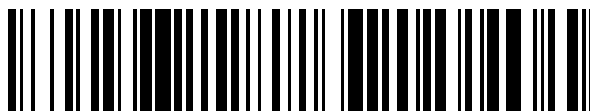


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 708 762**

51 Int. Cl.:

H01L 51/00 (2006.01)

C09B 57/00 (2006.01)

C09B 23/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.11.2014 PCT/IB2014/066038**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.05.2015 WO15071864**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.11.2014 E 14802206 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.10.2018 EP 3069393**

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

30 Prioridad:

15.11.2013 IT MI20131899

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

11.04.2019

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;
PO', RICCARDO;
RONCALI, JEAN y
DEMETER, DORA**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 708 762 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

La presente invención se refiere a un colorante orgánico para una célula solar sensibilizada por colorante (en inglés, 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 π .

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

10 En consecuencia, es un objeto adicional de la presente invención un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado por colorante que comprende el colorante orgánico presentado anteriormente, además de la célula solar sensibilizada por colorante (DSSC) que comprende dicho elemento de transformación fotoeléctrica.

15 Las células solares sensibilizadas por colorante (DSSC) se han desarrollado por Gratzel et al. en 1991 y han atraído considerable atención en años recientes debido a su alta eficiencia y extraordinariamente bajo coste de fabricación en comparación con las células solares de silicio existentes. Pueden encontrarse más detalles sobre las células solares sensibilizadas por colorante (DSSC), por ejemplo, en: Kalyanasundaram K., "Dye-Sensitized Solar Cells" (2010), CRC Press Inc., 1ª edición; Elliott C.M., "Nature Chemistry" (2011), Vol. 3, pág. 188-189; Hagfeldt A. et al., "Chemical Reviews" (2010), Vol. 110, pág. 6595-6663; Grätzel M., "Nature" (2001), Vol. 414, pág. 338-344.

20 Las células solares sensibilizadas por colorante (DSSC) son células solares fotoelectroquímicas que comprenden principalmente moléculas colorantes orgánicas capaces de absorber la luz visible para generar un par electrón-hueco, y óxido de metal de transición para transmitir los electrones generados.

25 Como colorantes orgánicos para células solares sensibilizadas por colorante (DSSC), los complejos de metal rutenio que muestran una alta eficiencia de transformación fotoeléctrica se han usado ampliamente. Sin embargo, a pesar de progresos más recientes (véase, por ejemplo, Abbotto A. et al. "Dalton Transaction" (2011), Vol. 40, pág. 12421-12438), los complejos de metal rutenio contienen metal rutenio caro y normalmente necesitan una síntesis cuidadosa y etapas de purificación delicadas.

Recientemente, se ha encontrado que los colorantes orgánicos libres de metal que muestran excelentes propiedades en términos de eficiencia de absorción, estabilidad de oxidación reducción y absorción de transferencia de carga (CT) intramolecular, pueden usarse para las células solares sensibilizadas por colorante (DSSC) como una alternativa de caros complejos metálicos de rutenio.

30 Los colorantes orgánicos libres de metal, generalmente, comprenden una unidad dadora de electrones – unidad aceptora de electrones conectadas por una unidad conjugada π . Para la mayoría de colorantes orgánicos libres de metal, los derivados de arilamina funcionan como la unidad dadora de electrones y el ácido cianoacrílico o residuo de rodanina 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.

35 Muchos estudios se han realizado con respecto a dichos colorantes orgánicos libres de metal.

40 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, Punto 21, pág. 6272-6276, describen nuevos oligotiofenos carboxilados con diferentes unidades de tiofeno como fotosensibilizadores en células solares sensibilizadas por colorantes (DSSC). Se dice que la introducción del grupo –COOH en moléculas de tiofeno puede llevar a un desplazamiento al rojo de la absorción UV-visible, aumentar la eficiencia de aprovechamiento de la luz y mejorar el transporte de carga fotoinducida formando enlaces covalentes eficientes con la superficie del sustrato. Se dice también que las células solares sensibilizadas por colorante (DSSC) basadas en dichos oligotiofenos tienen excelentes rendimiento: en particular, bajo radiación de 100 mW·cm⁻² se alcanza una corriente de cortocircuito de 10,57 mA·cm⁻² y una eficiencia de transformación fotoeléctrica total (η) de 3,36%, cuando se usó ácido pentatiofeno dicarboxilado como un sensibilizador.

45 Tanaka K. et al. en el artículo "Development and Photovoltaic Performance of Oligothiophene-sensitized TiO₂ Solar Cells", *Chemistry Letters* (2006), Vol. 35, núm. 6, pág. 592-593, describen nuevas células solares de TiO₂ sensibilizadas por colorante que usan una variedad de ácidos oligotiofenocarboxílicos. Se dice que dichas células solares muestran rendimientos fotovoltaicos relativamente altos, es decir, una eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) que oscila de 0,41% a 1,29%, que son en gran medida dependientes de las longitudes de las cadenas de los oligotiofenos y del número de los grupos carboxílicos.

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 recientes avances en el diseño molecular y aspectos tecnológicos de colorantes orgánicos libres de metal para la aplicación en células

solares sensibilizadas por colorantes (DSSC). Se ha prestado atención especial a los principios de diseño de estos colorantes orgánicos y al efecto de varios sistemas de electrolitos. La co-sensibilización, una técnica emergente para ampliar el intervalo de absorción, se trata también como una forma de mejorar el rendimiento del dispositivo. Además, también se describen colorantes orgánicos invertidos para fotocátodo, que constituyen una aproximación relativamente nueva para la producción de células juntas. Además, se ha prestado una consideración especial a la correlación entre la estructura molecular y las propiedades físicas de los colorantes orgánicos libres de metal con respecto a sus rendimientos en células solares sensibilizadas por colorantes (DSSC).

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, núm. 1, pág. 16-19, describen nuevos compuestos dipolares que incorporan la unidad ditieno[3,2-b:2',3'-d]tiofeno como el dador de electrones, un oligotiofeno como el espaciador conjugado y ácido 2-cianoacrílico como el aceptor de electrones. Estos compuestos orgánicos libres de metal tipo no arilamina se dice que se usan con éxito como los sensibilizadores de células solares sensibilizadas por colorante (DSSC): en particular, bajo radiación AM 1,5 G la eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) oscila de 3,54% a 5,15%.

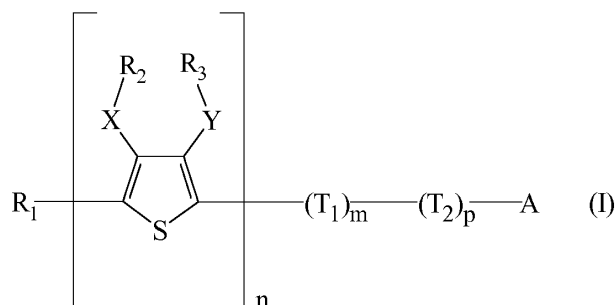
Sahu D. et al. en el artículo "Synthesis and applications of novel acceptor-donor-acceptor organic dyes with dithienopyrrole- and fluorene-cores for dye-sensitized solar cells", *Tetrahedron* (2011), Vol. 67, núm. 2, pág. 303-311, describen nuevos colorantes orgánicos simétricos que incluyen un fluoreno o una unidad de ditenopirrol como dador de electrones, un oligotiofeno como el espaciador conjugado y dos grupos de ácido 2-cianoacrílico como el aceptor de electrones. Se dice que las células solares sensibilizadas por colorante (DSSC) que comprenden dichos colorantes orgánicos, en particular en el caso de colorantes que incluyen una unidad de fluoreno, tienen una eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) de 4,73% bajo radiación de 100 mW·cm⁻² y una eficiencia de conversión de fotones incidentes máxima (IPCE) de aproximadamente 76% bajo irradiación solar simulada AM 1,5. El documento EP 2.341.107 A2 describe compuestos colorantes con estructura básica de tiofeno usados en células solares sensibilizadas por colorantes (DSSC) que muestran coeficiente de absorción molar mejorado, densidad de fotocorriente de cortocircuito, alta eficiencia de transformación fotoeléctrica y alto fotovoltaje de circuito abierto, siendo así purificable sin caras columnas disminuyendo por consiguiente extraordinariamente el coste de síntesis del colorante.

