o -C(O)alcoxi de C₁-C₄,

a título de donante de electrón, y en combinación con un aceptor de electrón, para la preparación de una capa activa (heterounión) en una célula de conversión fotovoltaica.

25 2. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que n es igual a 1 o 2, y el o los radicales R₁ representa(n) un radical metilo.

3. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que los complejos de fórmulas (I-a) y (I-b) se seleccionan de entre:

- 30 - el [1,1',1'',1'''-(η⁴-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[bencen]](η⁵-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1'',1'''-(η⁴-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-4-n-butil-bencen]](η⁵-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 35 - el [1,1',1'',1'''-(η⁴-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[3,5-dimetoxi-bencen]](η⁵-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1'-[(1,2,3,4-η)-2,4-bis(4-metoxibencen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis[fenil]](η⁵-2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I);
- 40 - el [1,1'-[(1,2,3,4-η)-2,4-bis(4-nitrobencen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis[fenil]](η⁵-2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I);
- el [1,1'-[(1,2,3,4-η)-2,4-bis(4-nitrobencen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis[4-metoxi-bencen]](η⁵-2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I);
- 45 - el [1,1'-[(1,2,3,4-η)-2,4-bis(4-bromobencen)-1,3-ciclobutadien-1,3-diil]bis[4-metoxi-bencen]](η⁵-2,4-ciclopentadien-1-il)-cobalto(I);
- el [1,1',1'',1'''-(η⁴-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[4-benzoato de metilo]](η⁵-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 50 - el [1,1',1'',1'''-(η⁴-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[2,2',5',bitiofen]]-(η⁵-ciclopentadienil)-cobalto(I);

- el [1,1',1",1'''-(η 4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis[2,2',5',2",5"-ter-tiofen]](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-carbaldehído])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 5 - el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-bromo])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-metoxi])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 10 - el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-nitro])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-(4,4',4")-trishexil])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 15 - el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-dodecil])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-tertiofen-5"-yodo])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-bis-1,3-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-nitro], bis 2,4-[2,5,2',5',2"-tertiofen-5"-metoxi])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 20 - el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-bis-1,3-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-bromo], bis-2,4-[2,5,2',5',2"-tertiofen-5"-metoxi])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 25 - el [1,1',1",1'''-(η 4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[2-tionil]] (η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η 4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[3-piridil]] (η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η 4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[4-piridil]] (η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 30 - el [1,1',1",1'''-(η 4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[1-azulenil]] (η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η 4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[2-azulenil]] (η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I); y
- 35 - el [1,1',1",1'''-(η 4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[6-azulenil]] (η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I).
4. Utilización según la reivindicación 1, caracterizada por que los complejos de fórmula (I-a) y (I-b) se seleccionan de entre:
- 40 - el [1,1',1",1'''-(η 4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis-[2,2',5',bitiofen]](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η 4-1,3-ciclobutadien-1,2,3,4-tetrail)tetrakis[2,2',5',2",5"-ter-tiofen]](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-carbaldehído])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 45 - el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-bromo])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-metoxi])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 50 - el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-nitro])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-(4,4',4")-trishexil])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 55 - el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-dodecil])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-tetrakis-1,2,3,4-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-yodo])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I);
- 60 - el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-bis-1,3-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-nitro], bis-2,4-[2,5,2',5',2"-tertiofen-5"-metoxi])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I); y
- el [1,1',1",1'''-(η 4-ciclobutadien-bis-1,3-[2,5,2',5',2"-ter-tiofen-5"-bromo], bis-2,4-[2,5,2',5',2"-tertiofen-5"-metoxi])](η 5-ciclopentadienil)-cobalto(I).
- 65
5. Célula de conversión fotovoltaica que comprende al menos un soporte, un electrodo positivo, una capa activa que

comprende al menos un donante de electrones y al menos un aceptor de electrones, y un electrodo negativo, estando dicha célula caracterizada por que el donante de electrones se selecciona de entre los compuestos de fórmula (I-a) y (I-b) tales como se definen en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.

- 5 6. Célula según la reivindicación 5, caracterizada por que el aceptor de electrones se selecciona de entre los derivados de fullereno, los nanotubos de carbono, los derivados de perileno y los derivados de tetracianoquinodimetano.
- 10 7. Célula según la reivindicación 6, caracterizada por que el aceptor de electrones es el [6,6]-fenil-C61-butirato de metilo.
8. Célula según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizada por que la relación másica compuesto de fórmula (I-a) o (I-b)/aceptor de electrones varía de 2/1 a 1/4.
- 15 9. Célula según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, caracterizada por que el electrodo negativo es un electrodo de aluminio
- 20 10. Célula según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 9, caracterizada por que una capa tampón está intercalada entre la capa activa y el electrodo positivo, estando dicha capa tampón constituida de una mezcla de poli(3,4-etilendioxitiofeno) y de poli(estirensulfonato) de sodio.
- 25 11. Célula según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que una capa tampón está intercalada entre la capa activa y el electrodo negativo, estando dicha capa tampón constituida de una capa de fluoruro de litio.

