

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 676 929**

51 Int. Cl.:

C09B 23/10 (2006.01)

C09B 57/00 (2006.01)

H01L 51/00 (2006.01)

C08G 61/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.10.2014 PCT/IB2014/064982**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.04.2015 WO15049640**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.10.2014 E 14789412 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 3036290**

54 Título: **Colorante orgánico para una célula solar sensibilizada por colorante**

30 Prioridad:

01.10.2013 IT MI20131621

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.07.2018

73 Titular/es:

**ENI S.P.A. (50.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Rome, IT y
CNRS CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (50.0%)**

72 Inventor/es:

**BIAGINI, PAOLO;
RONCALI, JEAN;
DEMETER, DORA y
LERICHE, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 676 929 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

Colorante orgánico para una célula solar sensibilizada por colorante

Campo de la invención

La presente invención se refiere a un colorante orgánico para una célula solar sensibilizada por colorante (DSSC).

- 5 Más en particular, la presente invención se refiere a un colorante orgánico para una célula solar sensibilizada por colorante (DSSC) que comprende al menos una unidad aceptora de electrones y al menos una unidad conjugada a π .

Dicho colorante orgánico es particularmente útil en un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado con colorante que, a su vez, puede usarse en una célula solar sensibilizada con colorante (DSSC).

- 10 En consecuencia, un objeto adicional de la presente invención es un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado con colorante que comprende el colorante orgánico anteriormente indicado, así como una célula solar sensibilizada con colorante (DSSC) que comprende dicho elemento de transformación fotoeléctrica.

- 15 Las células solares sensibilizadas con colorante (DSSC) han sido desarrolladas por Gratzel et al. en 1991 y han atraído una considerable atención en los últimos años debido a su alta eficiencia y notablemente bajo costo de fabricación en comparación con las células solares de silicio existentes.

Las células solares sensibilizadas con colorante (DSSC) son células solares fotoelectroquímicas que comprenden principalmente moléculas de colorantes orgánicos capaces de absorber la luz visible para generar pares de electrones y orificios, y óxido de metal de transición para transmitir los electrones generados.

- 20 Como colorantes orgánicos para células solares sensibilizadas con colorante (DSSC), se han utilizado ampliamente complejos de metal de rutenio que muestran una alta eficacia de transformación fotoeléctrica. Sin embargo, los complejos de metal de rutenio contienen metales de rutenio caros y habitualmente requieren una síntesis cuidadosa y etapas difíciles de purificación.

- 25 Recientemente, se ha encontrado que los colorantes orgánicos libres de metales que muestran excelentes propiedades en términos de eficiencia de absorción, estabilidad de oxidación y reducción y absorción de transferencia de carga (CT) intramolecular, se pueden usar para células solares sensibilizadas con colorante (DSSC) como alternativa de los costosos complejos de metal de rutenio.

- 30 Los colorantes orgánicos exentos de metales, en general, comprenden una unidad aceptora de electrón-unidad donadora de electrones conectada por una unidad conjugada π . Para la mayoría de los colorantes orgánicos libres de metales, los derivados de arilamina funcionan como unidades donadoras de electrones y el ácido cianoacrílico o el resto rodhanina funciona como unidad aceptora de electrones, y están conectados por una unidad conjugada π tal como, por ejemplo, unidad de metanina o cadena de tiofeno.

Se han llevado a cabo muchos estudios con respecto a dichos colorantes orgánicos libres de metales.

- 35 Por ejemplo, Tan S. et al. en el artículo "Novel Carboxylated Oligothiophenes as Sensitizers in Photoelectric Conversion Systems", Chemistry-A European Journal (2005), vol. 11, Número 21, pág. 6272-6276, describen nuevos oligotiofenos carboxilados con diferentes unidades de tiofeno como fotosensibilizadores en células solares sensibilizadas con colorante (DSSC). Se dice que la introducción del grupo -COOH en las moléculas de tiofeno puede conducir a un desplazamiento hacia el rojo de la absorción UV-visible, un aumento de la eficiencia de recolección de luz y una mejora en el transporte de carga fotoinducida formando enlaces covalentes eficientes a la superficie del sustrato. También se dice que las células solares sensibilizadas por colorante (DSSC) basadas en dichos oligotiofenos tienen excelentes rendimientos: en particular, bajo una irradiación de $100 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ y una corriente de cortocircuito de $10,57 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, se alcanza una eficiencia de transformación fotoeléctrica global (η) de 3,36%, cuando se usaba ácido pentatofeno dicarboxilado como sensibilizador.

- 45 Tanaka K. et al. en el artículo "Development and Photovoltaic Performance of Oligothiophene-sensitized TiO₂ Solar Cells", Chemistry Letters (2006), vol. 35, No. 6, pág. 592-593, describen nuevas células solares de TiO₂ sensibilizadas con colorante usando una variedad de ácidos oligotiofenocarboxílicos. Se dice que dichas células solares muestran rendimientos fotovoltaicos relativamente altos, es decir, una eficacia de transformación fotoeléctrica (η) que varía de 0,41% a 1,29%, que dependen en gran medida de las longitudes de cadena de los oligotiofenos y del número de grupos carboxílicos.

- 50 Mishra A. et al. en la revisión "Metal-Free Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells: From Structure: Property Relationships to Design Rules", Angewandte Chemie (2009), vol. 48, pág. 2474-2499 describen los avances recientes en el diseño molecular y los aspectos tecnológicos de los colorantes orgánicos libres de metales para su aplicación en células solares sensibilizadas con colorante (DSSC). Se ha prestado especial atención a los principios de diseño de estos colorantes orgánicos y al efecto de varios sistemas electrolíticos. La co-sensibilización, una técnica emergente para extender el rango de absorción, también se discute como una forma de mejorar el

rendimiento del dispositivo. Además, también se describen colorantes orgánicos invertidos para fotocátodo, que constituyen un enfoque relativamente nuevo para la producción de células en tándem. Además, se ha prestado especial atención a la correlación entre la estructura molecular y las propiedades físicas de los colorantes orgánicos libres de metales con respecto a sus rendimientos en células solares sensibilizadas con colorante (DSSC).

5 Yang H. et al., en el artículo "Organic Dyes Incorporating the Dithieno[3,2-b:2',3'-d]thiophene Moiety for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells", Organic Letters (2010), vol. 12, No. 1, pág. 16-19, describen nuevos compuestos dipolares que incorporan ditién[3,2-b:2',3'-d]tiofeno como donador de electrones, un oligotiofeno como espaciador conjugado y ácido 2-cianoacrílico como aceptor de electrones. Se dice que estos compuestos orgánicos libres de metales de tipo
10 no arilamina se usan con éxito como sensibilizadores de células solares sensibilizadas por colorante (DSSC): en particular, bajo una irradiación de AM 1,5 G, la eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) varía desde 3,54% a 5,15%.

Sahu D. et al., en el artículo "Synthesis and applications of novel acceptor-donor-acceptor organic dyes with dithienopyrrole- and fluorene-cores for dye-sensitized solar cells", Tetrahedron (2011), vol. 67, No. 2, pág. 303-311, describen nuevos colorantes orgánicos simétricos que incluyen un fluoreno o una unidad de ditiénopirrol como
15 donador de electrones, un oligotiofeno como espaciador conjugado y dos grupos de ácido 2-cianoacrílico como aceptor de electrones. Se dice que las células solares sensibilizadas con colorante (DSSC) que comprenden dichos colorantes orgánicos, en particular en el caso de colorantes que incluyen una unidad de fluoreno, tienen una eficacia de transformación fotoeléctrica (η) de 4,73% bajo irradiación de 100 mW·cm⁻² y una eficiencia de conversión de fotones incidente máxima (IPCE) de aproximadamente el 76% bajo radiación solar simulada AM 1,5.

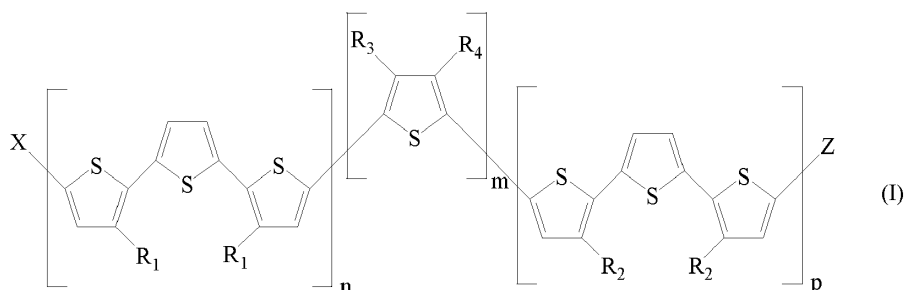
Warnan J. et al., en el artículo "Application of Poly(3-hexylthiophene) Functionalized with an Anchoring Group in Dye-sensitized Solar Cells", Macromolecular Rapid Communication (2011), vol. 32, DOI: 10.1002/marc.201100214, describen una serie de tres poli(3-hexiltiofeno) funcionalizados con un ácido cianoacético (CA) o un grupo de anclaje de ácido rodanina-3-acético, que se sintetizaron y caracterizaron. Las células solares sensibilizadas con colorante
20 (DSSC) a base de dióxido de titanio (TiO₂) se han fabricado y se han probado los rendimientos. Se dice que las células solares sensibilizadas con colorante (DSSC) que comprenden dicho poli(3-hexiltiofeno) muestran una eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) del 3,02% bajo irradiación de 100 mW·cm⁻² y una eficiencia máxima de conversión de fotones incidentes (IPCE) de aproximadamente 50% bajo radiación solar simulada AM 1,5.

Sin embargo, la mayoría de los colorantes orgánicos ya conocidos pueden exhibir una baja eficacia de transformación fotoeléctrica (η) en comparación con los colorantes de complejo de metal de rutenio. Por lo tanto, ha
30 habido intentos continuos para desarrollar nuevos colorantes orgánicos capaces de proporcionar células solares sensibilizadas con colorante (DSSC) que tengan una eficacia de transformación fotoeléctrica (η) mejorada en comparación con los colorantes orgánicos existentes.

El solicitante se ha enfrentado al problema de encontrar un colorante orgánico capaz de proporcionar células solares sensibilizadas con colorante (DSSC) con una eficacia de transformación fotoeléctrica (η) mejorada, es decir, una
35 eficacia de transformación fotoeléctrica (η) superior o igual al 7,5%.

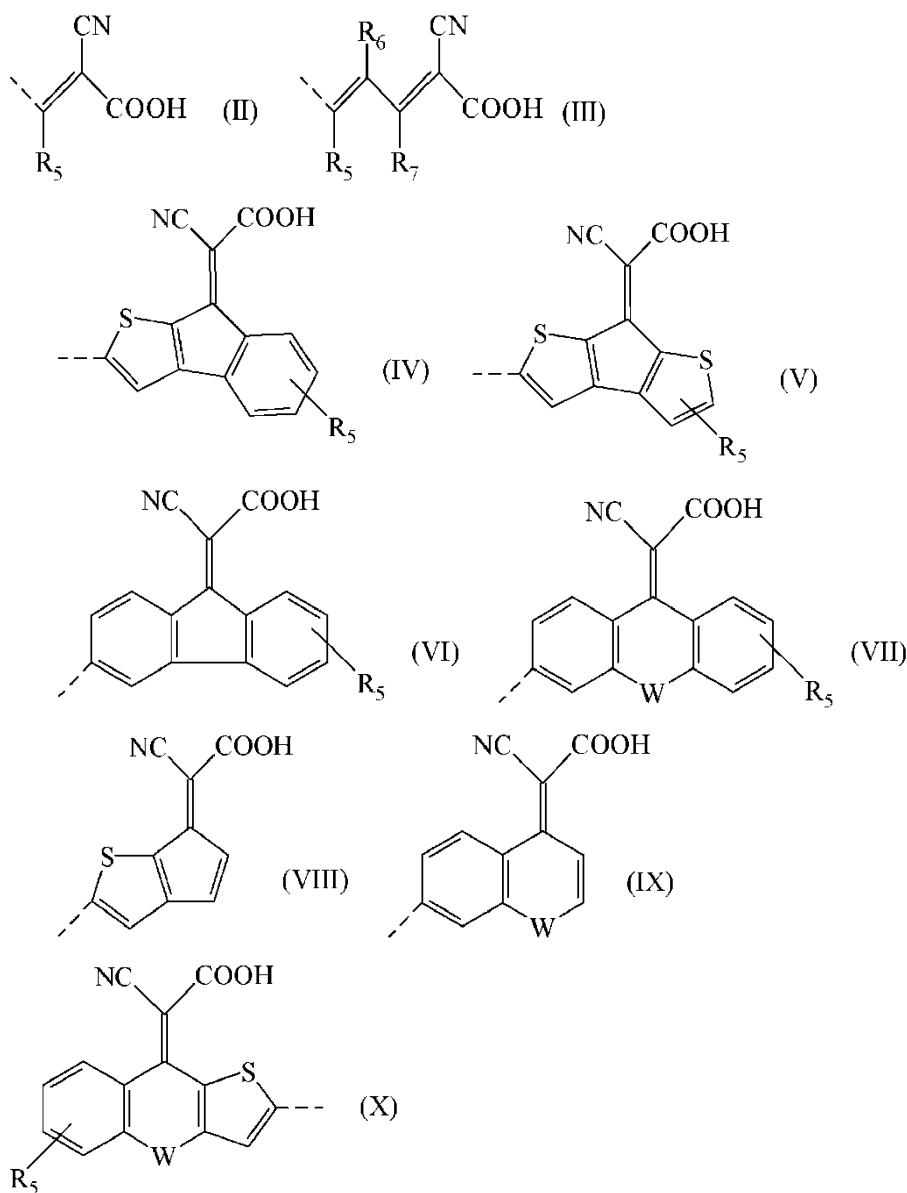
El solicitante ha encontrado un colorante orgánico que comprende al menos un grupo aceptor de electrones y al menos una unidad conjugada π que puede proporcionar una célula solar sensibilizada con colorante (DSSC) que tiene una eficacia de transformación fotoeléctrica (η) mejorada, es decir, una eficacia de transformación fotoeléctrica
40 (η) mayor o igual al 7,5%. Además, dichas células solares sensibilizadas con colorante (DSSC) también tienen Voc (fotocorriente de circuito abierto) mejorada, FF (factor de llenado) y Jsc (densidad de fotocorriente de cortocircuito).