Sin embargo, la mayoría de los colorantes orgánicos ya conocidos muestran baja eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) en comparación con los colorantes de complejo metálico de rutenio. Por lo tanto, ha habido intentos constantes para desarrollar nuevos colorantes orgánicos capaces de dar células solares sensibilizadas por colorante (DSSC) que tengan una eficiencia 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 dar células solares sensibilizadas por colorante (DSSC) que tengan una eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) mejorada, es decir, una eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) mayor que o igual al 7,5%.

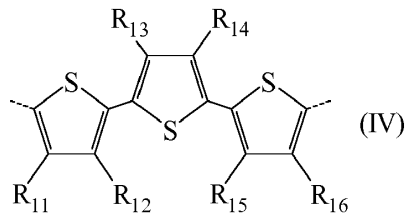
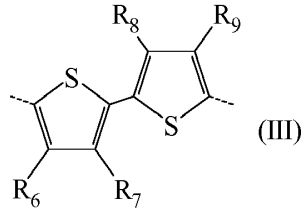
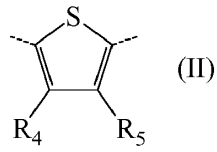
El solicitante ha encontrado un colorante orgánico que comprende al menos un grupo aceptor de electrones y al menos una unidad conjugada con π que es capaz de dar una célula solar sensibilizada por colorante (DSSC) que ha mejorado la eficiencia de transformación fotoeléctrica (η), es decir una eficiencia de transformación fotoeléctrica (η) mayor que o igual a 7,5%. Además, dichas células solares sensibilizadas por colorante (DSSC) también han mejorado el Voc (fotovoltaje de circuito abierto), FF (tasa de ocupación) y Jc (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):

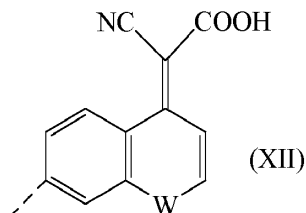
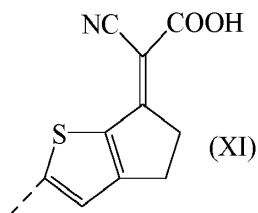
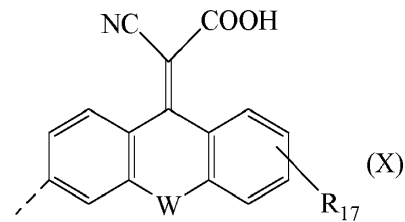
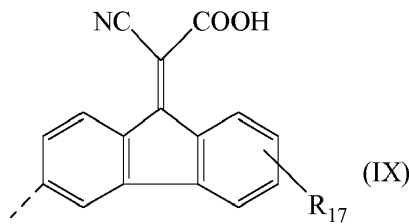
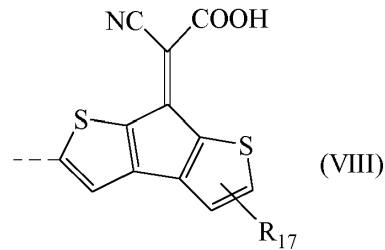
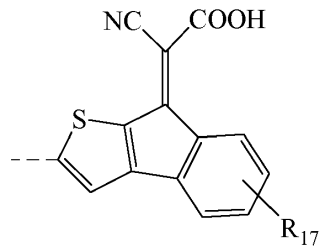
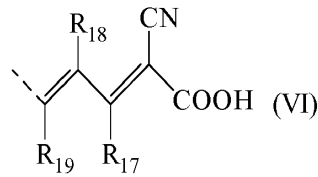
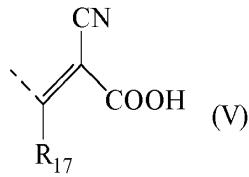


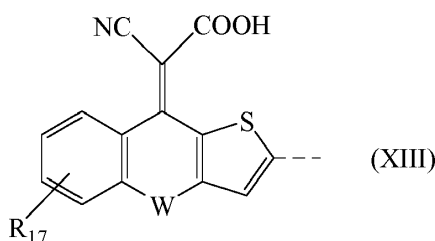
En donde:

- T₁ y T₂, iguales o diferentes el uno del otro, se seleccionan de un grupo tiofenilo de fórmula general (II), un grupo 2,2'-bitiofenilo de fórmula general (III), un grupo 2,2':5',2''-tertiofenilo de fórmula general (IV):



5 - A se selecciona de: grupo $-\text{COOH}$, grupos fosfónicos que tienen la fórmula $-\text{PO}(\text{OH})_2$ o $-\text{PO}(\text{OH})(\text{R})$ en donde R representa un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, preferiblemente $\text{C}_2\text{-C}_8$, lineales o ramificados, grupos carboxicianovinileno, que tienen la fórmula general (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII):





En donde R_{17} , R_{18} y R_{19} , iguales o diferentes los unos de los otros, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_2-C_8 , lineales o ramificados, y W representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre;

5 - R_1 representa un átomo de hidrógeno; o se selecciona de: grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_4-C_{12} , lineales o ramificados, saturados o insaturados, que contienen opcionalmente heteroátomos, grupos cicloalquilo C_4-C_{12} , preferiblemente C_4-C_8 , grupos arilo C_6-C_{24} , preferiblemente C_6-C_{14} , grupos alcoxilo o ariloxilo, grupos tioalcoxilo o tioariloxilo, grupos trialquilo o triaril-sililo, grupos polietilenoalcoxilo que tienen la fórmula general $R'-O[-CH_2-CH_2-O]_q$ en donde R' representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_1-C_{12} , lineales o ramificados, y q es un número entero que oscila de 1 a 20, preferiblemente de 2 a 10;

10 - R_2 y R_3 , iguales o diferentes los unos de los otros, se seleccionan de: grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_2-C_8 , lineales o ramificados, saturados o insaturados, que contienen opcionalmente heteroátomos, grupos cicloalquilo C_4-C_{12} , preferiblemente C_4-C_8 , grupos arilo C_6-C_{24} , preferiblemente C_6-C_{14} , grupos polietilenoalcoxilo que tienen la fórmula general $R'-[O-CH_2-CH_2]_q$ en donde R' representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_1-C_{12} , lineales o ramificados, y q es un número entero que oscila de 1 a 20, preferiblemente que oscila de 2 a 10;

15 - o, R_2 y R_3 , pueden estar unidos opcionalmente el uno al otro para formar, junto con los demás átomos a los que están unidos, un ciclo saturado, insaturado o aromático, que contiene de 1 a 12, preferiblemente de 2 a 6, átomos de carbono, opcionalmente sustituidos con: grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_2-C_8 , lineales o ramificados, saturados o insaturados, que contienen opcionalmente heteroátomos, grupos arilo C_6-C_{24} , preferiblemente C_6-C_{14} , grupos cicloalquilo C_4-C_{12} , preferiblemente C_4-C_8 , átomos 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;

20 - R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} y R_{16} , iguales o diferentes los unos de los otros, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de: grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_2-C_{12} , lineales o ramificados, saturados o insaturados, que contienen opcionalmente heteroátomos, grupos cicloalquilo C_4-C_{30} , preferiblemente C_5-C_{20} , grupos arilo C_6-C_{36} , preferiblemente C_6-C_{20} , grupos trialquil- o triaril-sililo;

25 - X e Y , iguales o diferentes el uno del otro, representan un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre, selenio, telurio, preferiblemente oxígeno o azufre;

30 - n es un número entero que oscila de 1 a 3, preferiblemente es 1;

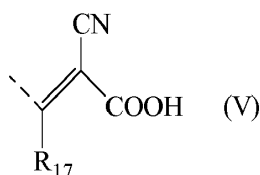
- m y p , iguales o diferentes el uno del otro, son un número entero que oscila de 0 a 12, preferiblemente que oscila de 0 a 5, con la condición de que $m + p$ sea igual a o mayor que 1, preferiblemente que sea mayor que 2.