FIGURA 1

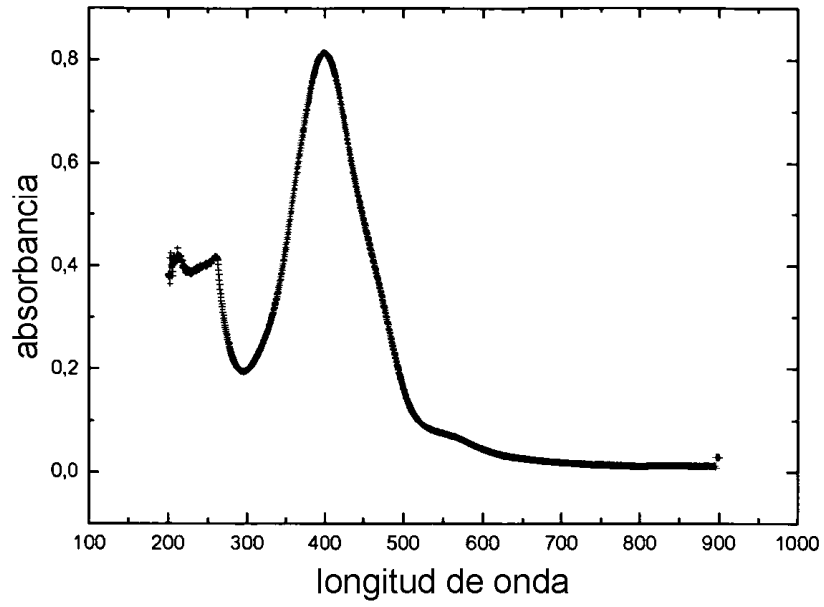


FIGURA 2

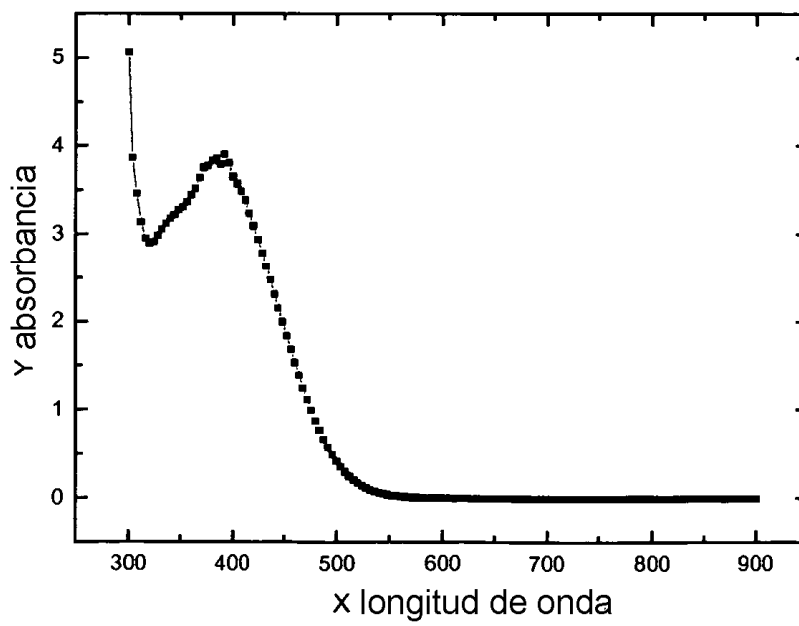


FIGURA 3

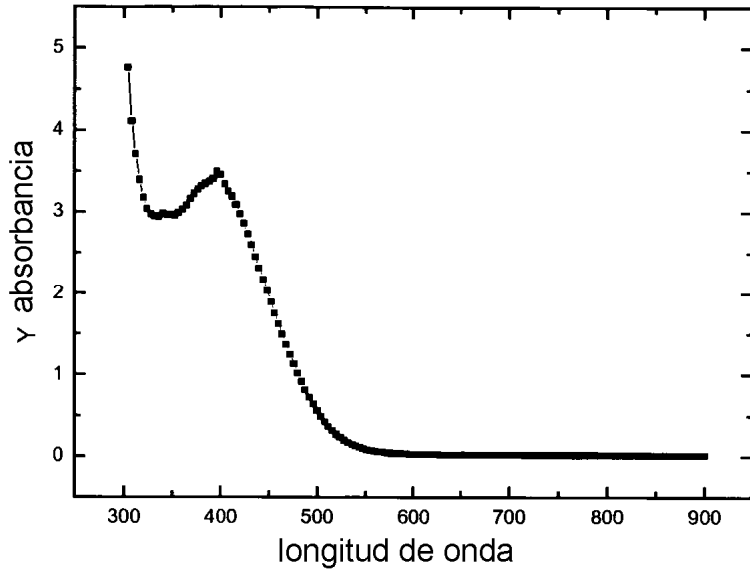