Un objeto de la presente invención se refiere por lo tanto a un colorante orgánico que tiene la fórmula general (I):



en donde:

45 X y Z, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de: grupos fosfónicos que tienen la fórmula -PO(OH)₂ o -PO(OH)(R), en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₂-C₈, lineal o ramificado, grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₄-C₁₂, lineal o ramificado, saturado o insaturado, grupos cicloalquilo C₄-C₁₂, preferiblemente C₅-C₈, opcionalmente sustituidos, grupos carboxicianovinileno que tienen las fórmulas (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X):



5

en donde R_5 , R_6 y R_7 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo C_1 - C_{20} , preferiblemente C_2 - C_8 , lineales o ramificados; W representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre; con la condición de que al menos uno de X y Z no es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, o un grupo cicloalquilo;

10 R_1 y R_2 , iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de: grupos alquilo C_1 - C_{20} , preferiblemente C_4 - C_{12} , lineales o ramificados, saturados o insaturados, C_4 - C_{12} , preferiblemente C_5 - C_8 ,

grupos cicloalquilo, opcionalmente sustituidos, grupos heterocíclico C_4 - C_{11} , preferiblemente C_5 - C_7 , opcionalmente sustituidos, grupos trialkil- o triaril-sililo;

15 R_3 y R_4 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de: grupos alquilo C_1 - C_{20} , preferiblemente C_4 - C_{12} , lineales o ramificados, saturados o insaturados,

20 grupos cicloalquilo C_4 - C_{12} , preferiblemente C_4 - C_8 , opcionalmente sustituidos, grupos arilo C_6 - C_{24} , preferiblemente C_6 - C_{14} , opcionalmente sustituidos, grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos, C_4 - C_{11} , preferiblemente C_5 - C_7 , grupos heterocíclicos opcionalmente sustituidos, grupos alcoxilo o ariloxilo opcionalmente sustituidos, grupos tioalcoxilo o tioariloxilo opcionalmente sustituidos, grupos trialkil- o triaril-sililo, átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, yodo, preferiblemente flúor;

o, R_3 y R_4 pueden unirse entre sí para formar, junto a los otros átomos a los que están unidos, un ciclo saturado, insaturado o aromático, que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con grupos alquilo C_1 - C_{20} , preferiblemente C_2 - C_8 , lineales o ramificados, saturados o insaturados, grupos arilo C_6 - C_{24} , preferiblemente C_6 -

5 C₁₄, opcionalmente sustituidos, grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos, grupos cicloalquilo C₄-C₁₂, preferiblemente C₄-C₈, opcionalmente sustituidos, grupos heterocíclicos C₄-C₁₁, preferiblemente C₅-C₇, opcionalmente sustituidos, grupos trialquil- o triaril-sililo, grupos alcoxilo o ariloxilo opcionalmente sustituidos, grupos tioalcoxilo o tioariloxilo opcionalmente sustituidos, átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, yodo, preferiblemente flúor, grupos ciano, grupos nitro; conteniendo dicho ciclo opcionalmente otros heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio, boro;

n y p son números enteros que van de 0 a 3, preferiblemente de 0 a 2;

m es un número entero que varía de 0 a 5, preferiblemente de 0 a 2;

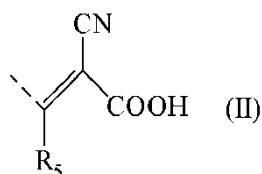
con la condición de que al menos uno de n y p es diferente de 0.

10 Para el objetivo de la presente invención y de las siguientes reivindicaciones, las definiciones de los intervalos numéricos comprenden siempre los extremos a menos que se especifique lo contrario.

Para el objetivo de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, la expresión "que comprende" también incluye las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en".

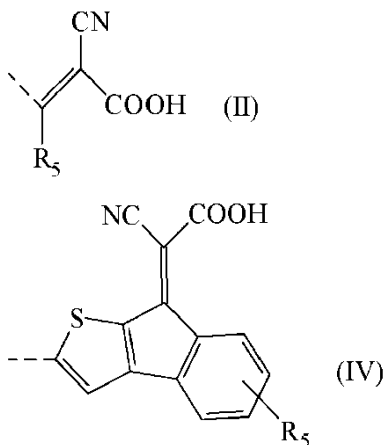
De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha fórmula general (I):

15 - X es un átomo de hidrógeno o un grupo carboxicianovinileno que tiene la fórmula general (II):



en donde R₅ es un átomo de hidrógeno;

- Z es un grupo carboxicianovinileno que tiene la fórmula (II) o (IV):



20

en donde R₅ es un átomo de hidrógeno;

- R₁ y R₂, iguales entre sí, son un grupo n-hexilo, un grupo n-octilo, un grupo n-decilo, un grupo n-dodecilo, preferiblemente un grupo n-octilo;

25 - R₃ y R₄, iguales o diferentes entre sí, son un átomo de hidrógeno o un grupo n-hexilo, un grupo n-octilo, un grupo n-decilo, un grupo n-dodecilo, preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo n-octilo; o, R₃ y R₄ están unidos entre sí para formar, junto con los otros átomos a los que están unidos, un ciclo saturado que contiene 4 átomos de carbono y dos átomos de oxígeno, preferiblemente, forman un 1,4-dioxano;

- n es 1, m es 1, p es 0 ó 1.

30 La expresión "grupos alquilo C₁-C₂₀" significa grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, saturados o insaturados. Ejemplos específicos de grupos alquilo C₁-C₂₀ son: metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, t-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-decilo, n-dodecilo, 2-etilheptilo, 2-etilhexilo, 2-butenilo, 2-pentenilo, 2-etil-3-hexenilo, 3-octenilo, 1-metil-4-hexenilo, 2-butil-3-hexenilo.

- 5 La expresión "grupos cicloalquilo C₄-C₁₂" significa grupos cicloalquilo que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Dichos grupos cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados entre: átomos de halógeno; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcoxilo C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Ejemplos específicos de grupos cicloalquilo son: ciclopropilo, 2,2-difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, metoxiciclohexilo, fluorociclohexilo, fenilciclohexilo, decalina, abietilo.
- 10 La expresión "grupos heterocíclicos C₄-C₁₁" significa anillos que tienen de 4 a 11 átomos, saturados o insaturados, que contienen al menos un heteroátomo seleccionado de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, selenio, fósforo, opcionalmente condensados con otros anillos aromáticos o no aromáticos. Dichos grupos heterocíclicos pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados entre: átomos de halógeno, tales como, por ejemplo, flúor, bromo, cloro, preferiblemente flúor; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcoxilo C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Los ejemplos específicos de grupos heterocíclicos son: pirrolidina, metoxipirrolidina, piperidina, fluoropiperidina, metilpiperidina, dihidropiridina, piperazina, morfolina, tiazina, indulina, fenilindolina, 2-cetoazetidina, dicetopiperazina, tetrahidrofurano, tetrahidrotiofeno.
- 15 La expresión "grupos arilo C₆-C₂₄" significa grupos carbocíclicos aromáticos. Dichos grupos arilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados entre: átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, preferiblemente flúor; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcoxilo C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Los ejemplos específicos de grupos arilo son: fenilo, metilfenilo, trimetilfenilo, metoxifenilo, hidroxifenilo, feniloxifenilo, fluorofenilo, pentafluorofenilo, clorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, dimetilaminofenilo, naftilo, fenilnaftilo, fenantreno, antraceno.
- 20 La expresión "grupos heteroarilo" significa grupos heterocíclicos aromáticos, penta o hexa-atómicos, también benzocondensados o heterobicíclicos, que contienen de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, selenio, fósforo. Dichos grupos heteroarilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados entre: átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, bromo, cloro, preferiblemente flúor; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcoxilo C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Los ejemplos específicos de grupos heteroarilo son: piridina, metilpiridina, metoxipiridina, fenilpiridina, fluoropiridina, pirimidina, piridazina, pirazina, triazina, tetrazina, quinolina, quinoxalina, quinazolina, furano, tiofeno, hexiltiofeno, bromotiofeno, dibromotiofeno, pirrol, oxazol, tiazol, isooxazol, isotiazol, oxadiazol, tiadiazol, pirazol, imidazol, triazol, tetrazol, indol, benzofurano, benzotiofeno, benzooxazol, benzotiazol, benzooxadiazol, benzotiadiazol, benzopirazol, bencimidazol, benzotriazol, triazolpiridina, triazolpirimidina, cumarina.
- 25 La expresión "grupos trialquilo o triaril-sililo" significa grupos silano que contienen tres grupos alquilo C₁-C₁₂, o tres grupos arilo C₆-C₁₂. Los ejemplos específicos de grupos trialquilo o triaril-sililo son: trimetil-sililo, trietil-sililo, trihexil-sililo, tridodecil-sililo, dimetildodecil-sililo, trifenil-sililo, metildifenil-sililo, dimetilnaftil-sililo.
- 30 La expresión "grupos alcoxilo o ariloxilo" significa grupos que tienen un átomo de oxígeno unido a un grupo alquilo C₁-C₁₂ o a un grupo arilo C₆-C₁₂. Los ejemplos específicos de grupos alcoxilo o ariloxilo son: metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, isobutoxilo, 2-etilhexiloxilo, fenoxilo, benciloxilo, naftiloxilo.
- 35 La expresión "grupos tioalcoxilo o tioariloxilo" significa grupos que tienen un átomo de oxígeno y un átomo de azufre unidos a un grupo alquilo C₁-C₁₂ o a un grupo arilo C₆-C₁₂. Ejemplos específicos de grupos tioalcoxilo o tioariloxilo son: tiometoxilo, tioetoxilo, tiopropoxilo, tiobutoxilo, tioisobutoxilo, 2-etiltiohexiloxilo, tiofenoxilo, tiobenciloxilo.
- 40 El término "ciclo" significa un sistema que contiene un anillo que contiene de 3 a 12 átomos de carbono, que contiene opcionalmente heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, selenio, fósforo. Los ejemplos específicos de ciclo son: tolueno, benzonitrilo, cicloheptatrieno, ciclooctadieno, piridina, tiadiazol, pirrol, tiofeno, selenofeno, t-butilpiridina, 1,4-dioxano.
- 45 El colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) se puede preparar mediante procedimientos conocidos en la técnica, por ejemplo, mediante el acoplamiento cruzado catalizado por níquel del reactivo de Grignard de alquil bromotiofeno y α - α' -dibromo-oligotiofenos, tal como se describe, por ejemplo, por Krömer J. et al. en el artículo "Homologous series of regioregular alkylsubstituted oligothiophenes up to an 11-mer", Tetrahedron (2001), vol. 57, pág. 3785-3794; o mediante la formulación de Vilsmaier-Heck de grupos tiofeno, tal como se describe, por ejemplo, por Roquet S. et al. en el artículo "Triphenylamine-Thienylenevinylene Hybrid Systems with Internal Charge Transfer as Donor Materials for Heterojunction Solar Cells", Journal of American Chemical Society (2006), vol. 128, No. 10, pág. 3459-3466; o mediante la reacción de derivados de formilo con ácido cianoacético tal como se describe, por ejemplo, por Mikroyannidis J. A. et al. en el artículo "Triphenylamine- and benzothiadiazole-based dyes with multiple acceptors for application in dye-sensitized solar cells", Journal of Power Sources (2010), vol. 195, Número 9, pág. 3002-3010.
- 50 De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención se refiere también a un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado con colorante que comprende al menos un colorante orgánico que tiene la fórmula general (I), estando soportado dicho elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado con colorante sobre partículas semiconductoras de óxido.
- 55

El elemento de transformación fotoeléctrica de acuerdo con la presente invención se puede preparar mediante un proceso para preparar un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado con colorante para células solares sensibilizadas con colorante (DSSC) de la técnica anterior, excepto el uso del colorante orgánico que tiene la fórmula general (I).

- 5 Preferiblemente, el elemento de transformación fotoeléctrica de acuerdo con la presente invención se prepara formando una película delgada de semiconductor de óxido sobre un sustrato y subsiguientemente soportando el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) sobre la película delgada.

10 El sustrato sobre el que se forma la película delgada de semiconductor de óxido tiene preferiblemente una superficie conductora, y está disponible comercialmente. Preferiblemente, dicho sustrato se puede seleccionar, por ejemplo, de: vidrio; polímeros transparentes tales como, por ejemplo, tereftalato de polietileno, polietersulfona o mezclas de los mismos. Preferiblemente, dicho sustrato puede tener una conductividad inferior o igual a 1000 Ω , más preferiblemente inferior o igual a 100 Ω .

15 Como partículas semiconductoras de óxido, es preferible el óxido metálico. Preferiblemente, dicho semiconductor de óxido puede seleccionarse, por ejemplo, de: dióxido de titanio, óxido de estaño, óxido de zinc, óxido de tungsteno, óxido de circonio, óxido de galio, óxido de indio, óxido de itrio, óxido de niobio, óxido de tantalio, óxido de vanadio o mezclas de los mismos. Más preferiblemente, se pueden usar dióxido de titanio, óxido de estaño, óxido de zinc, óxido de niobio, óxido de indio o más preferible mezclas de los mismos, dióxido de titanio, óxido de zinc u óxido de estaño, o mezclas de los mismos, y el dióxido de titanio puede ser aún más preferible.

20 Las partículas semiconductoras de óxido pueden tener preferiblemente un diámetro promedio que varía de 1 nm a 500 nm, más preferiblemente que varía de 1 nm a 100 nm, y aquellas que tienen un diámetro grande y las que tienen un diámetro pequeño pueden mezclarse, o usarse en múltiples capas.

25 La película delgada de semiconductor de óxido puede prepararse por medio de diferentes técnicas conocidas, tales como, por ejemplo: pulverizando partículas semiconductoras de óxido para formar una película delgada de las mismas directamente sobre un sustrato; depositando eléctricamente una película delgada de partícula semiconductoras usando un sustrato como un electrodo; aplicando una suspensión o pasta de partículas semiconductoras que contiene partículas obtenidas por hidrólisis de precursores adecuados, tales como un halogenuro metálico o un alcóxido metálico, sobre un sustrato (técnica "cuchilla de raqueta"), y secado, curado o sinterización. Preferiblemente, se puede aplicar pasta sobre un sustrato y, en este caso, se puede obtener una suspensión dispersando partículas de óxido semiconductor, con un diámetro de partícula que varía de 1 nm a 200 nm, en un medio de dispersión mediante un método conocido en la técnica.

30 Como medio de dispersión, aquellos que son capaces de dispersar partículas semiconductoras pueden usarse sin limitación. Preferiblemente, dicho medio de dispersión se puede seleccionar, por ejemplo, de: agua; alcoholes tales como, por ejemplo, etanol; cetonas tales como, por ejemplo, acetona, acetilacetona; hidrocarburos tales como, por ejemplo, hexano; o mezclas de los mismos. El agua puede ser preferible porque minimiza el cambio en la viscosidad de la suspensión. Opcionalmente, se puede usar un estabilizador de dispersión para estabilizar la dispersión de las partículas semiconductoras de óxido. Preferiblemente, dicho estabilizador de dispersión se puede seleccionar, por ejemplo, entre: ácidos tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido acrílico; cetonas tales como, por ejemplo, acetilacetona; glicoles tales como, por ejemplo, polietilenglicol; alcoholes tales como, por ejemplo, poli(alcohol vinílico); o mezclas de los mismos.