Para el propósito de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, las definiciones de los intervalos numéricos siempre comprenden los extremos a menos que se especifique otra cosa.

35 Para el propósito de la presente descripción y de las siguientes descripciones, el término "que comprende" también incluye los términos "que esencialmente consiste en" o "que consiste en".

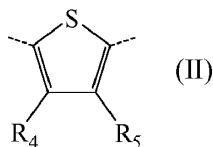
De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha fórmula general (I):

- A es un grupo carboxianovinileno que tiene la fórmula (V):



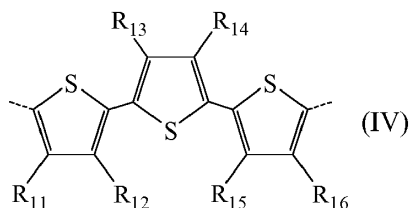
40 En donde R_{17} representa un átomo de hidrógeno;

- T₁ es un grupo tioenilo de fórmula general (II):



En donde R₄ y R₅ iguales o diferentes el uno del otro, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de C₁-C₂₀, lineal o ramificado, saturado o insaturado; preferiblemente son un átomo de hidrógeno;

5 - T₂ es un grupo 2,2':5',2"-tertiofenilo de fórmula general (IV):



En donde R₁₁, R₁₃, R₁₄ y R₁₆, iguales o diferentes el uno del otro, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de C₁-C₂₀, lineal o ramificado, saturado o insaturado; preferiblemente son un átomo de hidrógeno; R₁₂ y R₁₅, iguales o diferentes el uno del otro, se seleccionan de C₁-C₂₀, lineal o ramificado, saturado o insaturado; preferiblemente son un grupo *n*-hexilo;

10 - R₁ es un átomo de hidrógeno; o se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀, lineales o ramificados, saturados o insaturados; preferiblemente es un átomo de hidrógeno o un grupo *n*-hexilo;

- R₂ y R₃ se unen el uno al otro para formar, junto con los demás átomos a los que están unidos, un ciclo saturado que contiene 4 átomos de carbono y dos heteroátomos, siendo dichos heteroátomos preferiblemente oxígeno o azufre;

15 - X e Y, iguales el uno al otro, representan oxígeno o azufre;

- n es 1;

- m es 0 o 1;

- p es 0 o 1, ed m + p es 1 o 2.

20 El término "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.

25 El término "grupos alquilo C₁-C₂₀ que contienen opcionalmente heteroátomos" significa grupos alquilo lineales o ramificados que tienen de 1 a 20 átomos de carbonos, en donde al menos uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por un heteroátomo seleccionado de: halógenos tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, preferiblemente flúor; nitrógeno; azufre; oxígeno. Ejemplos específicos de grupos alquilo C₁-C₂₀ que contienen opcionalmente heteroátomos son: fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, perfluoropentilo, perfluorooctilo, perfluorodecilo, oximetilo, tiometilo, tioetilo.

30 El término "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 los unos de los otros, seleccionados de: 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.

35 El término "grupos arilo C₆-C₂₄" significa grupos carbocíclicos aromáticos. Dichos grupos arilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes los unos de los otros, seleccionados de: 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 nitro. Ejemplos específicos de grupos arilo son: fenilo, metilfenilo, trimetilfenilo, metoxifenilo, hidroxifenilo, feniloxifenilo, fluorofenilo, pentafluorofenilo, clorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, dimetilaminofenilo, naftilo, fenilnaftilo, fenantreno, antraceno.

El término “grupos trialkuil- o triaril-sililo” significa grupos silano que contienen tres grupos alquilo C₁-C₂₀, o tres grupos arilo C₆-C₄₀. Dichos grupos trialkuil- o triaril-sililo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes los unos de los otros, seleccionados de: átomos de halógeno; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcoxilo C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Ejemplos específicos de grupos trialkuil- o triaril-sililo son: trimetil-sililo, trietil-sililo, trihexil-sililo, tridodecil-sililo, dimetildodecil-sililo, trifenil-sililo, metildifenil-sililo, dimetilnaftil-sililo.

El término “grupos alcoxilo o ariloxilo” significa grupos que tienen un átomo de oxígeno unido a un grupo alquilo C₁-C₂₀ o a un grupo arilo C₆-C₂₄. Dichos grupos alcoxilo o ariloxilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes los unos de los otros, seleccionados de: átomos de halógeno; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcoxilo C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Ejemplos específicos de grupos alcoxilo o ariloxilo son: metoxilo, etoxilo, propoxilo, butoxilo, iso-butoxilo, 2-etilhexiloxilo, fenoxilo, benciloxilo, naftiloxilo.

El término “grupos tioalcoxilo o tioariloxilo” significa grupos que tienen un átomo de oxígeno y un átomo de azufre unido a un grupo alquilo C₁-C₂₀ o a un grupo arilo C₆-C₂₄. Dichos grupos tioalcoxilo o tioariloxilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes los unos de los otros, seleccionados de: átomos de halógeno; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₁₂; grupos alcoxilo C₁-C₁₂; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Ejemplos específicos de grupos tioalcoxilo o tioariloxilo son: tiometoxilo, tioetoxilo, tiopropoxilo, tiobutoxilo, tio-*iso*-butoxilo, 2-etiltiohexiloxilo, tioletoxilo, tiobenciloxilo.

El término “ciclo” significa un sistema que contiene un anillo que contiene de 3 a 12 átomos de carbono, opcionalmente que contiene heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, selenio, fósforo. Ejemplos específicos de ciclo son: tolueno, benzonitrilo, cicloheptatrieno, ciclooctadieno, piridina, tiadiazol, pirrol, tiofeno, selenofeno, *t*-butilpiridina, 1,4-dioxano.

El colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) puede prepararse mediante procesos conocidos en la técnica, por ejemplo, mediante la reacción de acoplamiento cruzado catalizada por níquel del reactivo de Grignard de alquilbromotiofeno 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 por la formulación de Vilsmaier-Heck de grupos tiofeno, tales como los descritos, 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, núm. 10, pág. 3459-3466; o por 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, Punto 9, pág. 3002-3010.

Según un aspecto adicional, la presente invención también se refiere a un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado por colorante que comprende al menos un colorante orgánico que tiene la fórmula general (I), estando soportado dicho elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado por colorante en partículas de semiconductor de óxido.

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

Preferiblemente, el elemento de transformación fotoeléctrica según la presente invención, se prepara formando una película fina de semiconductor de óxido en un sustrato y posteriormente soportando el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) en la película fina.

El sustrato en que la película fina de semiconductor de óxido se forma preferiblemente tiene una superficie conductora, y está comercialmente disponible. Preferiblemente, dicho sustrato puede seleccionarse, por ejemplo, a partir de: vidrio; polímeros transparentes tales como, por ejemplo, polietilentereftalato, polietersulfona, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, dicho sustrato puede tener conductividad menor que o igual a 1000 Ω , más preferiblemente menor que o igual a 100 Ω .

Como las partículas de semiconductor de óxido, es preferible el óxido metálico. Preferiblemente, dicho semiconductor de óxido puede seleccionarse, por ejemplo, a partir de: dióxido de titanio, óxido de estaño, óxido de zinc, óxido de tungsteno, óxido de zirconio, 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, pueden usarse dióxido de titanio, óxido de estaño, óxido de zinc, óxido de niobio, óxido de indio o mezclas de los mismos, pueden ser incluso más preferible dióxido de titanio, óxido de zinc u óxido de estaño, o mezclas de los mismos, y pueden ser el más preferible el dióxido de titanio.