FIGURA 4

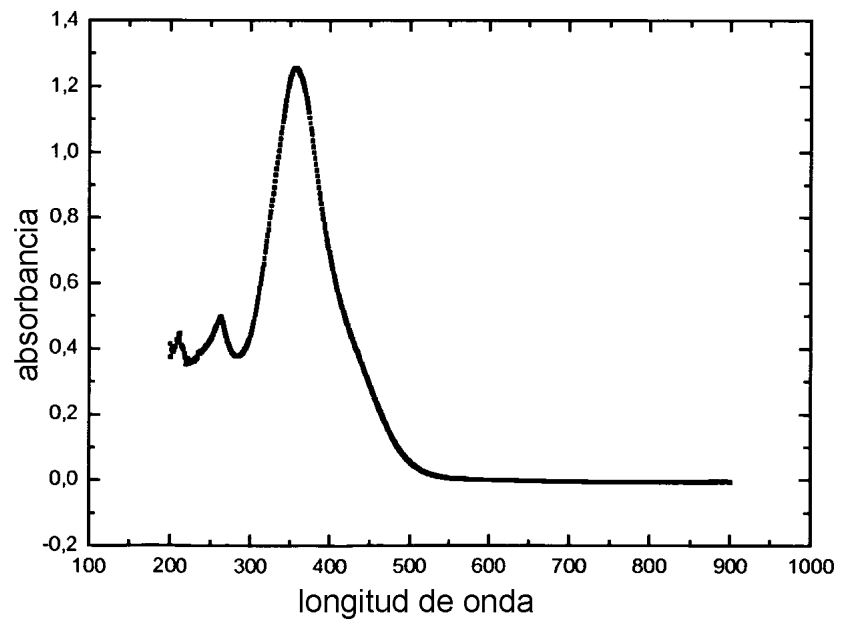


FIGURA 5

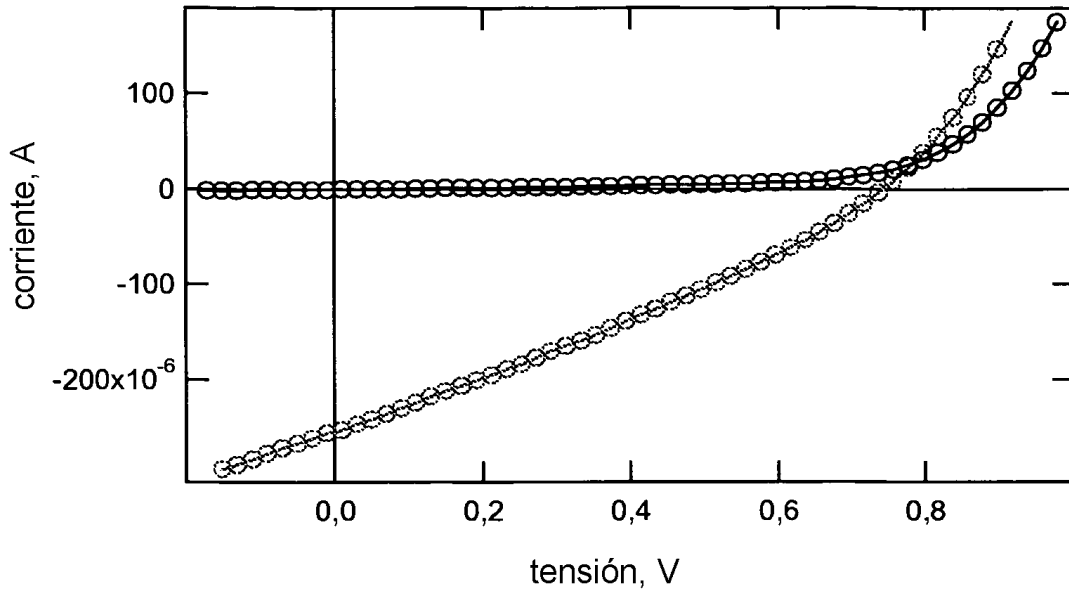


FIGURA 6