35 El sustrato sobre el que se aplica la mezcla puede sinterizarse, y la temperatura de sinterización puede ser superior o igual a 100°C, preferiblemente superior o igual a 200°C. En cualquier caso, el límite superior de la temperatura de sinterización puede ser el punto de fusión o el punto de reblandecimiento del sustrato, comúnmente 900°C, preferiblemente 600°C. El tiempo de sinterización puede no estar específicamente limitado, pero preferiblemente en 4 horas.

40 El espesor de la película delgada sobre el sustrato puede oscilar entre 1 μm y 200 μm , preferiblemente puede oscilar entre 1 μm y 50 μm . La película delgada de semiconductor de óxido puede someterse a un tratamiento secundario. Por ejemplo, la película delgada puede sumergirse en una solución de alcóxido, cloruro, nitrato o sulfuro, del metal idéntico al semiconductor, y secarse o volver a sinterizarse, mejorando de este modo la propiedad de la película delgada. El alcóxido metálico puede seleccionarse, por ejemplo, entre: etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, t-butóxido de titanio, n-dibutil-diacetil estaño o mezclas de los mismos. Preferiblemente, se puede usar una solución alcohólica de dicho alcóxido metálico. El cloruro de metal puede seleccionarse, por ejemplo, entre: tetracloruro de titanio, tetracloruro de estaño, cloruro de cinc o mezclas de los mismos. Preferiblemente, se puede usar una solución acuosa de dicho cloruro de metal. La película fina de semiconductor de óxido así obtenida puede estar compuesta de partículas semiconductoras de óxido.

55 El método para soportar colorante orgánico sobre partículas semiconductoras de óxido en forma de una película delgada puede no estar específicamente limitado y, por ejemplo, un sustrato que tiene la película delgada semiconductoras de óxido formada sobre el mismo puede sumergirse en una solución obtenida disolviendo el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) en un disolvente capaz de disolver el mismo, o en una dispersión

- obtenida por dispersión de dicho colorante orgánico que tiene la fórmula general (I). La concentración de la solución o de la dispersión puede determinarse apropiadamente. La temperatura de inmersión puede variar de -60°C a 100°C , preferiblemente de 0°C a 50°C , más preferiblemente es la temperatura ambiente (25°C), y el tiempo de inmersión puede variar de aproximadamente 1 minuto a 48 horas, preferiblemente de 1 hora a 26 horas. El disolvente utilizado para disolver el colorante orgánico puede seleccionarse, por ejemplo, entre: metanol, etanol, acetonitrilo, diclorometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, acetona, t-butanol o mezclas de los mismos. Usualmente, la concentración de la solución puede variar de 1×10^{-6} M a 1 M, preferiblemente de 1×10^{-5} M a 1×10^{-1} M. Por lo tanto, se puede obtener un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado con colorante que comprende partículas semiconductoras de óxido sobre una película delgada sensibilizada con colorante.
- 5 Opcionalmente, el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) se puede mezclar con otros colorantes orgánicos o colorantes de complejos metálicos. Los colorantes de complejos metálicos que pueden mezclarse pueden incluir, aunque no están específicamente limitados, complejo de rutenio o una sal cuaternaria del mismo, ftalocianina, porfirina; y los otros colorantes orgánicos que se pueden mezclar pueden incluir ftalocianina libre de metales, porfirina, cianina, merocianina, oxonol o colorante de trifenilmetano, colorante de metileno tal como colorantes de acrilato descritos en la solicitud de patente europea EP 1.311.001, xantenos, azo, antraquinona, colorante de perileno (como se describe, por ejemplo, por Nazeeruddin MK, en Journal of the American Chemical Society (1993), Vol. 115, pág. 6382-6390). En el caso de que se usen dos o más tipos de colorantes orgánicos en combinación, pueden absorberse secuencialmente en una capa delgada de semiconductor, o mezclarse, disolverse y absorberse.
- 10 Con el fin de evitar la agregación del colorante orgánico sobre la capa fina de semiconductor de óxido, opcionalmente, el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) puede mezclarse con un compuesto de inclusión: la mezcla obtenida puede adsorberse sobre una capa delgada de semiconductor. El compuesto de inclusión puede seleccionarse, por ejemplo, entre: ácidos cólicos tales como ácido desoxicólico, ácido dehidrodesoxicólico, ácido de tipo kenodesoxicólico, éster metílico del ácido cólico, ácido cólico sódico; polietilenoóxidos; éteres de corona; ciclodextrinas; calixarenos; polietilenoóxidos; o mezclas de los mismos.
- 15 Después de que el colorante orgánico esté soportado, la superficie de un electrodo semiconductor puede tratarse con un compuesto que se puede seleccionar entre: compuestos de amina tales como, por ejemplo, 4-t-butilpiridina; alcoholes tales como, por ejemplo, metanol, etanol, butanol o mezclas de los mismos; ácidos orgánicos tales como, por ejemplo, ácido acético, ácido propiónico o mezclas de los mismos; o sus mezclas. Por ejemplo, un sustrato que tiene una película delgada de partícula semiconductora soportada por colorante formada sobre el mismo puede sumergirse en una solución de amina etanólica.
- 20 De acuerdo con un aspecto adicional, la presente invención también se refiere a una célula solar sensibilizada con colorante (DSSC) que comprende el elemento de transformación fotoeléctrico sensibilizado con colorante descrito anteriormente.
- 25 Dicha célula solar sensibilizada con colorante (DSSC) puede prepararse por métodos conocidos en la técnica de preparación de una célula solar sensibilizada con colorante (DSSC) usando un elemento de transformación fotoeléctrica de la técnica anterior, excepto el uso de un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado por colorante que comprende partículas semiconductoras de óxido donde el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) es soportado. La célula solar sensibilizada con colorante (DSSC) puede comprender un electrodo de elemento de transformación fotoeléctrica (electrodo negativo) en donde el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) está soportado en las partículas semiconductoras de óxido, un contraelectrodo (electrodo positivo), electrolito redox, agujero-material de transporte, o semiconductor tipo p.
- 30 Preferiblemente, la célula solar sensibilizada con colorante (DSSC) de acuerdo con la presente invención se puede preparar revistiendo pasta de dióxido de titanio sobre un sustrato conductor transparente; sinterizando el sustrato revestido para formar una película delgada de dióxido de titanio; sumergiendo el sustrato que tiene una película delgada de dióxido de titanio formada sobre el mismo en una solución mixta en la que el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) se disuelve, para formar un electrodo de película de dióxido de titanio absorbido por colorante; proporcionando un segundo sustrato conductor transparente que tiene un contraelectrodo formado sobre el mismo; formando un orificio que penetra el segundo sustrato conductor transparente y el contraelectrodo; colocando la película de polímero termoplástico entre el contraelectrodo y el electrodo de película de dióxido de titanio absorbido por el tinte y presionándolos con calor para unir el contraelectrodo y el electrodo de película de dióxido de titanio; inyectando electrolito en la película de polímero termoplástico colocada entre el contraelectrodo y el electrodo de película de dióxido de titanio a través del orificio; y, sellando el agujero con materiales adecuados que se pueden seleccionar, por ejemplo, de polímeros termoplásticos.
- 35 El electrolito redox, el orificio-material de transporte o el semiconductor de tipo p puede ser líquido, una forma coagulada (gel y fase de gel), sólido. El líquido puede seleccionarse, por ejemplo, entre los obtenidos disolviendo el electrolito redox, la sal disuelta, el material de transporte de orificios, o el semiconductor de tipo p en un disolvente, y una sal disuelta a temperatura ambiente. La forma coagulada (fase de gel y gel) puede seleccionarse, por ejemplo, entre las obtenidas incluyendo electrolito redox, una sal disuelta, material de transporte de orificios o semiconductor
- 40
- 45
- 50
- 55

de tipo p en una matriz polimérica o gelificante de bajo peso molecular. El sólido se puede seleccionar, por ejemplo, a partir de un electrolito redox, una sal disuelta, material de transporte de orificios o semiconductor de tipo p.

5 El material de transporte de orificios se puede seleccionar, por ejemplo, entre: derivados de aminas; polímeros conductores tales como, por ejemplo, poliacetileno, polianilina, politiofeno; o una fase cristalina de líquidos discóticos tal como, por ejemplo, trifenileno. El semiconductor de tipo p puede seleccionarse, por ejemplo, de CuI, CuSCN. Como contraelectrodo, se pueden usar preferiblemente los que tienen conductividad y función catalítica en la reducción del electrolito redox, y, por ejemplo, se pueden usar los obtenidos depositando platino, carbono, rodio, rutenio en un vidrio o una película de polímero o aplicando partículas conductoras sobre estos.

10 El electrolito redox usado en la célula solar sensibilizada con colorante (DSSC) de acuerdo con la presente invención puede incluir un electrolito redox de halógeno que comprende compuestos de halógeno que comprenden ion halógeno como contraión y una molécula de halógeno; electrolitos redox metálicos tales como ferrocianuro-ferrocianuro o ferroceno-ion ferricinio; complejos metálicos tales como complejos de cobalto; electrolitos redox orgánicos tales como, por ejemplo, alquiltio-alquildisulfuro, colorante de viológeno, hidroquinona-quinona; los electrolitos halógenos redox pueden ser preferibles. Como molécula de halógeno comprendida en el electrolito
15 halógeno redox, puede ser preferible una molécula de yodo. Como compuestos de halógeno que comprenden un ion halógeno como contraión, pueden ser utilizados una sal de metal halogenada tal como, por ejemplo, LiI, NaI, KI, CaI₂, MgI₂, CuI, o una sal de amonio orgánico de halógeno tal como, por ejemplo, yoduro de tetraalquilamonio, yoduro de imidazolio, yoduro de piridio o I₂.

20 En el caso de que el electrolito redox esté en forma de una solución que lo comprenda, se puede usar un disolvente electroquímicamente inerte. Por ejemplo, pueden usarse acetonitrilo, propilenocarbonato, etilenocarbonato, 3-metoxipropionitrilo, metoxiacetonitrilo, valeronitrilo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, butirolactona, dimetoxietano, dimetilcarbonato, 1,3-dioxolano, metilformiato, 2-metiltetrahidrofurano, 3-metoxi-oxazolidin-2-ona, sulfurano, tetrahidrofurano, agua. Pueden ser preferibles acetonitrilo, valeronitrilo, propilenocarbonato, etilenocarbonato, 3-metoxipropionitrilo, etilenglicol, 3-metoxi-oxazolidin-2-ona o butirolactona.
25 Dichos disolventes pueden usarse solos o en combinación.

Como un electrolito positivo en fase de gel, se pueden usar los obtenidos mediante la inclusión de una solución electrolítica o electrolítica en oligómero o matriz de polímero, o incluyendo un electrolito o solución de electrolito en un gelificante de almidón.

30 La concentración del electrolito redox puede oscilar preferiblemente de 0,01% en peso a 99% en peso, y más preferiblemente de 0,1% en peso a 30% en peso, con respecto al peso total de la solución.

La célula solar sensibilizada con colorante (DSSC) según la presente invención se puede obtener disponiendo un elemento de transformación fotoeléctrica (electrodo negativo) en el que el colorante orgánico se soporta en partículas semiconductoras de óxido sobre un sustrato y un contraelectrodo (electrodo positivo) opuesto a él, y llenando una solución que contiene electrolito redox entre ellos.

35 La presente invención se ilustrará adicionalmente a continuación por medio de los siguientes ejemplos que se proporcionan con fines puramente indicativos y sin ninguna limitación de esta invención.

Ejemplos

Reactivos y materiales

40 Los reactivos y materiales utilizados en los siguientes ejemplos, así como sus fabricantes, se describen a continuación:

- N-bromosuccinimida (Aldrich): utilizado como tal;
- 2-bromo-3-octil-tiofeno (Aldrich): utilizado como tal;
- dimetilformamida (DMF) (Aldrich): usado como tal u opcionalmente anhidricado en magnesio (Mg);
- dietil éter (Aldrich): usado como tal;
- 45 - bicarbonato de sodio (NaHCO₃) (Aldrich): utilizado como tal o en una solución acuosa 1 M;
- sulfato de sodio (Aldrich): utilizado como tal;
- éter de petróleo (Aldrich): utilizado como tal;
- dibromoetano (Aldrich): utilizado como tal;
- éter dietílico anhidro (Aldrich): utilizado como tal;
- 50 - giros de magnesio (Aldrich): utilizado como tal;

- 2,5-dibromotiofeno (Aldrich): utilizado como tal;
- 1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloroníquel (II) [Ni(dppp)Cl₂] (Aldrich): utilizado como tal;
- solución de ácido clorhídrico (HCl) 2 M (Aldrich): se usa como tal o se diluye con agua;
- sulfato de magnesio (Aldrich): utilizado como tal;
- 5 - cloroformo (Aldrich): utilizado como tal;
- ácido acético (Aldrich): utilizado como tal;
- diclorometano (CH₂Cl₂) (Aldrich): utilizado como tal;
- 1,2-dicloroetano (Aldrich): utilizado como tal;
- tetraquis(trifenilfosfina)paladio (0) [Pd(PPh₃)₄] (Aldrich): usado como tal;
- 10 - tolueno anhidro (Aldrich): utilizado como tal;
- oxiclورو de fósforo (Aldrich): utilizado como tal;
- acetato de sodio (C₂H₃NaO₂) (Aldrich): utilizado como tal;
- ácido cianoacético (Aldrich): utilizado como tal;
- acetato de amonio (Aldrich): utilizado como tal;
- 15 - ácido acético glacial (Aldrich): utilizado como tal;
- hidróxido de sodio (NaOH) (Aldrich): utilizado como tal;
- etanol (Carlo Erba): utilizado como tal;
- n-butil litio (2,5 M en hexano) (Aldrich): utilizado como tal;
- tetrahidrofurano anhidro (THF) (Aldrich): utilizado como tal;
- 20 - hexano (Carlo Erba): utilizado como tal;
- Celite® 545 (Aldrich): utilizado como tal;
- cloruro de tributilestaño (Aldrich): utilizado como tal;
- ácido 2-(3-tienil)benzoico (Aldrich): utilizado como tal;
- bromo (Br₂) (Aldrich): utilizado como tal;
- 25 - tricloruro de aluminio (AlCl₃) (Aldrich): utilizado como tal;
- disulfuro de carbono (CS₂) (Aldrich): utilizado como tal;
- ácido 3-(3-tienil)acrílico (Aldrich): utilizado como tal;
- paladio sobre carbón activado (Pd - C) (10% en peso de Pd) (Aldrich): utilizado como tal;
- formiato de amonio (Aldrich): utilizado como tal;
- 30 - iso-propanol (iPrOH) (Carlo Erba): utilizado como tal;
- cloruro de tionilo (SOCl₂) (Aldrich): utilizado como tal;
- 3,4-etilendioxitiofeno (Aldrich): utilizado como tal;
- tetracloruro de titanio (Aldrich): utilizado como tal;
- yoduro de N-metil-N-butimidazolio (Aldrich): utilizado como tal;
- 35 - yodo (Carlo Erba): utilizado como tal;
- yoduro de litio (Aldrich): utilizado como tal;
- guanidinio-tiocianato (Aldrich): utilizado como tal;

- t-butilpiridina (Aldrich): utilizado como tal;
 - valeronitrilo (Aldrich): usado como tal;
 - acetonitrilo (Carlo Erba): utilizado como tal;
 - 2,5-bis(tributylestannil)tiofeno (Aldrich): utilizado como tal;
- 5 - 5-bromo-2-tiofenocarbaldeído (Aldrich): usado como tal;
- fluoruro de sodio (Aldrich): utilizado como tal.