Las partículas de semiconductor de óxido pueden tener preferiblemente un diámetro promedio que oscila de 1 nm a 500 nm, más preferiblemente que oscila de 1 nm a 100 nm, y los que tienen diámetro grande y los que tienen un diámetro pequeño pueden mezclarse, o usarse en multi-capas.

La película fina de semiconductor de óxido puede prepararse por medio de diferentes técnicas conocidas tales como, por ejemplo: pulverizando las partículas de semiconductor de óxido para formar una película fina de las mismas en un sustrato; depositando eléctricamente una película fina de partículas de semiconductor usando un sustrato como un electrodo; aplicando una lechada o pasta de partículas de semiconductor que contiene partículas obtenidas por hidrólisis de precursores adecuados tales como un halogenuro metálico o un alcóxido metálico, en un sustrato (técnica tipo Doctor Blade), y secando, curando o sinterizando. Preferiblemente, la pasta puede aplicarse en un sustrato, y en este caso, puede obtenerse una lechada dispersando partículas de óxido semiconductoras, con diámetro de partículas que oscila de 1 nm a 200 nm, en un medio de dispersión por un método conocido en la técnica.

Como medio de dispersión, pueden usarse aquellos capaces de dispersar partículas de semiconductor sin limitación. Preferiblemente, dicho medio de dispersión puede seleccionarse, por ejemplo, a partir 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 lechada. Opcionalmente, un estabilizador de dispersión puede usarse para estabilizar la dispersión de las partículas de semiconductor de óxido. Preferiblemente, dicho estabilizador de dispersión puede seleccionarse, por ejemplo, a partir de: 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, polivinilalcohol; o mezclas de los mismos.

El sustrato en que se aplica la lechada puede sinterizarse, y la temperatura de sinterización puede ser mayor que o igual a 100°C, preferiblemente mayor que 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 ablandamiento del sustrato, normalmente 900°C, preferiblemente 600°C. El tiempo de sinterización puede no estar limitado específicamente, pero preferiblemente está dentro de las 4 horas.

El espesor de la película fina en el sustrato puede oscilar de 1 µm a 200 µm, preferiblemente puede oscilar de 1 µm a 50 µm. La película fina de semiconductor de óxido puede someterse a un tratamiento secundario. Por ejemplo, la película fina puede sumergirse en una disolución de alcóxido, cloruro, nitrato o sulfuro, del metal idéntico al semiconductor, y secarse o sinterizarse de nuevo, mejorando así la propiedad de la película fina. El alcóxido metálico puede seleccionarse, por ejemplo, a partir de: etóxido de titanio, *iso*-propóxido de titanio, *t*-butóxido de titanio, *n*-dibutildiacetilestaño, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, una disolución alcohólica de dicho alcóxido metálico puede usarse. El cloruro metálico puede seleccionarse, por ejemplo, a partir de: tetracloruro de titanio, tetracloruro de estaño, cloruro de zinc, o mezclas de los mismos. Preferiblemente, puede usarse una disolución acuosa de dicho cloruro metálico. Por consiguiente la película fina de semiconductor de óxido puede estar comprendida por partículas de semiconductor de óxido.

El método para soportar el colorante orgánico en partículas de semiconductor de óxido en forma de una película fina puede no estar limitado específicamente, y por ejemplo, un sustrato que tiene la película fina de semiconductor de óxido formada en él puede sumergirse en una disolución obtenida disolviendo el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I) en un disolvente capaz de disolver al mismo, o en una dispersión obtenida dispersando dicho colorante orgánico que tiene la fórmula general (I). La concentración de la disolución o de la dispersión, puede determinarse de forma apropiada. La temperatura de inmersión puede oscilar de -60°C a 100°C, preferiblemente de 0°C a 50°C, más preferiblemente es temperatura ambiente (25°C), y el tiempo de inmersión puede oscilar de aproximadamente 1 minuto a 48 horas, preferiblemente de 1 hora a 26 horas. El disolvente usado para disolver el colorante orgánico puede seleccionarse, por ejemplo, a partir de: metanol, etanol, acetonitrilo, diclorometano, dimetilsulfóxido, dimetilformamida, acetona, *t*-butanol o mezclas de los mismos. Normalmente, la concentración de la disolución puede oscilar de 1×10^{-6} M a 1 M, preferiblemente de 1×10^{-5} M a 1×10^{-1} M. Por consiguiente, un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado por colorante que comprende partículas de semiconductor de óxido en una película fina sensibilizada por colorante, puede obtenerse.

Opcionalmente, el colorante orgánico que tiene fórmula general (I) puede mezclarse con otros colorantes orgánicos o colorantes de complejo metálico. Los colorantes de complejo metálico que pueden mezclarse pueden incluir, aunque no están específicamente limitados a, complejo de rutenio o sal cuaternaria del mismo, ftalocianina, porfirina; y los otros colorantes orgánicos que pueden mezclarse pueden incluir ftalocianina libre de metal, porfirina, cianina, merocianina, oxonol, o colorante de trifenilmetano, colorante de metino 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 M.K., en *Journal of the American Chemical Society* (1993), Vol. 115, pág. 6382-6390]. En caso de que se usen dos o más clases de colorantes orgánicos en combinación, pueden absorberse secuencialmente en una capa fina de semiconductor, o mezclarse, disolverse y absorberse.

Para evitar la agregación del colorante orgánico en 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 en una capa fina de semiconductor. El compuesto de inclusión puede seleccionarse, por ejemplo, a partir de: ácidos cólicos tales como ácido desoxicólico, ácido deshidrodesoxicólico, ácido cenodesoxicólico, metiléster de ácido cólico, ácido cólico sódico; polietilenoóxidos; éteres de corona; ciclodextrinas; calixarenos; o mezclas de los mismos.

Después de soportarse el colorante orgánico, la superficie de un electrodo semiconductor puede tratarse con un compuesto que puede seleccionarse de: compuestos amina tal 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 propionico o mezclas de los mismos; o mezclas de los mismos. Por ejemplo, un sustrato que tiene una película fina de partículas de semiconductor soportado con colorante formado en él puede sumergirse en una disolución de etanol de amina.

Según un aspecto adicional, la presente invención también se refiere a una célula solar sensibilizada por colorante (DSSC) que comprende el elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado por colorante descrito anteriormente.

Dicha célula solar sensibilizada por colorante (DSSC) puede prepararse por métodos conocidos en la técnica de la preparación de célula solar sensibilizada por colorante (DSSC) usando un elemento de transformación fotoeléctrica de la técnica anterior, excepto que se usa un elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado por colorante que comprende partículas de semiconductor de óxido donde está soportado el colorante orgánico que tiene la fórmula general (I). La célula solar sensibilizada por 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 de semiconductor de óxido, un contra-electrodo (electrodo positivo), electrolito redox, material de transporte de huecos, o semiconductor tipo p.

Preferiblemente, la célula solar sensibilizada por colorante (DSSC) según la presente invención puede prepararse recubriendo pasta de dióxido de titanio en un sustrato conductor transparente; sinterizando el sustrato recubierto para formar una película fina de dióxido de titanio; sumergiendo el sustrato que tiene película fina de dióxido de titanio formada en él en una disolución mixta en que se disuelve el colorante orgánico que tiene fórmula general (I), para así formar un electrodo de película de dióxido de titanio absorbido por colorante; proporcionando un segundo sustrato conductor transparente que tiene un contra-electrodo formado en él; formando un hueco que penetra el segundo sustrato conductor transparente y el contra-electrodo; poniendo película de polímero termoplástico entre el contra-electrodo y el electrodo de película de dióxido de titanio absorbido por colorante y presándolos con calor para unir el contra-electrodo y el electrodo de película de dióxido de titanio; inyectando el electrolito en la película de polímero termoplástico entre el contra-electrodo y el electrodo de película de dióxido de titanio a través del hueco; y, sellando el hueco con materiales adecuados que pueden seleccionarse, por ejemplo, a partir de polímeros termoplásticos.