En los siguientes ejemplos, se han utilizado los métodos de caracterización que se indican a continuación.

Espectros RMN

- 10 Los espectros de RMN de los compuestos obtenidos se han llevado a cabo con un espectrómetro RMN Bruker Avance 400.

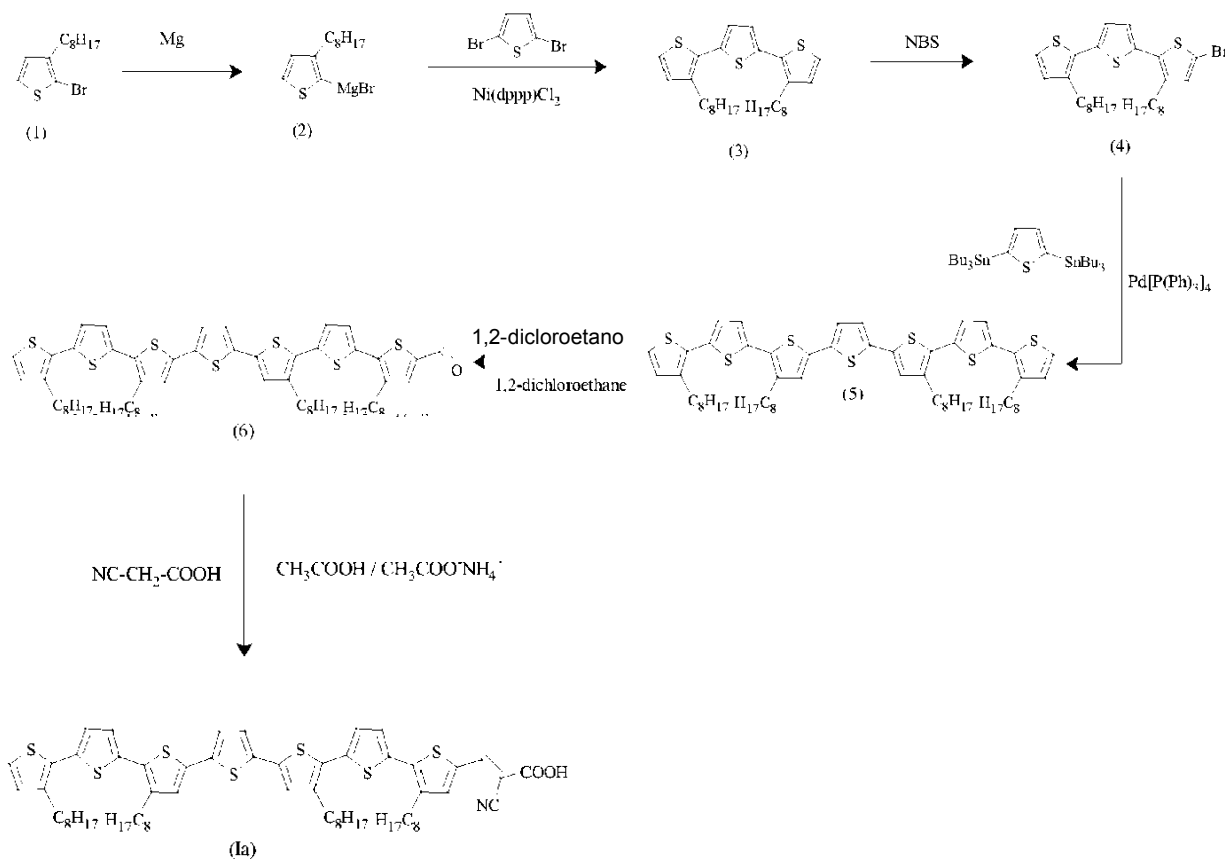
Con este fin, se disolvieron aproximadamente 10 mg de la muestra a examinar en aproximadamente 0,8 ml de un disolvente deuterado adecuado directamente sobre el tubo de vidrio utilizado para la medición. La escala de desplazamientos químicos se ha calibrado con respecto a la señal de tetrametilsilano ajustada a 0 ppm.

Espectros de masas

- 15 Los espectros de masas de los compuestos obtenidos se han llevado a cabo con un espectrómetro de doble foco de geometría inversa AT 95S DCI ("ionización química de desorción") con isobutano como gas reactivo en modo positivo de iones. La corriente de emisión del filamento se ha calibrado a 0,1 mA con una energía del haz de electrones igual a 100 eV y con una temperatura de la fuente de iones mantenida a 90°C.

Ejemplo 1

- 20 Síntesis de 5-carboxicianovinilen-[3,3",3"',3''''-,tetraoctil-2,2':5',2'':5'',2''':5''',5''''':2''''',2''''':5''''',2''''''-heptatiofeno con la fórmula general (Ia)



Síntesis de bromuro de 2-(3-octiltienilo)magnesio que tiene la fórmula (2)

En un matraz de 100 ml, se añadió, gota a gota, una solución de 2-bromo-3-octiltiofeno que tenía la fórmula (1) (3,0 g, 10,89 mmol) y dibromoetano (0,93 ml, 10,89 mmol) en 10 ml de éter dietílico anhidro a una suspensión de virutas de magnesio (Mg) (0,53 g) en 50 ml de éter dietílico anhidro, en atmósfera de argón (Ar), se sonicó durante 30 minutos y se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente durante otros 90 minutos: después de la eliminación del exceso de virutas de magnesio por filtración, se obtuvo una solución que contenía bromuro de 2-(3-octiltienil)magnesio que tenía la fórmula (2) (reactivo de Grignard) y se usó inmediatamente en la siguiente reacción de acoplamiento.

Síntesis de 3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno con la fórmula (3)

Una solución de bromuro de 2-(3-octiltienil)magnesio que tiene la fórmula (2), obtenida como se describió anteriormente, se añadió lentamente, a 0°C, en un matraz de 100 ml que contenía una solución de 2,5-dibromotiofeno (0,4 ml, 3,63 mmol) y 1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloroníquel (II) [Ni(dppp)Cl₂] (181 mg, 0,4 mmol) en 50 ml de éter dietílico anhidro. La mezcla de reacción obtenida se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente, durante 18 horas, posteriormente se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y luego se trató con una mezcla de hielo triturado y 50 ml de solución de ácido clorhídrico (HCl) (2 M). Posteriormente, la mezcla de reacción enfriada se extrajo con dietil éter (3 x 20 ml). La fase orgánica global (obtenida uniendo las fases orgánicas obtenidas como se describió anteriormente) se lavó a fondo con agua, solución acuosa 1 M de bicarbonato de sodio (NaHCO₃), salmuera, de nuevo con agua, y luego se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO₄) a temperatura ambiente (25°C), durante 3 horas. El disolvente se evaporó posteriormente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice usando éter de petróleo como eluyente, obteniéndose 1,65 g (97% de rendimiento) de 3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tiene la fórmula (3), como un líquido amarillo, que se caracteriza por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 7,18 (d, 2H), 7,05 (s, 2H), 6,94 (d, 2H), 2,77 (t, 4H), 1,65-1,59 (m, 4H), 1,39-1,26 (m, 20H), 0,87 (t, 6H).

Síntesis de 5-bromo-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tiene la fórmula (4)

En un matraz de 100 ml, se añadió N-bromosuccinimida (NBS) (0,3 g, 1,75 mmol), en pequeñas porciones, a una solución de 3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tenía la fórmula (3) (1,24 g, 2,62 mmol), obtenida como se describió anteriormente, en 50 ml de una mezcla de cloroformo y ácido acético (1:1) a 0°C. La mezcla de reacción obtenida se calentó a temperatura ambiente (25°C) y se agitó durante 3 horas adicionales. Posteriormente, la mezcla de reacción se vertió en agua y se extrajo con diclorometano (CH₂Cl₂) (3 x 20 ml). La fase orgánica global (obtenida uniendo las fases orgánicas obtenidas como se describió anteriormente) se lavó a fondo con agua, solución acuosa 1 M de bicarbonato de sodio (NaHCO₃), salmuera, de nuevo con agua, y luego se secó sobre sulfato de sodio (Na₂SO₄), a temperatura ambiente (25°C), durante 3 horas. El disolvente se evaporó posteriormente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía en gel de sílice usando éter de petróleo como eluyente, obteniendo 0,60 g (63% de rendimiento) de 5-bromo-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tiene la fórmula (4), como un aceite ligeramente amarillo, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 7,19 (d, 1H), 7,04 (d, 1H), 6,99 (d, 1H), 6,94 (d, 1H), 6,89 (s, 1H), 2,78-2,68 (m, 4H), 1,68-1,58 (m, 4H), 1,35-1,24 (m, 20H), 0,89-0,84 (m, 6H).

Síntesis de 3,3",3"',3''''- tetraoctil-2,2':5',2":5",2''':5"',5''''-2''',2''''-5''''-,2''''-heptatiofeno que tiene la fórmula (5)

En un matraz de 200 ml, se calentó una mezcla de 5-bromo-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tiene la fórmula (4) (0,5 g, 0,9 mmol), obtenida como se describe anteriormente, 2,5-bis(tributylestannil)tiofeno (0,27 g, 0,41 mmol) y tetraquis(trifenilfosfina)paladio (0) [Pd(PPh₃)₄] (100 mg, 0,085 mmol) en 100 ml de tolueno anhidro, a la temperatura de reflujo del disolvente durante la noche. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo obtenido se disolvió en 30 ml de diclorometano (CH₂Cl₂) y la solución obtenida se lavó con una solución acuosa 1 M de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) (2 x 20 ml), posteriormente con agua (3 x 20 ml), y después se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO₄) a temperatura ambiente (25°C) durante 3 horas. El disolvente se evaporó posteriormente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice utilizando una mezcla de diclorometano (CH₂Cl₂) y éter de petróleo (1:3) como eluyente para obtener 0,42 g (rendimiento 47%) de 3,3",3"',3''''- tetraoctil-2,2':5',2":5",2''':5"',5''''-2''',2''''-5''''-,2''''-heptatiofeno que tiene la fórmula (5), como un aceite rojizo, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 7,19 (d, 2H), 7,08-7,04 (m, 6H), 7,01 (s, 2H), 6,95 (d, 2H), 2,81-2,74 (m, 8H), 1,73-1,60 (m, 8H), 1,39-1,23 (m, 40), 0,90-0,82 (m, 12H).

Síntesis de 5-formil-3,3",3"',3''''- tetraoctil-2,2':5',2":5",2''':5"',5''''-2''',2''''-5''''-,2''''-heptatiofeno que tiene la fórmula (6)

En un matraz de 100 ml, un reactivo Vilsmeier, que se preparó con oxiclورو fosforoso (POCl₃) (0,05 ml, 0,49 mmol) en dimetilformamida seca (DMF) (0,04 ml, 0,49 mmol), se añadió a una solución fría (0°C) de 3,3",3"',3''''- tetraoctil-2,2':5',2":5",2''':5"',5''''-2''',2''''-5''''-,2''''-heptatiofeno que tiene la fórmula (5) (0,36 g, 0,35 mmol), obtenida como se describió anteriormente, en 20 ml de 1,2-dicloroetano en atmósfera de argón (Ar). Después de ser agitada, a 70°C, durante 20 horas, la mezcla de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25°C), se diluyó con diclorometano (CH₂Cl₂), se trató con una solución de acetato de sodio (C₂H₃NaO₂), después se agitó a temperatura

ambiente (25°C) durante 2 horas, y posteriormente se extrajo con diclorometano (CH₂Cl₂) (3 x 20 ml). La fase orgánica global (obtenida uniendo las fases orgánicas obtenidas como se describió anteriormente) se lavó con solución acuosa 1 M de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) (2 x 20 ml), posteriormente con agua, y luego se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO₄), a temperatura ambiente (25°C) durante 3 horas. El disolvente se evaporó posteriormente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice utilizando una mezcla de diclorometano (CH₂Cl₂) y éter de petróleo (1:1) como eluyente, obteniendo 0,12 g (34% de rendimiento) de 5-formil-3,3',3''',3''''- tetraoctil-2,2':5',2'':5'',2''':5''',5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-heptatiofeno con la fórmula (6), como un sólido rojizo, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 9,83 (s, 1H), 7,59 (s, 1H), 7,25 (d, 1H), 7,19 (d, 1H), 7,12 (d, 1H), 7,08-7,05 (m, 3H), 7,02-7,01 (m, 2H), 6,95 (d, 1H), 2,85-2,74 (m, 8H), 1,70-1,58 (m, 8H), 1,40-1,21 (m, 40), 0,90-0,85 (m, 12H).

Teniendo dicho compuesto la fórmula (6) también se caracterizó por ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 182,4, 141,1, 141,0, 140,3, 140,1, 139,7, 139,0, 138,0, 136,2, 135,5, 135,4, 134,5, 134,4, 130,2, 130,1, 129,7, 128,8, 127,8, 126,6, 126,0, 125,9, 124,4, 124,2, 123,8, 31,8, 30,7, 30,5, 30,4, 30,3, 29,5, 29,4, 29,2, 22,6, 14,1.

Además, dicho compuesto que tiene la fórmula (6) también se caracterizó por los espectros de masas HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 1052,4258 (0,4 ppm), calculado para C₆₁H₈₀OS₇: 1052,4254.

Síntesis de 5-carboxicianovinilen-[3,3',3''',3''''- tetraoctil]-2,2':5',2'':5'',2''':5''',5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-heptatiofeno con la fórmula (1a)

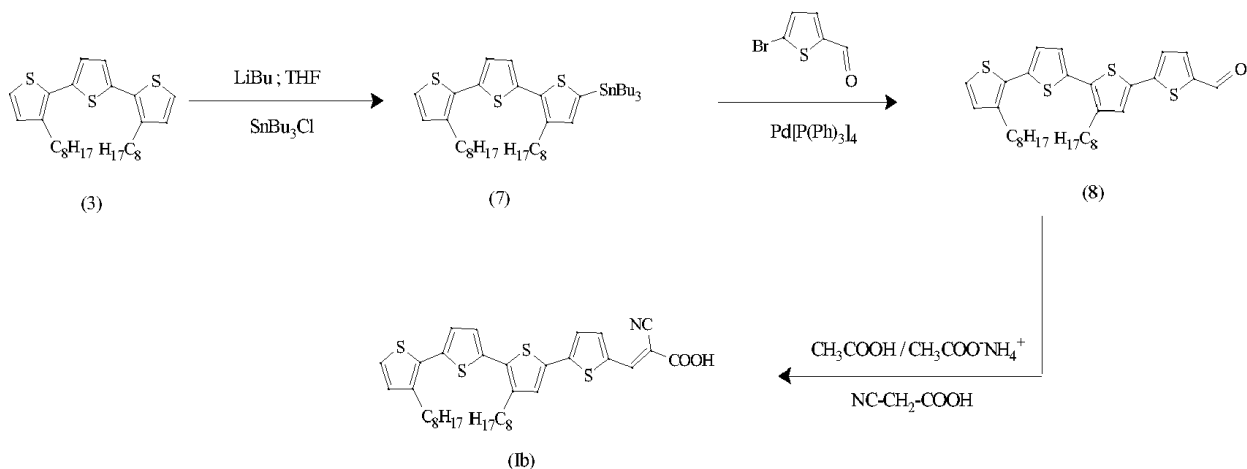
En un matraz de 100 ml, 5-formil-3,3',3''',3''''-tetraoctil-2,2':5',2'':5'',2''':5''',5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-heptatiofeno con la fórmula (6) (100 mg, 0,09 mmol), obtenido como se describe anteriormente, se mezcló con ácido cianoacético (NC-CH₂-COOH) (40 mg, 0,19 mmol) y con una solución de acetato de amonio (CH₃COO⁻NH₄⁺) (80 mg, 0,47 mmol) en 40 ml de ácido acético glacial (CH₃COOH): la solución obtenida se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente, durante 12 horas. La mezcla de reacción obtenida se enfrió lentamente a temperatura ambiente (25°C), obteniéndose un precipitado oscuro que se recuperó por filtración y se lavó con una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio y luego con agua obteniendo 5-carboxicianovinilen-[3,3',3''',3''''-tetraoctil]-2,2':5',2'':5'',2''':5''',5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-2''''-5''''-heptatiofeno que tiene la fórmula (1a) (70 mg, 66% de rendimiento), como un sólido negro, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 10,85 (s, 1H), 8,30 (s, 1H), 7,77 (s, 1H), 7,14 (d, 1H), 7,30 (d, 1H), 7,25 (d, 1H), 7,21-7,19 (m, 3H), 7,17 (s, 1H), 7,15 (d, 1H), 7,11 (d, 1H), 6,98 (d, 1H), 2,84-2,74 (m, 8H), 1,7-1,60 (m, 8H), 1,14 - 1,12 (m, 40), 0,90 - 0,85 (m, 12H).

Dicho compuesto que tiene la fórmula (1a) también se caracterizó por ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 163,8, 145,9, 141,6, 141,1, 140,8, 140,3, 139,3, 139,2, 139,0, 136,6, 134,6, 134,2, 134,0, 133,2, 130,8, 130,6, 129,7, 129,0, 126,8, 126,6, 126,4, 126,3, 124,7, 116,3, 110,1, 109,5, 99,7, 32,6, 31,4, 31,2, 30,9, 30,3, 30,2, 30,0, 29,8, 23,3, 14,2.

Además, dicho compuesto que tiene la fórmula (1a) también se caracterizó por espectros de masas: HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 1119,4323 (1,1 ppm) calculado para C₆₄H₈₇NO₂S₇: 1119,4312.

Ejemplo 2

Síntesis de 5-carboxicianovinil-4',3''-dioctil-2,2':5',2'':5'',2'''- quatertiofeno con la fórmula (1b)



Síntesis de 5-tributilestannil-3,3'-dioctil-2,2':5',2'':5'',2'''-tertiofeno (7)

En un matraz de 100 ml se añadió n-butil litio (LiBu) (0,51 ml, 2,5 M en hexano, 1,27 mmol) gota a gota, a 0°C, a una solución que contenía el compuesto que tenía la fórmula (3) (0,5 g, 1,06 mmol), obtenido como se describe en el

Ejemplo 1, disuelto en 40 ml de tetrahidrofurano seco (THF), en atmósfera de argón (Ar). La mezcla de reacción obtenida se agitó durante 30 minutos a 0°C. Posteriormente, se añadió cloruro de tributilestano (SnBu₃Cl) (0,33 ml, 1,16 mmol), gota a gota, a 0°C y se dejó que la mezcla de reacción obtenida se calentara lentamente a temperatura ambiente (25°C). Después de la dilución con dietil éter (30 ml), una solución acuosa saturada de fluoruro de sodio (NaF) y la mezcla de reacción obtenida se agitó durante 1 hora a temperatura ambiente (25°C). El precipitado obtenido se separó por filtración usando Celite® 545 y el filtrado obtenido se lavó con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO₃), posteriormente con agua y luego se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO₄), a temperatura ambiente (25°C) durante 3 horas. El disolvente se evaporó a continuación a presión reducida obteniendo 5-tributilestannil-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno con la fórmula (7) que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 7,16 (d, 1H), 7,04 (s, 2H), 6,95 (s, 1H), 6,95 (d, 1H), 2,77 (t, 4H), 1,67-1,54 (m, 10H), 1,39 - 1,26 (m, 26H), 1,13 - 1,08 (m, 6H), 0,94 - 0,84 (m, 15H).

Síntesis de 5-formil-4',3"'-dioctil-2,2':5',2"'-5",2"'- quatertiofeno con la fórmula (8)

En un matraz de 50 ml, una mezcla de 5-bromo-2-tiofenocarbaldehído (0,03 ml, 0,26 mmol), 5-tributilestannil-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno con la fórmula (7) (0,24 g, 0,31 mmol), obtenido como se describe anteriormente, y tetraquis(trifenilfosfina)paladio (0) [Pd(PPh₃)₄] (61 mg, 0,052 mmol) en 20 ml de tolueno anhidro se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente durante 20 horas. La mezcla de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo obtenido se disolvió en 30 ml de diclorometano (CH₂Cl₂) y la fase orgánica se lavó con una solución acuosa 1 M de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) (2 x 20 ml), posteriormente con agua (3 x 20 ml) y luego se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO₄), a temperatura ambiente (25°C), durante 3 horas. El disolvente se evaporó a continuación a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía en gel de sílice usando una mezcla de diclorometano y éter de petróleo (1/1) como eluyente, obteniendo 0,25 g (92% de rendimiento) de 5-formil-4',3"'-dioctil-2,2':5',2"'-5",2"'-cuatertiofeno con la fórmula (8), como un sólido amarillento, que se caracterizó por ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 9,85 (s, 1H), 7,67 (d, 1H), 7,23 (d, 1H), 7,21 (d, 1H), 7,20 (s, 1H), 7,12 (d, 1H), 7,08 (d, 1H), 6,95 (d, 1H), 2,78 (t, 4H), 1,70-1,61 (m, 4H), 1,39-1,26 (m, 20H), 0,87 (t, 6H).

Dicho compuesto que tiene la fórmula (8) también se caracterizó por ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 182,3, 146,8, 141,4, 140,6, 139,9, 137,3, 136,9, 134,8, 133,3, 132,6; 130,1, 130,0, 129,0, 126,4, 126,0, 123,9, 31,8, 30,6, 30,4, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 22,6, 14,0.

Además, dicho compuesto que tiene la fórmula (8) también se caracterizó por los espectros de masas MS MALDI y HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 582,2 y 582,2133 (2,5 ppm), respectivamente, calculado para C₃₃H₄₂OS₄: 582,2119.

Síntesis de 5-carboxicianovinil-4',3"'- dioctil-2,2':5',2"'-5",2"'- quatertiofeno con la fórmula (1b)

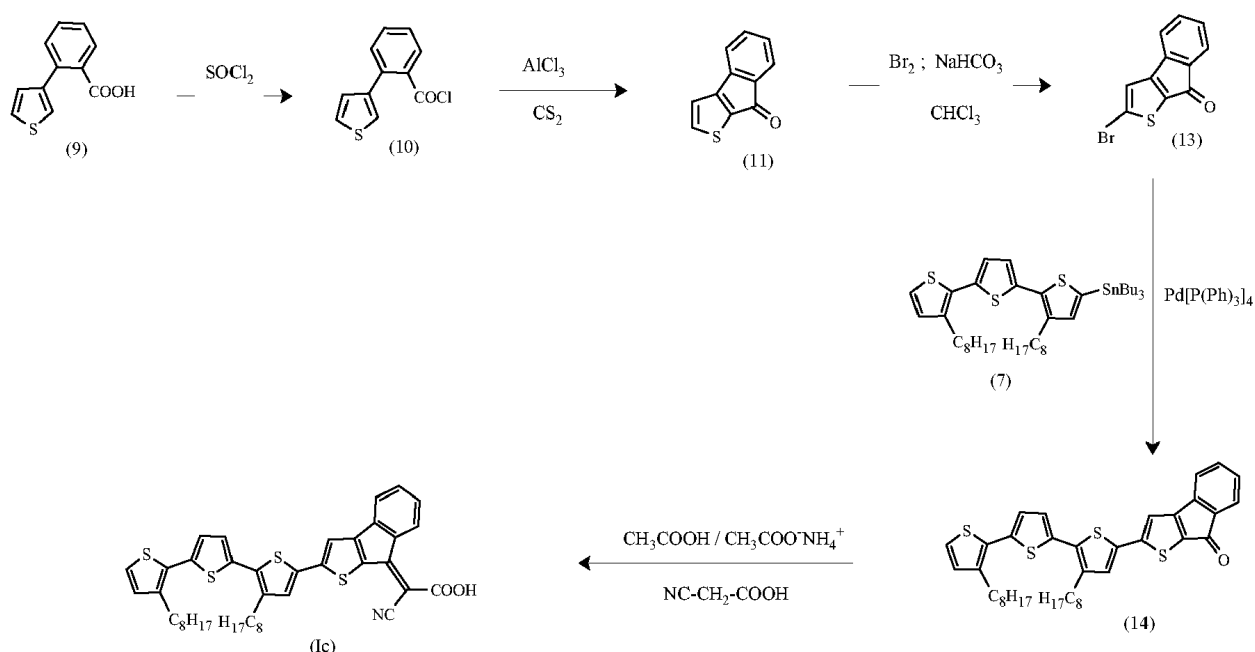
En un matraz de 250 ml se introdujeron 0,19 g (2,47 mmol) de 5-formil-4',3"'-dioctil-2,2':5',2"'-5",2"'-quatertiofeno con la fórmula (8), obtenido como se describe anteriormente, y se mezcla con ácido cianoacético (NC-CH₂-COOH) (71 mg, 0,82 mmol), acetato de amonio (CH₃COO-NH₄⁺) (0,19 g, 2,47 mmol) y 100 ml de ácido acético glacial (CH₃COOH). La solución se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente durante 12 horas. Después de enfriar lentamente la mezcla de reacción a temperatura ambiente (25°C), se formó un precipitado oscuro, que se recuperó por filtración y se lavó con una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio y luego con agua obteniendo 140 mg (53% de rendimiento) de 5-carboxicianovinil-4',3"'-dioctil-2,2':5',2"'-5",2"'-quatertiofeno que tiene la fórmula (1b), como un sólido negro, que se caracterizó por ¹H RMN (400 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 8,28 (s, 2H), 7,68 (d, 1H), 7,23 (d, 1H), 7,20 (d, 1H), 7,12 (d, 1H), 7,07 (d, 1H), 6,95 (d, 1H), 2,78 (t, 4H), 1,68-1,60 (m, 4H), 1,40-1,27 (m, 20H), 0,87 (t, 6H).

Dicho compuesto que tiene la fórmula (1b) también se caracterizó por ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 167,9, 148,8, 147,6, 141,0, 140,6, 140,0, 137,2, 134,7, 133,8, 133,7, 132,7, 130,2, 130,0, 126,6, 126,1, 124,2, 124,0, 115,6, 95,6, 31,8, 30,6, 30,4, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 22,6, 14,1.

Además, dicho compuesto que tiene la fórmula (8) también se caracterizó por los espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 649,3 y 649,2159 (2 ppm), respectivamente, calculado para C₃₆H₄₃NO₂S₄: 649,2177.

Ejemplo 3

Síntesis de 2-(3,3"-dioctil-[2,2':5',2"-tertiofeno]-5-il)-8H-indeno[2,1-b]tiofen-8-carboxicianovinileno que tiene la fórmula (1c)



Síntesis de 8H-indeno[2,1-b]tiofen-8-ona que tiene la fórmula (11)

En un matraz de 50 ml, se agitó una mezcla de ácido 2-(3-tienil)benzoico que tiene la fórmula (9) (2,14 g, 10,49 mmol) y cloruro de tionilo (SOCl_2) (3,7 ml, 50,35 mmol) durante la noche a 45°C en atmósfera de argón (Ar). Posteriormente, después de la evaporación del exceso de cloruro de tionilo (SOCl_2), el cloruro de 2-(3-tienil)benzoilo obtenido que tiene la fórmula (10), como un aceite marrón, se usó inmediatamente en la siguiente reacción. Bajo atmósfera de argón (Ar), se añadió una solución de cloruro de 2-(3-tienil)benzoilo que tiene la fórmula (10) en disulfuro de carbono (CS_2) (30 ml) gota a gota durante un período de 5 minutos a través de un embudo de goteo a un matraz de 250 ml de tres bocas de fondo redondo que contenía una suspensión de tricloruro de aluminio (AlCl_3) (3,26 g, 24,13 mmol) en disulfuro de carbono (CS_2) (40 ml), bajo agitación. La mezcla de reacción obtenida se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente, durante 6 horas, posteriormente se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y luego se trató con una mezcla de hielo triturado y 50 ml de solución de ácido clorhídrico (HCl) (2 M). Posteriormente, la mezcla de reacción enfriada se extrajo con dietil éter (2 x 40 ml). La fase orgánica global (obtenida uniendo las fases orgánicas obtenidas como se describió anteriormente) se lavó con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio (NaCl) (3 x 20 ml) y después se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO_4), a temperatura ambiente (25°C), durante 3 horas. El disolvente se evaporó posteriormente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice usando diclorometano (CH_2Cl_2) como eluyente obteniendo 1,47 g (76% de rendimiento) de 8H-indeno [2,1-b]tiofen-8-ona que tiene la fórmula (11), como un sólido amarillo, que se caracterizó por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) obteniendo el siguiente espectro: 7,74 (d, 1H), 7,47 (d, 1H), 7,33 (m, 1H); 7,17 (d, 1H), 7,16 (m, 1H.), 7,12 (d, 1H).