El electrolito redox, material de transporte en el hueco, o semiconductor tipo p puede ser líquido, una forma coagulada (gel y fase gel), sólido. El líquido puede seleccionarse, por ejemplo, de los obtenidos disolviendo electrolito redox, sal disuelta, material de transporte en el hueco, o semiconductor tipo p en un disolvente, y una sal disuelta a temperatura ambiente. La forma coagulada (gel y fase gel) puede seleccionarse, por ejemplo, de las obtenidas incluyendo electrolito redox, una sal disuelta, material de transporte en el hueco, o semiconductor tipo p en una matriz polimérica o gel de bajo peso molecular. El sólido puede seleccionarse, por ejemplo, del electrolito redox, una sal disuelta, material de transporte en el hueco, o semiconductor tipo p.

El material de transporte en el hueco puede seleccionarse, por ejemplo, a partir de: derivados de amina; polímeros conductores tales como, por ejemplo, poliacetileno, polianilina, politiofeno; o fase cristalina de líquidos discóticos tales como, por ejemplo, trifenileno. El semiconductor tipo p puede seleccionarse, por ejemplo, a partir de CuI, CuSCN. Como el contra-electrodo, pueden usarse preferiblemente los que tienen conductividad y función catalítica en la reducción del electrolito redox, y pueden usarse, por ejemplo, los obtenidos depositando platino, carbono, rodio, rutenio, en un vidrio o una película polimérica, o aplicando partículas conductoras en ella.

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

En caso de que el electrolito redox esté en forma de una disolución que comprende lo mismo, puede usarse un disolvente electroquímicamente inerte. Por ejemplo, puede usarse acetonitrilo, propilencarbonato, etilencarbonato, 3-metoxipropionitrilo, metoxiacetonitrilo, valerionitrilo, etilenglicol, propilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, butirrolactona, dimetoxietano, dimetilcarbonato, 1,3-dioxolano, metilformiato, 2-metil-tetrahidrofurano, 3-metoxioxazolidin-2-ona, sulfurano, tetrahidrofurano, agua. Puede ser preferible acetonitrilo, valerionitrilo, propilencarbonato, etilencarbonato, 3-metoxipropionitrilo, etilenglicol, 3-metoxi-oxazolidin-2-ona o butirrolactona. Dichos disolventes pueden usarse solos o en combinación.

Como un electrolito positivo en fase gel, pueden usarse los obtenidos incluyendo electrolito o disolución de electrolito en matriz oligomérica o polimérica, o incluyendo electrolito o disolución de electrolitos en un gel de almidón.

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 disolución.

- 5 La célula solar sensibilizada por colorante (DSSC) según la presente invención puede obtenerse disponiendo un elemento de transformación fotoeléctrica (electrodo negativo) en donde el colorante orgánico está soportado en partículas de semiconductor de óxido en un sustrato y un contra-electrodo (electrodo positivo) contrario a él, y rellenando una disolución que contiene electrolito redox entre medias.

La presente invención se ilustrará adicionalmente a continuación por medio de los siguientes ejemplos que se dan por propósitos puramente indicativos y sin ninguna limitación de esta invención.

Ejemplos

10 Reactivos y materiales

Los reactivos y materiales usados en los siguientes ejemplos, además de sus fabricantes, se han presentado a continuación:

- 2-bromo-3-octil-tiofeno (Aldrich): usado como tal;
- dibromoetano (Aldrich): usado como tal;
- 15 - dietiléter anhidro (Aldrich): usado como tal;
- virutas de magnesio (Aldrich): usado como tal;
- 2,5-dibromotiofeno (Aldrich): usado como tal;
- 2-bromotiofeno (Aldrich): usado como tal;
- 1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloroníquel (II) [Ni(dppp)Cl₂] (Aldrich): usado como tal;
- 20 - dietiléter (Aldrich): usado como tal;
- sulfato de magnesio (MgSO₄) (Aldrich): usado como tal;
- disolución de ácido clorhídrico (HCl) 2M (Aldrich): usado como tal;
- éter de petróleo (Aldrich): usado como tal;
- oxiclورو de fósforo (POCl₃) (Aldrich): usado como tal;
- 25 - dimetilformamida (DMF) (Aldrich): usado como tal;
- 1,2-dicloroetano (C₂H₄Cl₂) (Aldrich): usado como tal;
- diclorometano (CH₂Cl₂) (Aldrich): usado como tal;
- acetato sódico (C₂H₃NaO₂) (Aldrich): usado como tal;
- N-bromosuccinimida (Aldrich): usado como tal;
- 30 - cloroformo (Aldrich): usado como tal;
- ácido acético (Aldrich): usado como tal;
- sulfato sódico (Na₂SO₄) (Aldrich): usado como tal;
- *n*-butil-litio (Aldrich): usado como tal;
- hexano (Carlo Erba): usado como tal;
- 35 - 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) (Aldrich): usado como tal;
- tetrahidrofurano (THF) (Aldrich): usado como tal;
- tetrahidrofurano anhidro (Aldrich): usado como tal;
- 1-bromohexano (Aldrich): usado como tal;
- cloruro de amonio (NH₄Cl) (Aldrich): usado como tal;

- cloruro de tri-*n*-butilestaño (Aldrich): usado como tal;
- bromuro de tri-*n*-butilo (Aldrich): usado como tal;
- fluoruro sódico (NaF) (Aldrich): usado como tal;
- bicarbonato sódico (NaHCO₃) (Aldrich): usado como tal o en disolución acuosa 1 M;
- 5 - Celite® 545 (Aldrich): usado como tal;
- tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) [Pd(PPh₃)₄] (Aldrich): usado como tal;
- tolueno anhidro (Aldrich): usado como tal;
- ácido cianoacético (Aldrich): usado como tal;
- acetato de amonio (Aldrich): usado como tal;
- 10 - ácido acético glacial (Aldrich): usado como tal;
- hidróxido sódico (NaOH) (Aldrich): usado como tal;
- tetracloruro de titanio (Aldrich): usado como tal;
- yoduro de N-metil-N-butilimidazolio (Aldrich): usado como tal;
- yodo (Carlo Erba): usado como tal;
- 15 - yoduro de litio (Aldrich): usado como tal;
- guanidinio-tiocianato (Aldrich): usado como tal;
- *t*-butilpiridina (Aldrich): usado como tal;
- valeritrilo (Aldrich): usado como tal;
- acetonitrilo (Carlo Erba): usado como tal;
- 20 - 2-(tri-butilestannil)tiofeno (Aldrich): usado como tal;
- 3,4-etilenoditiofeno (Aldrich): usado como tal.

En los siguientes ejemplos se han usado los métodos de caracterización presentados a continuación.

Espectros RMN

Los espectros RMN de los compuestos obtenidos se han realizado con un espectrómetro RMN Bruker Avance 400.

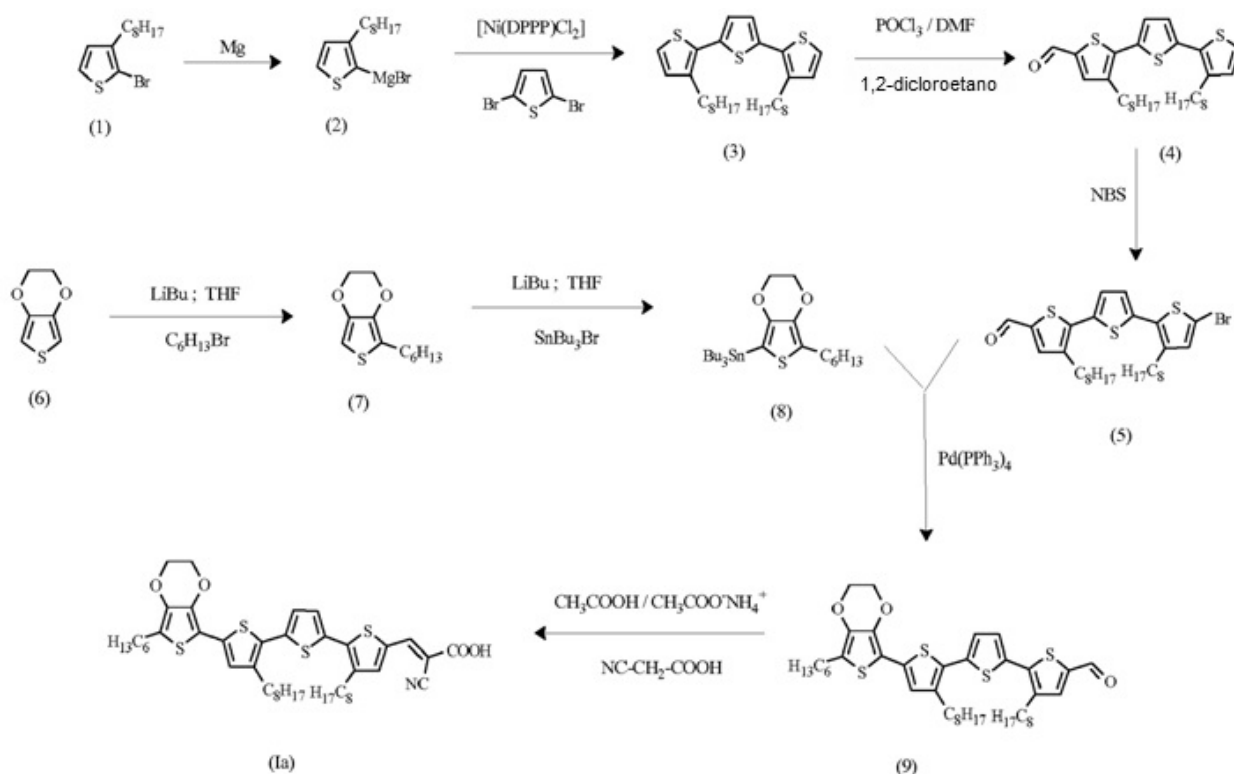
- 25 Para este propósito, aproximadamente 10 mg de la muestra a examinar se han disuelto en aproximadamente 0,8 ml de un disolvente deuterado adecuado directamente en el tubo de vidrio usado para la medida. La escala de desplazamientos químicos se han calibrado con respecto a la señal de tetrametilsilano ajustada a 0 ppm.

Espectros de masas

- 30 Los espectros de masas de los compuestos obtenidos se han realizado con un espectrómetro de doble enfoque de geometría inversa AT 95S DCI ("Ionización química por desorción") con *iso*-butano 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

- 35 Síntesis de 5-carboxicianovinilen-3,3"-dioctil-3""-etilendioxi-5""-hexil-2,2':5',2":5",2""-cuatertiofeno que tiene la fórmula (Ia)



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

5 En un matraz de 100 ml, se añadió en gotas una disolución de 2-bromo-3-octiltiofeno que tiene la fórmula (1) (3,0 g, 10,89 mmoles) y dibromoetano (0,93 ml, 10,89 mmoles) en 10 ml de dietiléter anhidro, a una suspensión de virutas de magnesio (Mg) (0,53 g) en 50 ml de dietiléter 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, una disolución que contenía bromuro de 2-(3-octiltienil)magnesio que tenía la fórmula (2) (reactivo de Grignard) se obtuvo y se usó inmediatamente en la siguiente reacción de acoplamiento.

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

10 Una disolución que contenía bromuro de 2-(3-octiltienil)magnesio que tenía la fórmula (2), obtenida como se describe anteriormente, se añadió lentamente, a 0°C, en un matraz de 100 ml que contenía una disolución de 2,5-dibromotiofeno (0,4 ml, 3,63 mmoles) y 1,3-bis(difenilfosfino)propano]dicloroníquel (II) $[\text{Ni}(\text{dppp})\text{Cl}_2]$ (0,18 g, 0,4 mmoles) en 50 ml de dietiléter 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 después se trató con una mezcla de hielo picado y 50 ml de disolución de ácido clorhídrico (HCl) 2 M. Posteriormente, la mezcla de reacción enfriada se extrajo con dietiléter (3 x 20 ml). La fase orgánica total (obtenida uniendo las fases orgánicas obtenidas como se describe anteriormente) se lavó minuciosamente con agua, después con disolución acuosa 1 M de bicarbonato sódico (NaHCO_3), después con salmuera, de nuevo con agua, y finalmente 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 en gel de sílice usando éter de petróleo como eluyente obteniendo 1,65 g (97% de rendimiento) de 3,3''-dioctil-2,2':5',2''-tertiofeno que tenía la fórmula (3), como un líquido amarillo, que se caracterizó por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) 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-formil-3,3''-dioctil-2,2':5',2''-tertiofeno que tiene la fórmula (4)

25 Un reactivo de Vilsmeier, que se preparó añadiendo 0,5 ml (5,3 mmoles) de oxiclورو de fósforo (POCl_3) en 3,0 ml de dimetilformamida (DMF) seca se añadió, en un matraz de 100 ml, a una disolución fría (0°C) de 3,3''-dioctil-2,2':5',2''-tertiofeno que tenía la fórmula (3) (1,67 g, 3,53 mmoles), obtenido como se describe anteriormente, en 1,2-dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) (50 ml), en atmósfera de argón (Ar). La mezcla de reacción obtenida se agitó a 70°C, durante 24 horas, se enfrió posteriormente a temperatura ambiente (25°C) y se diluyó con 25 ml de diclorometano (CH_2Cl_2). La mezcla de reacción obtenida se trató con 50 ml de una disolución acuosa de acetato sódico ($\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$) y se agitó durante 2 horas, a temperatura ambiente (25°C), obteniendo una fase orgánica y una fase acuosa que se separaron. La fase orgánica se lavó con agua (2 x 10 ml), salmuera (2 x 10 ml) y 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 en gel de sílice usando una mezcla de diclorometano (CH_2Cl_2) y éter de petróleo (1:1, v/v) como eluyente obteniendo 1,57 g (89% de rendimiento) de 5-formil-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tenía la fórmula (4) que se caracterizó por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) obteniendo 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, 6 H).

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

En un matraz de 100 ml, se añadió N-bromosuccinimida (NBS) (0,61 g, 3,44 mmoles), en pequeñas porciones, a una disolución de 5-formil-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tiene la fórmula (4) (1,57 g, 3,13 mmoles), obtenido como se describe anteriormente, en 100 ml de una mezcla de cloroformo y ácido acético (1:1, v/v), 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 se vertió en agua y se extrajo con diclorometano (CH_2Cl_2) (3 x 20 ml). La fase orgánica total (obtenida uniendo las fases orgánicas obtenidas como se describe anteriormente) se lavó minuciosamente con agua, disolución acosa 1 M de bicarbonato sódico, salmuera, de nuevo con agua, y después se secó sobre sulfato sódico (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 en gel de sílice usando éter de petróleo como eluyente obteniendo 1,6 g (89% de rendimiento) de 5-formil-5"-bromo-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tenía la fórmula (5), como un aceite ligeramente amarillo, que se caracterizó por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) obteniendo 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-*n*-hexil-3,4-etilendioxitiofeno que tiene la fórmula (7)