Síntesis de 2-bromo-8H-indeno[2,1-b]tiofen-8-ona que tiene la fórmula (13)

En un matraz de 100 ml, se añadió bromo (Br_2) (0,54 ml, 10,54 mmol), gota a gota, a una solución de 8H-indeno[2,1-b]tiofen-8-ona que tiene la fórmula (11) (1,40 g, 7,53 mmol), obtenido como se describió anteriormente, en 30 ml de cloroformo a 0°C . La mezcla de reacción obtenida se calentó a temperatura ambiente (25°C) y se agitó durante 7 horas adicionales. Posteriormente, la mezcla de reacción se vertió en agua y se extrajo con diclorometano (CH_2Cl_2) (3 x 30 ml). La fase orgánica global (obtenida uniendo las fases orgánicas obtenidas como se describió anteriormente) se lavó a fondo con agua, solución acuosa de bicarbonato de sodio (NaHCO_3), salmuera, de nuevo con agua, y luego se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO_4) a temperatura ambiente (25°C) durante 3 horas. El disolvente se evaporó posteriormente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice utilizando una mezcla de éter de petróleo y diclorometano (CH_2Cl_2) (1:1) como eluyente para obtener 1,78 g (rendimiento 90%) de 2-bromo-8H-indeno[2,1-b]tiofen-8-ona que tiene la fórmula (13) como un polvo amarillo-naranja que se caracterizó por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) obteniendo el siguiente espectro: 7,47 (ddd, 1H), 7,34 (td, 1H), 7,19 (td, 1H), 7,17 (s, 1H); 7,13 (ddd, 1H).

Síntesis de 2-(3,3'-dioctil-[2,2':5',2''-tertiofen]-5-il)-8H-indeno[2,1-b]tiofen-8-ona que tiene la fórmula (14)

En un matraz de 100 ml, se calentó una mezcla de 2-bromo-8H-indeno[2,1-b]tiofen-8-ona que tiene la fórmula (13) (0,21 g, 0,78 mmol), obtenida como se describe anteriormente, 5-tributylestannil-3,3'-dioctil-2,2':5',2''-tertiofeno que tiene la fórmula (7) (0,71 g, 0,94 mmol), obtenido como se describe en el Ejemplo 2, y tetraquis(trifenilfosfina)paladio

(0) [Pd(PPh₃)₄] (91 mg, 0,077 mmol) en 50 ml de tolueno anhidro a la temperatura de reflujo del disolvente durante 20 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo obtenido se disolvió en 30 ml de diclorometano (CH₂Cl₂) y la solución obtenida se lavó con solución acuosa 1 M de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) (2 x 20 ml), posteriormente con agua (2 x 20 ml), y luego se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO₄) a temperatura ambiente (25°C) durante 3 horas. El disolvente se evaporó posteriormente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice utilizando una mezcla de éter de petróleo y diclorometano (CH₂Cl₂) (1:2) como eluyente para obtener 0,30 g (rendimiento 60%) de 2-(3,3"-dioctil-[2,2':5',2"-tertiofen]-5-il)-8H-indeno[2,1-b]tiofen-8-ona que tiene la fórmula (14), como un sólido naranja oscuro, que se caracterizó por ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 7,48 (d, 1 H), 7,36 (ddd, 1 H), 7,21-7,16 (m, 5 H), 7,13 (d, 1 H), 7,08 (d, 1 H), 6,96 (d, 1 H), 2,78 (t, 4 H), 1,74 - 1,61 (m, 4 H), 1,40 - 1,27 (m, 20 H), 0,87 (t, 6 H).

Dicho compuesto que tiene la fórmula (14) también se caracterizó por ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 185,2, 159,1, 151,5, 140,7, 140,0, 139,2, 137,8, 136,9, 134,8, 133,9, 133,6, 133,4, 132,4, 130,1, 130,0, 128,5, 128,4, 126,4, 126,1, 124,0, 123,7, 119,5, 115,8, 31,8, 30,7, 30,5, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 22,6, 14,0.

Además, dicho compuesto que tiene la fórmula (14) también se caracterizó por espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 656,4 y 656,2275 (<1 ppm), respectivamente, calculados para C₃₉H₄₄OS₄: 656,2275

Síntesis de 2-(3,3"-dioctil-[2,2':5',2"-tertiofen]-5-il)-8H-indeno[2,1-b]tiofen-8-carboxicianovinileno que tiene la fórmula (1c)

En un matraz de 250 ml, se mezcló 2-(3,3"-dioctil-[2,2':5',2"-tertiofen]-5-il)-8H-indeno[2,1-b]tiofen-8-ona que tiene la fórmula (14) (0,27 g, 0,41 mmol), obtenido como se ha descrito anteriormente, con ácido cianoacético (NC-CH₂-COOH) (71 mg, 0,82 mmol) y con una solución de acetato de amonio (CH₃COO-NH₄⁺) (0,16 g, 2,46 mmol) en 80 ml de ácido acético glacial (CH₃COOH): la solución obtenida se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente, durante 72 horas. La mezcla de reacción obtenida se enfrió lentamente a temperatura ambiente (25°C), obteniéndose un precipitado oscuro que se recuperó por filtración y se lavó con una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio y luego con agua obteniéndose 0,15 g (50% de rendimiento) de 2-(3,3"-dioctil-[2,2':5',2"-tertiofen]-5-il)-8H-indeno[2,1-b]tiofen-8-carboxicianovinileno que tiene la fórmula (1c) como un sólido negro que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, THF-d₈) obteniendo el siguiente espectro: 8,50 (d, 1 H), 7,47-7,41 (m, 3 H), 7,36 (ddd, 1 H) 7,32 (d, 1H), 7,24 (ddd, 1H), 7,20 (d, 1H), 7,13 (d, 1H), 6,99 (d, 1H), 2,86-2,79 (m, 4H), 1,50-1,62 (m, 4H), 1,39-1,29 (m, 20H), 0,88 (t, 6 H).

Dicho compuesto que tiene la fórmula (1c) también se caracterizó por ¹³C RMN (75 MHz, THF-d₈) obteniéndose el siguiente espectro: 155,1, 152,5, 152,3, 141,5, 140,5, 140,4, 138,7, 137,6, 135,7, 135,3, 134,7, 132,6, 132,5, 130,7, 130,6, 129,1, 128,2, 127,2, 126,9, 126,8, 125,0, 120,7, 117,3, 116,1, 32,7, 31,4, 31,2, 30,3, 30,2, 30,1, 30,0, 29,9, 23,3, 14,2.

Además, dicho compuesto que tiene la fórmula (1c) también se caracterizó por los espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniéndose: [M]: 723,8 y 723,2333 (<1 ppm), respectivamente, calculado para C₄₂H₄₅NO₂S₄: 723,2333.

Ejemplo 4

Síntesis de 2-(3,3"-dioctil[2,2':5',2"-tertiofen]-5-il)-4H-ciclopenta[b]-tiofen-6(5H)-carboxicianovinileno que tiene la fórmula (1d)

Síntesis de 2-(3,3"-dioctil-[2,2':5',2"-tertiofen]-5-il)-4H-ciclopenta[b]-tiofen-6(5H)-ona que tiene la fórmula (19)

En un matraz de 100 ml, una mezcla de 2-bromo-4,5-dihidrociclopenta[b]tiofen-6-ona que tiene la fórmula (18) (0,12 g, 0,53 mmol), obtenida como se describió anteriormente, 5-tributilestannil-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno con la fórmula (7) (0,40 g, 0,53 mmol), obtenido como se describe en el Ejemplo 2, y tetraquis(trifenilfosfina)paladio (0) [Pd(PPh₃)₄] (0,062 g, 0,053 mmol) en 30 ml de tolueno anhidro se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente durante 20 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo obtenido se disolvió en 40 ml de diclorometano (CH₂Cl₂) y la solución obtenida se lavó con una solución acuosa 1 M de bicarbonato de sodio (NaHCO₃) (2 x 10 ml), luego con agua (3 x 20 ml) y posteriormente se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO₄) a temperatura ambiente (25°C) durante 3 horas. El disolvente se evaporó posteriormente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice utilizando una mezcla de diclorometano (CH₂Cl₂) y éter de petróleo (2:1) como eluyente para obtener 0,20 g (rendimiento 63%) de 2-(3,3"-dioctil-[2,2':5',2"-tertiofen]-5-il)-4H-ciclopenta[b]tiofen-6(5H)-ona que tiene la fórmula (19), como un sólido naranja, que se caracterizó por ¹H RMN (500 MHz, CDCl₃) obteniéndose el siguiente espectro: 7,20 (d, 1H), 7,16 (s, 1H), 7,11 (d, 1H), 7,08 (d, 1H), 6,95 (d, 2H), 3,03-3,00 (m, 2H), 2,96 - 2,93 (m, 2H), 2,78 (t, 4H), 1,70 - 1,59 (m, 4H), 1,39 - 1,26 (m, 20H), 0,87 (t, 6H).

Dicho compuesto que tiene la fórmula (19) también se caracterizó por ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniéndose el siguiente espectro: 196,7, 169,2, 152,2, 140,7, 140,0, 138,4, 136,9, 134,9, 133,8, 132,5, 130,1, 130,0, 128,7, 126,4, 126,1, 124,0, 119,4, 40,5, 31,8, 30,7, 30,5, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 24,1, 22,6, 14,0.

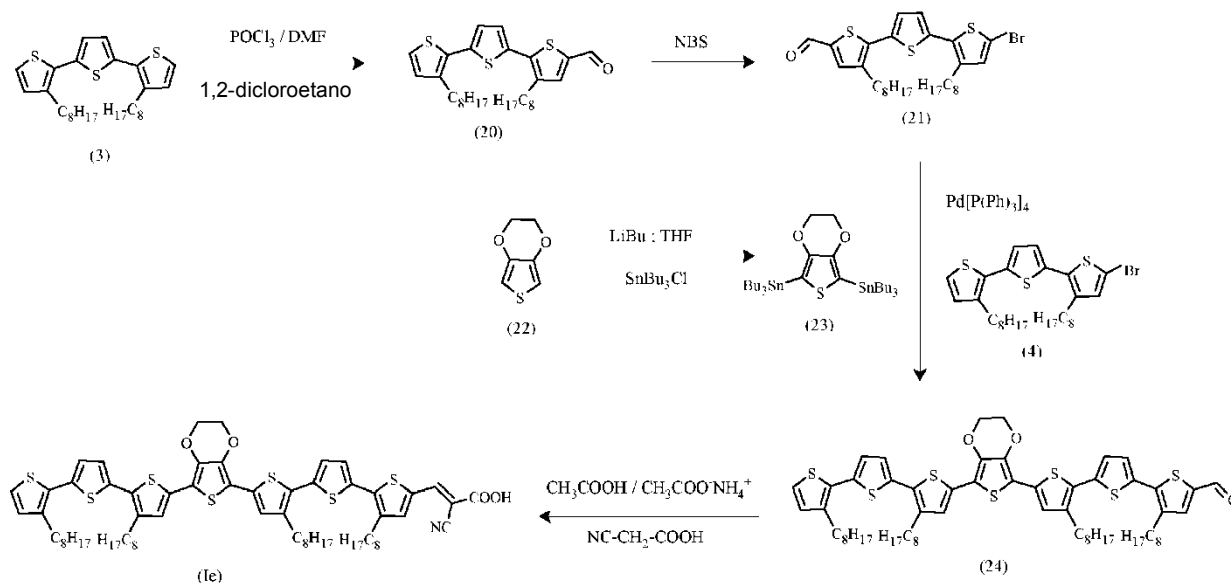
Además, dicho compuesto que tiene la fórmula (19) también se caracterizó por los espectros de masas MS MALDI y HRMS (ESI) obteniéndose: [M]: 608,3 y 608,2277 (3,2 ppm), respectivamente, calculado para C₃₅H₄₄OS₄: 608,2275.

Síntesis de 2-(3,3"-dioctil-[2,2':5',2"-tertiofen]-5-il)-4H-ciclopenta[b]-tiofen-6(5H)-carboxicianovinileno que tiene la fórmula (1d)

En un matraz de 100 ml, se mezcló 2-(3,3"-dioctil-[2,2':5',2"-tertiofen]-5-il)-4H-ciclopenta[b]tiofen-6(5H)-ona que tiene la fórmula (19) (0,18 g, 0,29 mmol), obtenido como se describió anteriormente, con ácido cianoacético (NC-CH₂-COOH) (0,051 g, 0,59 mmol) y con una solución de acetato de amonio (CH₃COO-NH₄⁺) (0,14 g, 1,78 mmol) en 80 ml de ácido acético glacial (CH₃COOH): la solución obtenida se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente durante 72 horas. La mezcla de reacción obtenida se enfrió lentamente a temperatura ambiente (25°C), obteniéndose un precipitado oscuro que se recuperó por filtración y se lavó con una solución acuosa diluida de hidróxido sódico y luego con agua obteniéndose 0,035 g (17% de rendimiento) de 2-(3,3"-dioctil-[2,2':5',2"-tertiofen]-5-il)-4H-ciclopenta[b]tiofen-6(5H)-carboxi-cianovinileno que tiene la fórmula (1d), como un sólido negro, que se caracterizó por espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniéndose: [M-CO₂]: 631,5 y 631,2444 (1 ppm), respectivamente, calculado para [C₃₈H₄₅NO₂S₄-CO₂]: 631,2435.

Ejemplo 5

Síntesis de 5-carboxicianovinilen-[3,3"',3''',3''''-tetraoctyl]-3''',4''-etilendioxi-2,2':5',2'':5''',5''''-2''',2''''-5''''-2''''-heptatieno con la fórmula (1e)



Síntesis de 5-formil-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tiene la fórmula (20)

En un matraz de 100 ml, un reactivo Vilsmeier, que se preparó con oxiclورو fosforoso (POCl_3) (0,5 ml, 5,3 mmol) en dimetilformamida (DMF) seca (3 ml), se añadió a una solución fría (0°C) de 3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tiene la fórmula (3) (0,36 g, 0,35 mmol), obtenida como se describe en el Ejemplo 1, en 50 ml de 1,2-dicloroetano, bajo atmósfera de argón (Ar). Después de ser agitada, a 70°C , durante 24 horas, la mezcla de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25°C), se diluyó con diclorometano (CH_2Cl_2), se trató con una solución de acetato de sodio ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$), después se agitó a temperatura ambiente (25°C) durante 2 horas y posteriormente se extrajo con diclorometano (CH_2Cl_2) (3 x 20 ml). La fase orgánica global (obtenida uniendo las fases orgánicas obtenidas como se describió anteriormente) se lavó con agua (2 x 20 ml), posteriormente con salmuera (2 x 10 ml), y luego se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO_4) a temperatura ambiente (25°C) durante 3 horas. El disolvente se evaporó posteriormente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice utilizando una mezcla de diclorometano (CH_2Cl_2) y éter de petróleo (1:1) como eluyente, obteniéndose 1,58 g (89% de rendimiento) de 5-formil-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno con la fórmula (20) que se caracterizó por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) obteniéndose el siguiente espectro: 9,83 (s, 1H), 7,59 (s, 1H), 7,27 (dd, 2H), 7,10 (d, 1H), 6,96 (d, 1H), 2,85-2,75 (m, 4H), 1,17-1,54 (m, 4H), 1,14-1,26 (m, 20H), 0,88-0,85 (m, 6H).

15 Síntesis de 5-formil-5"-bromo-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tiene la fórmula (21)

En un matraz de 250 ml, se añadió N-bromosuccinimida (NBS) (0,61 g, 3,44 mmol) en pequeñas porciones a una solución de 5-formil-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tiene la fórmula (20) (1,57 g, 3,13 mmol), obtenida como se describió anteriormente, en 100 ml de una mezcla de cloroformo y ácido acético (1:1) a 0°C . La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente (25°C) y se agitó durante 3 horas adicionales. Posteriormente, la mezcla de reacción obtenida se vertió en agua y se extrajo con diclorometano (CH_2Cl_2) (4 x 20 ml). La fase orgánica global (obtenida uniendo las fases orgánicas obtenidas como se describió anteriormente) se lavó a fondo con agua, solución acuosa 1 M de bicarbonato de sodio (NaHCO_3), salmuera, de nuevo con agua, y luego se secó sobre sulfato de sodio (Na_2SO_4) a temperatura ambiente (25°C) durante 3 horas. El disolvente se evaporó posteriormente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice usando éter de petróleo como eluyente, obteniéndose 1,6 g (89% de rendimiento) de 5-formil-5"-bromo-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tiene la fórmula (21), como un aceite ligeramente amarillo, que se caracterizó por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) obteniéndose el siguiente espectro: 9,83 (s, 1H), 7,59 (s, 1H), 7,23 (d, 1H), 7,05 (d, 1H), 6,91 (s, 1H), 2,81 (t, 2H), 2,71 (t, 2H), 1,73 - 1,56 (m, 4H), 1,14 - 1,26 (m, 20H), 0,89-0,85 (m, 6H).

Síntesis de 2,5-bis(tributilestannil)-3,4-etilendioxitiofeno que tiene la fórmula (23)

30 En un matraz de 100 ml se añadió n-butil litio (LiBu) (5,8 ml, 2,5 M en hexano, 14,8 mmol) gota a gota a -20°C a una solución que contenía 3,4-etilendioxitiofeno que tenía la fórmula (22) (1 g, 7,04 mmol) disuelto en 30 ml de tetrahidrofurano seco (THF), en atmósfera de argón (Ar). La mezcla de reacción obtenida se agitó durante 1 hora a -20°C . Posteriormente, se añadió cloruro de tributilestaño (SnBu_3Cl) (4,2 ml, 14,8 mmol), gota a gota, y la mezcla de reacción se mantuvo, bajo agitación, a -20°C , durante 30 minutos: luego, la mezcla de reacción se dejó calentar lentamente a temperatura ambiente (25°C). Después de la dilución con dietil éter (30 ml), se agitó una solución acuosa saturada de fluoruro de sodio (NaF) y la mezcla de reacción durante 1 hora a temperatura ambiente (25°C). El precipitado obtenido se separó por filtración usando Celite® 545 y el filtrado obtenido se lavó con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO_3), posteriormente con agua y luego se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO_4) a temperatura ambiente (25°C) durante 3 horas. El disolvente se evaporó a continuación a presión reducida obteniéndose 2,5-bis(tributilestannil)-3,4-etilendioxitiofeno que tenía la fórmula (23) que se caracterizó por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) obteniéndose el siguiente espectro: 4,11 (s, 4H), 1,64-1,44 (m, 12H), 1,38-1,26 (m, 12H), 1,12-1,05 (m, 12H), 0,94-0,86 (m, 18H).

Síntesis de 5-formil-[3,3",3""",3"""-tetraoctil]-3""",4"""-etilendioxi-2,2':5',2":5",2""":5""",5""":2""",2""":5""",2"""- heptatiofeno con la fórmula (24)

45 En un matraz de 100 ml, se calentó una mezcla de 5-bromo-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tiene la fórmula (4) (0,4 g, 0,8 mmol), obtenida como se describe en el Ejemplo 1, 5-formil-5"-bromo-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tiene la fórmula (21) (0,5 g, 0,8 mmol), obtenida como se describió anteriormente, 2,5-bis(tributilestannil)-3,4-etilendioxitiofeno que tiene la fórmula (23) (0,49 g, 0,68 mmol), obtenido como se describe anteriormente, y tetraquis(trifenilfosfina)paladio (0) [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$] (0,10 g, 0,085 mmol) en 50 ml de tolueno anhidro a la temperatura de reflujo del disolvente durante 12 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo obtenido se disolvió en 50 ml de diclorometano (CH_2Cl_2) y la solución obtenida se lavó con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) (2 x 20 ml), después con agua (3 x 10 ml) y, posteriormente, se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO_4) a temperatura ambiente (25°C) durante 3 horas. El disolvente se evaporó a continuación a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por cromatografía en gel de sílice usando una mezcla de diclorometano (CH_2Cl_2) y éter de petróleo (1:1) como eluyente obteniéndose 0,19 g (20% de rendimiento) de 5-formil-[3,3",3""",3"""-tetraoctil]-3""",4"""-etilendioxi-2,2':5',2":5",2""":5""",5""":2""",2""":5""",2"""-heptatiofeno que tiene la fórmula (24), como un sólido de color rojizo, que se caracterizó por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) obteniéndose el siguiente espectro: 9,83 (s, 1H), 7,59 (s, 1H), 7,24 a 7,20 (m, 2H), 7,18 (d, 1H), 7,12-7,04 (m, 4H), 6,96-6,93 (m, 1H), 4,42 (s, 4H), 2,86-2,75 (m, 8H), 1,73-1,60 (m, 8H), 1,14-1,12 (m, 40), 0,90-0,85 (m, 12H).

Dicho compuesto que tiene la fórmula (24) también se caracterizó por ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) obteniéndose el siguiente espectro: 182,6, 141,2, 140,4, 140,1, 139,7, 139,6, 137,9, 137,6, 135,8, 134,1, 132,9, 132,0, 130,3, 130,0, 129,3, 128,3, 127,8, 126,0, 125,9, 125,7, 123,7, 109,8, 109,2, 65,0, 64,9, 31,8, 30,7, 30,5, 30,3, 29,7, 29,6, 29,5, 29,4, 29,2, 22,6, 14,1.

- 5 Además, dicho compuesto que tiene la fórmula (24) también se caracterizó por espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniéndose: [M]: 1110,4 y 1110,4408 (0,1 ppm), respectivamente, calculado para $\text{C}_{63}\text{H}_{82}\text{O}_3\text{S}_7$: 1110,4309.

Síntesis de 5-carboxianovinilen-[3,3",3""",3"""-tetraoctil]-3""",4""-etilendioxi-2,2':5',2":5",2"":5""",5""":2""",2""":5""",2"""-heptatieno con la fórmula (le)

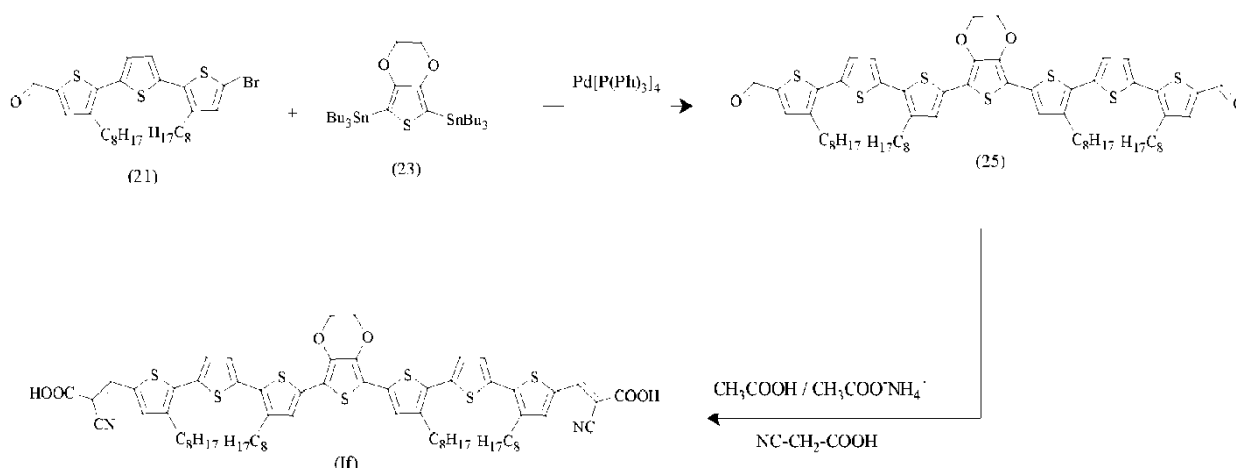
- 10 En un matraz de 100 ml, se mezcló 5-formil- [3,3",3""",3"""- tetraoctil]-3""",4""-etilendioxi-2,2':5',2":5",2"":5""",5""":2""",2""":5""",2"""-heptatieno con la fórmula (24) (0,13 g, 0,12 mmol), obtenidos como se describe arriba, con ácido cianoacético ($\text{NC-CH}_2\text{-COOH}$) (0,02 g, 0,23 mmol) y con una solución de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COO-NH}_4^+$) (0,05 g, 0,58 mmol) en 40 ml de ácido acético glacial (CH_3COOH): la solución obtenida se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente durante 12 horas. La mezcla de reacción obtenida se enfrió lentamente a temperatura ambiente (25°C), obteniéndose un precipitado oscuro que se recuperó por filtración y se lavó con una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio y luego con agua obteniéndose 0,10 g (73% de rendimiento) de 5-carboxianovinilen-[3,3",3""",3"""-tetraoctil]-3""",4""-etilendioxi-2,2':5',2":5",2"":5""",5""":2""",2""":5""",2"""-heptatieno con la fórmula (le) como un sólido negro que se caracterizó por ^1H RMN (300 MHz, THF-d_8) obteniéndose el siguiente espectro: 8,22 (s, 1H) 7,62 (s, 1H), 7,33 (d, 1H), 7,18 (d, 2H), 7,14 (d, 1H), 7,08-7,04 (m, 4H), 6,94 (d, 1H), 4,43 (s, 4H), 2,84-2,74 (m, 8H), 1,7-1,60 (m, 8H), 1,14-1,12 (m, 40), 0,90-0,85 (m, 12H).

Dicho compuesto que tiene la fórmula (le) también se caracterizó por ^{13}C RMN (75 MHz, THF-d_8) para obtener el siguiente espectro: 163,8, 145,9, 141,6, 141,1, 140,8, 140,3, 139,3, 139,2, 139,0, 136,6, 134,6, 134,2, 134,0, 133,2, 130,8, 130,6, 129,7, 129,0, 126,8, 126,6, 126,4, 126,3, 124,7, 116,3, 110,1, 109,5, 99,7, 32,6, 31,4, 31,2, 30,9, 30,3, 30,2, 30,0, 29,8, 23,3, 14,2.

- 25 Además, dicho compuesto que tiene la fórmula (le) también se caracterizó por los espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniéndose: [M]: 1177,4 y 1177,4358 (0,1 ppm), respectivamente, calculado para $\text{C}_{66}\text{H}_{83}\text{NO}_4\text{S}_7$: 1177,4367.

Ejemplo 6

- 30 Síntesis de 5,5"""-dicarboxianovinilen-[3,3",3""",3"""-tetraoctil]-3""",4""-etilendioxi-2,2':5',2":5",2"":5""",5""":2""",2""":5""",2"""-heptatieno que tiene fórmula (lf)



Síntesis de 5,5"""-diformil-[3,3",3""",3"""-tetraoctil]-3""",4""-etilendioxi-2,2':5',2":5",2"":5""",5""":2""",2""":5""",2"""-heptatieno con la fórmula (25)

- 35 En un matraz de 50 ml, una mezcla de 2,5-bis(tributylestannil)-3,4-etilendioxitieno que tiene la fórmula (23) (0,28 g, 0,39 mmol), obtenida como se describe en el Ejemplo 5, 5-formil-5"-bromo-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tiene la fórmula (21) (0,50 g, 0,86 mmol), obtenida como se describe en el Ejemplo 5, y tetraquis(trifenilfosfina)paladio (0) [Pd(PPh₃)₄] (0,10 g, 0,085 mmol) en 20 ml de tolueno anhidro, se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente durante 12 h. Posteriormente, la mezcla de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo obtenido se disolvió en 30 ml de diclorometano (CH_2Cl_2) y la solución obtenida se lavó con una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio (NaHCO_3) (2 x 20 ml), después con agua (4 x 10 ml) y posteriormente se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO_4) a temperatura ambiente (25°C) durante 3 horas. El disolvente se evaporó posteriormente a presión reducida y el residuo obtenido se purificó por

5 cromatografía sobre gel de sílice usando diclorometano (CH_2Cl_2) como eluyente para obtener 0,11 g (44% de rendimiento) de 5,5''''-diformil-[3,3'',3''',3''''-tetraoctil]-3''',4''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2''':5''',5''''-2''''-5''''',2''''-heptatiofeno con la fórmula (25) como un sólido rojizo que se caracterizó por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) obteniéndose el siguiente espectro: 9,83 (s, 2H), 7,59 (s, 2H), 7,53 (d, 2H), 7,15-7,05 (m, 4H), 4,42 (s, 4H), 2,86-2,75 (m, 8H), 1,73-1,60 (m, 8H), 1,14-1,12 (m, 40), 0,90-0,85 (m, 12H).

Dicho compuesto que tiene la fórmula (25) también se caracterizó por ^{13}C RMN (75 MHz, CDCl_3) obteniéndose el siguiente espectro: 182,5, 141,2, 140,5, 140,2, 140,1, 139,1, 138,4, 137,9, 134,2, 132,8, 128,5, 127,9, 126,0, 125,8, 109,6, 65,0, 31,9, 31,8, 30,5, 30,3, 29,6, 29,5, 29,4, 29,3, 29,2, 22,6, 14,1.

10 Además, dicho compuesto que tiene la fórmula (25) también se caracterizó por los espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniéndose: [M]: 1138,3 y 1110,4254 (0,1 ppm), respectivamente, calculado para $\text{C}_{64}\text{H}_{82}\text{O}_4\text{S}_7$: 1138,4258.

Síntesis de 5,5''''-dicarboxicianovinilen-[3,3'',3''',3''''-tetraoctil]-3''',4''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2''':5''',5''''-2''''-5''''',2''''-heptatiofeno que tiene fórmula (If)

15 En un matraz de 100 ml, 5,5''''-diformil-[3,3'',3''',3''''-tetraoctil]-3''',4''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2''':5''',5''''-2''''-5''''',2''''-heptatiofeno con la fórmula (25) (0,11 g, 0,96 mmol), obtenido como se describió anteriormente, se mezcló con ácido cianoacético ($\text{NC-CH}_2\text{-COOH}$) (0,033 g, 0,38 mmol) y con una solución de acetato de amonio ($\text{CH}_3\text{COO-NH}_4^+$) (0,062 g, 0,77 mmol) en 30 ml de ácido acético glacial (CH_3COOH): la solución obtenida se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente durante 12 horas. La mezcla de reacción obtenida se enfrió lentamente a temperatura ambiente (25°C), obteniéndose un precipitado oscuro que se recuperó por filtración y se lavó con una solución acuosa diluida de hidróxido de sodio y luego con agua obteniéndose 0,10 g (82% de rendimiento) de 5,5''''-dicarboxicianovinilen-[3,3'',3''',3''''-tetraoctil]-3''',4''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2''':5''',5''''-2''''-5''''',2''''-heptatiofeno que tiene la fórmula (If), como un sólido negro, que se caracterizó por ^1H RMN (300 MHz, THF-d_8) obteniéndose el siguiente espectro: 8,29 (s, 2H), 7,76 (s, 2H), 7,40 (d, 2H), 7,22 (d, 2H), 7,15 (s, 2H), 4,44 (s, 4H), 2,92- 2,81 (m, 8H), región 1,72 (8H están bajo la señal de THF), 1,46-1,30 (m, 40), 0,91-0,86 (m, 12H).