En un matraz de 100 ml, se añadió *n*-butil-litio (*n*-BuLi) (14,7 ml, 2,5 M en hexano, 36,9 mmoles), en gotas, a 0°C , a una disolución que contenía 3,4-etilendioxitiofeno (EDOT) que tenía la fórmula (6) (5,0 g, 35,2 mmoles), se disolvió en 40 ml de tetrahidrofurano (THF), en atmósfera de argón (Ar). La mezcla de reacción obtenida se agitó durante 1 hora, a -78°C . Posteriormente, se añadió 1-bromohexano (6,5 ml, 45 mmoles), en gotas, a -78°C y la mezcla de reacción obtenida se agitó, durante 30 minutos, a -78°C , y después se dejó calentar lentamente a temperatura ambiente (25°C) y se agitó durante 12 horas adicionales. Después de la dilución con dietiléter (30 ml), se añadió una disolución acuosa saturada de cloruro de amonio (NH_4Cl) y la mezcla de reacción se agitó, durante 1 hora, a temperatura ambiente (25°C). Después de secar sobre sulfato de magnesio (MgSO_4), a temperatura ambiente (25°C), durante 3 horas, el disolvente se evaporó a presión reducida y el residuo se destiló con un aparato de Kuglerhor, operando a 160°C y a 10 mbar, obteniendo 2,2 g (30% de rendimiento) de 2-*n*-hexil-3,4-etilendioxitiofeno que tenía la fórmula (7), que se caracterizó por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) obteniendo el siguiente espectro: 6,10 (s, 1H), 4,17 (s, 4H), 2,62 (t, 2H), 1,61-1,55 (m, 2H), 1,40-1,31 (m, 6), 0,88 (t, 3H).

Síntesis de 2-tri-*n*-butilestannil-5-*n*-hexil-3,4-etilendioxitiofeno que tiene la fórmula (8)

En un matraz de 100 ml, se añadió *n*-butil-litio (*n*-BuLi) (1,95 ml, 2,5 M en hexano, 4,86 mmoles) en gotas, a -20°C , a una disolución que contenía 2-*n*-hexil-3,4-etilendioxitiofeno que tenía la fórmula (7) (1,0 g, 4,42 mmoles), obtenida como se describe anteriormente, en 40 ml de tetrahidrofurano (THF), en atmósfera de argón (Ar). La mezcla de reacción obtenida se agitó durante 1 hora, a -20°C . Posteriormente, se añadió bromuro de tri-*n*-butilestano (SnBu_3Br) (1,51 ml, 5,30 mmoles), en gotas, a -20°C , y la mezcla de reacción obtenida se agitó, durante 30 minutos, a -20°C , y después se dejó calentar lentamente a temperatura ambiente (25°C). Después de la dilución con dietiléter (30 ml), se añadió una disolución acuosa saturada de fluoruro sódico (NaF) y la mezcla de reacción se agitó, durante 1 hora, a temperatura ambiente (25°C). El precipitado obtenido se filtró usando Celite® 545 y el filtrado obtenido se lavó con una disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (NaHCO_3), después con agua. Después de secar sobre sulfato de magnesio (MgSO_4), a temperatura ambiente (25°C), durante 3 horas, el disolvente se evaporó a presión reducida obteniendo 2-tri-*n*-butilestannil-5-*n*-hexil-3,4-etilendioxitiofeno que tenía la fórmula (8), que se usó en las siguientes etapas sin purificaciones adicionales.

Dicho compuesto que tenía la fórmula (8) se caracterizó por ^1H RMN (300 MHz, CDCl_3) obteniendo el siguiente espectro: 4,12 (s, 4H), 2,62 (t, 2H), 1,61-1,55 (m, 8H), 1,45-1,28 (m, 12), 1,05 (t, 6H), 0,91-0,86 (m, 12H).

Síntesis de 5-formil-3,3"-dioctil-3''',4'''-etilendioxi-5'''-hexil-2,2':5',2''':5'',2''''-cuartotiofeno que tiene la fórmula (9)

En un matraz de 100 ml, una mezcla de 5-formil-5"-bromo-3,3"-dioctil-2,2':5',2"-tertiofeno que tenía la fórmula (5) (0,20 g, 0,35 mmoles), obtenido como se describe anteriormente, 2-tri-*n*-butilestannil-5-*n*-hexil-3,4-etilendioxitiofeno que tenía la fórmula (8) (0,21 g, 0,41 mmoles), obtenido como se describe anteriormente, y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$] (20 mg, 0,017 mmoles), en 50 ml de tolueno anhidro, se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente toda la noche. La mezcla de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se disolvió en 30 ml de diclorometano (CH_2Cl_2) y la disolución obtenida se lavó con una disolución acuosa 1 M de bicarbonato sódico (NaHCO_3) (2 x 20 ml), posteriormente con agua (3 x 20 ml) y finalmente 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 en gel de sílice usando una mezcla de diclorometano (CH_2Cl_2) y éter de petróleo (1:1, v/v) como eluyente obteniendo 0,12 g (48% de

rendimiento) de 5-formil-3,3"-dioctil-3''',4'''-etilendioxi-5''''-hexil-2,2':5',2''':5'',2''''-cuatertiofeno que tenía la fórmula (9), como un aceite amarillento, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 9,82 (s, 1H), 7,59 (s, 1H), 7,24 (d, 1H), 7,09 (d, 1H), 6,96 (s, 1H), 4,34-4,32 (m, 2H), 4,24-4,21 (m, 2H), 2,85-2,72 (m, 4H), 2,66-2,61 (m, 2H), 1,71-1,60 (m, 6H), 1,40-1,23 (m, 26), 0,91-0,84 (m, 9H).

- 5 Dicho compuesto que tenía la fórmula (9) se caracterizó también por ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniendo el espectro siguiente: 182,8, 141,1, 140,9, 140,7, 140,4, 139,7, 139,0, 138,4, 138,1, 134,2, 128,2, 127,5, 125,8, 125,2, 117,2, 107,6, 65,6, 64,9, 32,2, 31,9, 30,8, 30,7, 30,6, 29,9, 29,8, 29,7, 29,6, 29,1, 26,0, 23,0, 22,9, 14,2.

Además, dicho compuesto que tenía la fórmula (9) se caracterizó también por el espectros de masas: HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 724,3110; calculado para C₄₁H₅₆O₃S₄: 724,3112.

- 10 Síntesis de 5-carboxicianovinilen-3,3"-dioctil-3''',4'''-etilendioxi-5''''-hexil-2,2':5',2''':5'',2''''-cuatertiofeno que tiene la fórmula (1a)