Dicho compuesto que tiene la fórmula (If) también se caracterizó por espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniéndose: [M]: 1272,4 y 1272,43998 (2 ppm), respectivamente, calculados para $\text{C}_{70}\text{H}_{84}\text{N}_2\text{O}_6\text{S}_7$: 1272,4374.

Ejemplo 7

Preparación de células solares sensibilizadas con colorante (DSSC)

30 Se prepararon electrodos de dióxido de titanio (TiO_2) mediante la dispersión (técnica "cuchillas de raqueta") de una pasta coloidal que contenía partículas de dióxido de titanio de un tamaño de 20 nm (TiO_2) (Pasta TiO_2 DSL 18NR-T - Dyesol) en un vaso FTO conductor (Hartford Glass Co., TEC 8, con un espesor de 2,3 mm y una resistencia de la lámina de $6 \Omega/\text{cm}^2$ - $9 \Omega/\text{cm}^2$), previamente limpiado con agua y etanol, sumergido en una solución de tetracloruro de titanio acuoso recién preparado (TiCl_4) ($4,5 \times 10^{-2}$ M), a 70°C, durante 30 minutos, y finalmente se lavó con etanol.

35 Después de un primer secado a 125°C, durante 15 minutos, se dispersó una capa de dispersión reflejante que contenía partículas de dióxido de titanio de tamaño > 100 nm (TiO_2) (Ti-Nanoxide R/SP - Solaronix) (técnica "cuchillas de raqueta") sobre la primera capa de dióxido de titanio (TiO_2) y se sinterizó hasta 500°C durante 30 minutos. El dióxido de titanio (TiO_2) de vidrio recubierto con película se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y se sumergió de nuevo en una solución de tetracloruro de titanio acuosa recién preparada (TiCl_4) ($4,5 \times 10^{-2}$ M) a 70°C durante 30 minutos, finalmente se lavó con etanol y se sinterizó a 500°C durante 30 minutos obteniéndose un espesor final del electrodo de 12 μm .

45 Después de la sinterización, se enfrió el vidrio recubierto con película de dióxido de titanio (TiO_2) a aproximadamente 80°C-100°C y se sumergió inmediatamente en una solución de diclorometano (CH_2Cl_2) solución (5×10^{-4} M) del compuesto que tiene la fórmula (Ia), obtenido como se describe en el Ejemplo 1, a temperatura ambiente (25°C), durante 24 h. El vidrio de titania teñido se lavó con etanol y se secó a temperatura ambiente (25°C) bajo flujo de nitrógeno (N_2).

50 Se usó un espaciador Surlyn de 50 μm de espesor (TPS 065093-50- Dyesol) para sellar el fotoánodo obtenido como se describió anteriormente y el contraelectrodo constituido por un vidrio FTO platinizado (Hartford Glass Co., TEC 8, que tiene un espesor de 2,3 mm y una resistencia laminar de $6 \Omega/\text{cm}^2$ - $9 \Omega/\text{cm}^2$), posteriormente la célula se llenó con la solución de electrolito que tiene la siguiente composición: yoduro de N-metil-N-butilimidazolio (0,6 M), yodo (0,04 M), yoduro de litio (LiI) (0,025 M), tiocianato de guanidinio (0,05 M) y t-butilpiridina (0,28 M) en una mezcla 15:85 (v/v) de valerónitrilo y acetónitrilo.

El área activa de la célula, calculado por medio de una microfotografía, fue 0,1168 cm^2 .

55 El rendimiento fotovoltaico de la célula se midió con un simulador solar (Abet 2000) equipado con una fuente de luz Xenon de 300 W, la intensidad de la luz se ajustó con una célula solar de Si calibrada estándar ("Estándar VLSI")

SRC-1000-RTD-KGS), las características de corriente-voltaje se adquirieron aplicando un voltaje externo a la célula y midiendo la fotocorriente generada con un medidor de fuente digital "Keithley 2602A" (3A DC, 10A Pulse). Los siguientes resultados fueron obtenidos:

- Voc (fotovoltaje de circuito abierto) = 685 mV;
- 5 - FF (factor de llenado) = 65,5%;
- Jsc (densidad de fotocorriente de cortocircuito) = 21,67 mA/cm²;
- η (eficiencia de transformación fotoeléctrica) = 9,72%.

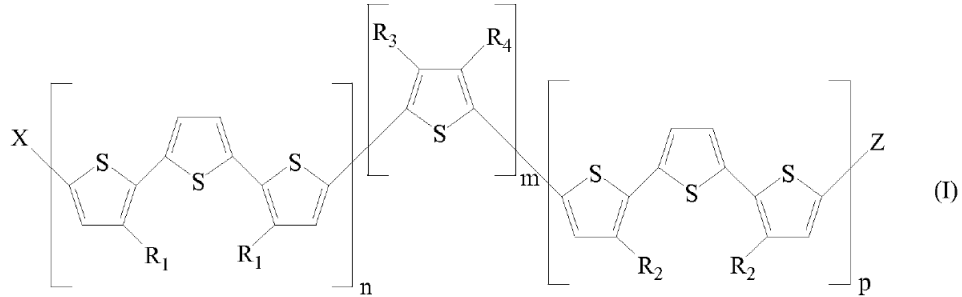
Ejemplo 8

Preparación de células solares sensibilizadas con colorante (DSSC)

- 10 Con el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 3, se preparó una célula solar sensible a colorante (DSSC) usando un colorante orgánico de fórmula (Ib) obtenido como se describe en el Ejemplo 2, y empleando una solución electrolítica que tiene la siguiente composición: yoduro de N-metil-N-butilimidazolio (0,6 M), yodo (0,04 M), yoduro de litio (LiI) (0,025 M), guanidinio-tiocianato (0,05 M) y t-butilpiridina (0,28 M), en una mezcla 15:85 (v/v) de valeronitrilo y acetonitrilo. En este caso, el área activa de la célula, calculada mediante una microfotografía, era de 0,0949 cm².
- 15 El rendimiento fotovoltaico de la célula se midió como se describe en el Ejemplo 3. Se obtuvieron los siguientes resultados:
 - Voc (fotovoltaje de circuito abierto) = 663 mV;
 - FF (factor de llenado) = 68,8%;
 - Jsc (densidad de fotocorriente de cortocircuito) = 16,89 mA/cm²;
 - 20 - η (eficiencia de transformación fotoeléctrica) = 7,71%.

REIVINDICACIONES

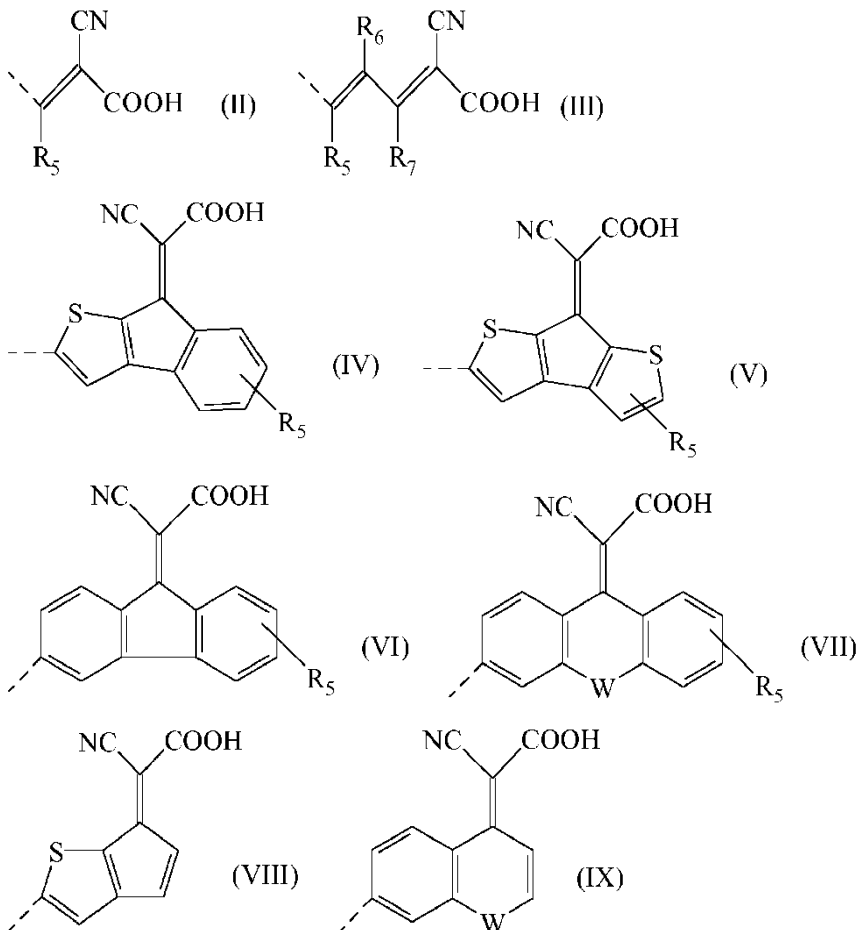
1. Colorante orgánico que tiene la fórmula general (I):

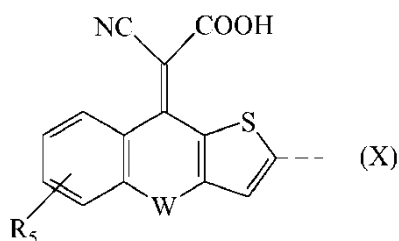


en donde:

- 5 - X y Z, iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de: grupos fosfónicos que tienen la fórmula - PO(OH)₂ o -PO(OH)(R), en donde R representa un grupo alquilo C₁-C₂₀, lineal o ramificado, grupos alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados, saturados o insaturados, grupos cicloalquilo C₄-C₁₂ opcionalmente sustituidos, grupos carboxianovinileno que tienen las fórmulas generales (II), (III), (IV), (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X):

10





en donde R_5 , R_6 y R_7 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo C_1 - C_{20} lineales o ramificados; W representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre; con la condición de que al menos uno de X y Z no sea un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un grupo cicloalquilo;

5 - R_1 y R_2 , iguales o diferentes entre sí, se seleccionan de: grupos alquilo C_1 - C_{20} , grupos cicloalquilo C_4 - C_{12} lineales o ramificados, saturados o insaturados, grupos heterocíclicos C_4 - C_{11} , grupos trialquil- o triaril-sililo opcionalmente sustituidos;

10 - R_3 y R_4 , iguales o diferentes entre sí, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de: grupos alquilo C_1 - C_{20} , lineales o ramificados, saturados o insaturados, grupos cicloalquilo C_4 - C_{12} opcionalmente sustituidos, grupos arilo C_6 - C_{24} opcionalmente sustituidos, grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos, grupos heterocíclicos C_4 - C_{11} opcionalmente sustituidos, grupos alcoxilo o ariloxilo opcionalmente sustituidos, grupos tioalcoxilo o tioariloxilo opcionalmente sustituidos, grupos trialquil- o triaril-sililo, átomos de halógeno tales como flúor, cloro, bromo, yodo;

15 - o, R_3 y R_4 pueden estar opcionalmente unidos entre sí para formar, junto con los otros átomos a los que están unidos, un ciclo saturado, insaturado o aromático que contiene de 1 a 12 átomos de carbono, opcionalmente sustituido con grupos alquilo C_1 - C_{20} , lineales o ramificados, saturados o insaturados, grupos arilo C_6 - C_{24} opcionalmente sustituidos, grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos, grupos cicloalquilo C_4 - C_{12} opcionalmente sustituidos, grupos heterocíclicos C_4 - C_{11} opcionalmente sustituidos, grupos trialquil- o triaril-sililo, grupos alcoxilo o ariloxilo opcionalmente sustituidos, grupos tioalcoxilo o tioariloxilo opcionalmente sustituidos, átomos de halógeno tales como flúor, cloro, bromo, yodo, grupos ciano, grupos nitro; conteniendo dicho ciclo opcionalmente otros heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio, boro;

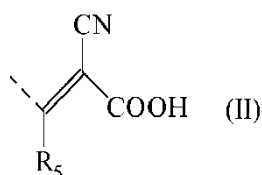
20 - n y p son números enteros que van de 0 a 3;

- m es un número entero que va de 0 a 5;

con la condición de que al menos uno de n y p sea diferente a 0.

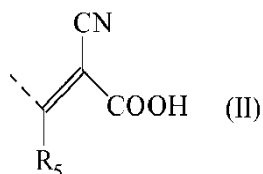
2. Un colorante orgánico según la reivindicación 1, en el que en dicha fórmula general (I):

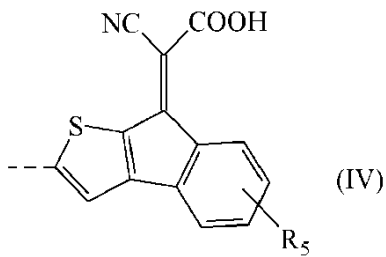
25 - X es un átomo de hidrógeno, o un grupo carboxicianovinileno que tiene la fórmula general (II):



en donde R_5 es un átomo de hidrógeno;

- Z es un grupo carboxicianovinileno que tiene la fórmula (II) o (IV):





en donde R_5 es un átomo de hidrógeno;

- R_1 y R_2 , iguales entre sí, son un grupo n-hexilo, un grupo n-octilo, un grupo n-decilo, un grupo n-dodecilo, preferiblemente un grupo n-octilo;

5 - R_3 y R_4 , iguales o diferentes entre sí, son un átomo de hidrógeno o un grupo n-hexilo, un grupo n-octilo, un grupo n-decilo, un grupo n-dodecilo, preferiblemente un átomo de hidrógeno o un grupo n-octilo; o, R_3 y R_4 pueden unirse entre sí para formar, junto con los otros átomos a los que están unidos, un ciclo saturado que contiene 4 átomos de carbono y dos átomos de oxígeno, preferiblemente, forman un 1,4-dioxano;

- n es 1, m es 1, p es 0 ó 1.

10

3. Un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado por colorante que comprende al menos un colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) según la reivindicación 1 ó 2, estando soportado dicho elemento de transformación fotoeléctrico sensibilizado con colorante sobre partículas semiconductoras de óxido.

15 4. Una célula solar sensibilizada con colorante que comprende el elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado con colorante según la reivindicación 3.