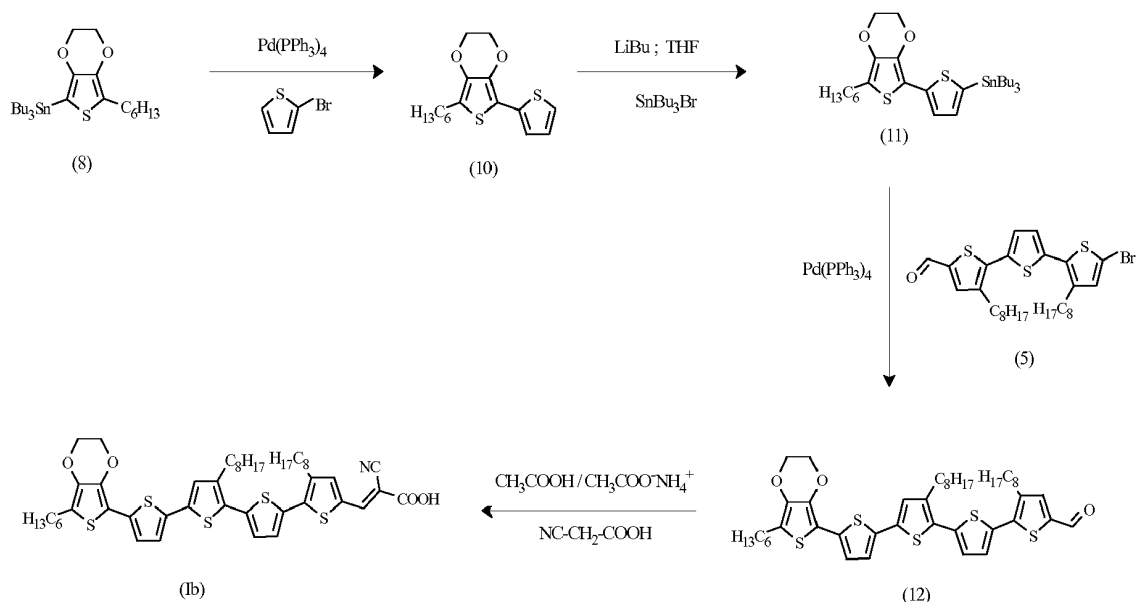
En un matraz de 250 ml, se introdujeron 80 mg (0,11 mmoles) de 5-formil-3,3"-dioctil-3''',4'''-etilendioxi-5''''-hexil-2,2':5',2''':5'',2''''-cuatertiofeno que tenía la fórmula (9), obtenido como se describe anteriormente, y se mezcló con ácido cianoacético (NC-CH₂-COOH) (20 mg, 0,22 mmoles), acetato de amonio (CH₃COO-NH₄⁺) (53 mg, 0,66 mmoles) y 20 ml de ácido acético glacial (CH₃COOH). La mezcla de reacción obtenida se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente, durante 12 horas, y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente (25°C), obteniendo un precipitado oscuro que se recuperó por filtración y se lavó con una disolución acuosa diluida de hidróxido sódico y agua obteniendo 80 mg (92% de rendimiento) de 5-carboxicianovinilen-3,3"-dioctil-3''',4'''-etilendioxi-5''''-hexil-2,2':5',2''':5'',2''''-cuatertiofeno que tenía la fórmula (1a) como un sólido negro que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, THF-d⁸) obteniendo el siguiente espectro: 8,21 (s, 1H), 7,68 (s, 1H), 7,31 (d, 1H), 7,11 (d, 1H), 6,94 (s, 1H), 4,25-4,24 (m, 2H), 4,15-4,14 (m, 2H), 2,81 (t, 2H), 2,73 (t, 2H), 2,57 (t, 2H), 1,55-1,52 (m, 2H), 1,37-1,22 (m, 30), 0,91-0,84 (m, 9H).

Dicho compuesto que tenía la fórmula (1a) se caracterizó también por ¹³C RMN (75 MHz, THF-d⁸) obteniendo el siguiente espectro: 163,8, 146,0, 141,7, 140,9, 140,7, 139,0, 138,8, 135,0, 134,2, 126,9, 126,3, 125,3, 116,7, 116,3, 108,1, 99,6, 66,0, 65,2, 32,6, 32,3, 31,2, 31,1, 30,9, 30,3, 30,2, 30,1, 30,0, 29,8, 29,4, 26,2, 23,4, 23,3, 14,2.

- 25 Además, dicho compuesto que tenía la fórmula (1a) se caracterizó también mediante espectros de masas: HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 791,3196; calculado para C₄₄H₅₇NO₄S₄: 791,3170.

Ejemplo 2

Síntesis de 5-carboxicianovinilen-3,3"-dioctil-3''',4'''-etilendioxi-5''''-hexil-2,2':5',2''':5'',2''''-pentatiofeno que tiene la fórmula (1b)



- 30 Síntesis de 3,4-etilendioxi-5-*n*-hexil-2,2'-ditiofeno que tiene la fórmula (10)

En un matraz de 100 ml, una mezcla de 2-bromotiofeno (0,75 g, 4,5 mmoles), 2-tri-*n*-butilestannil-5-*n*-hexil-3,4-etilendioxitiofeno que tenía la fórmula (8) (2,91 g, 5,63 mmoles), obtenido como se describe en el Ejemplo 1, y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) [Pd(PPh₃)₄] (0,26 g, 0,22 mmoles), en 50 ml de tolueno anhidro, se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente, durante 12 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y se extrajo con dietiléter (3 x 20 ml). La fase orgánica total (obtenida uniendo las fases

- 35

orgánicas obtenidas como se describe anteriormente) se lavó minuciosamente con agua (2 x 10 ml), después con disolución acuosa 1 M de bicarbonato sódico (NaHCO₃) (2 x 10 ml), después con salmuera (2 x 10 ml), de nuevo con agua (2 x 10 ml), y finalmente 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 en gel de sílice usando éter de petróleo como eluyente obteniendo 0,78 g (56% de rendimiento) de 3,4-etilendioxi-5-*n*-hexil-2,2'-ditiofeno que tenía la fórmula (10), como un aceite amarillento, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 7,16 (dd, 1H), 7,14 (dd, 1H), 7,00 (dd, 1H), 4,32-4,29 (m, 2H), 4,24-4,20 (m, 2H), 2,63 (t, 2H), 1,65-1,55 (m, 2H), 1,39-1,27 (m, 6), 0,92-0,86 (m, 3H).

Dicho compuesto que tenía la fórmula (10) se caracterizó también por ¹³C RMN (300 MHz, CDCl₃): 137,4, 137,2, 135,1, 126,9, 122,9, 121,9, 116,1, 107,8, 65,0, 64,5, 31,5, 30,3, 28,7, 25,6, 22,5, 14,1.

Además, dicho compuesto que tenía la fórmula (10) también se caracterizó por espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 309,09 y 309,0980, respectivamente; calculado para C₁₆H₂₀O₂S₂: 308,0905.

Síntesis de 3,4-etilendioxi-5-*n*-hexil-5'-tri-*n*-butilestannil-2,2'-ditiofeno que tiene fórmula (11)

En un matraz de 100 ml, se añadió en gotas *n*-butil-litio (*n*-BuLi) (1,95 ml, 2,5 M en hexano, 4,86 mmoles), a -78°C, a una disolución que contenía 3,4-etilendioxi-5-*n*-hexil-2,2'-ditiofeno que tenía la fórmula (10) (0,41 g, 1,12 mmoles), obtenido como se describe anteriormente, en 40 ml de tetrahidrofurano (THF), en atmósfera de argón (Ar). La mezcla de reacción obtenida se agitó durante 1 hora, a -78°C. Posteriormente, se añadió bromuro de tri-*n*-butilestaño (1,51 ml, 5,30 mmoles), en gotas, a -40°C y la mezcla de reacción obtenida se agitó, durante 30 minutos, a -40°C, y después se dejó calentar lentamente a temperatura ambiente (25°C). Después de la dilución con dietiléter (30 ml), se añadió una disolución acuosa saturada de fluoruro sódico (NaF) y la mezcla de reacción se agitó, durante 1 hora, a temperatura ambiente (25°C). El precipitado obtenido se filtró usando Celite® 545 y el filtrado obtenido se lavó con una disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (NaHCO₃) después con agua. Después de secar sobre sulfato de magnesio (MgSO₄), a temperatura ambiente (25°C), durante 3 horas, el disolvente se evaporó a presión reducida obteniendo 3,4-etilendioxi-5-*n*-hexil-5'-tri-*n*-butilestannil-2,2'-ditiofeno que tenía la fórmula (11), que se usó en las siguientes etapas sin purificación adicional.

Dicho compuesto que tenía la fórmula (11) se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 7,27 (d, 2H), 7,04 (d, 2H), 4,32-4,29 (m, 2H), 4,24-4,20 (m, 2H), 2,63 (t, 2H), 1,65-1,50 (m, 8H), 1,41-1,24 (m, 12), 1,13-1,06 (m, 6H), 0,94-0,86 (m, 12H).

Síntesis de 5-formil-3,3''-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-5''''-hexil-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-pentatiofeno que tiene la fórmula (12)

En un matraz de 100 ml, una mezcla de 5-formil-5''-bromo-3,3''-dioctil-2,2':5',2''-tertiofeno que tenía la fórmula (5) (0,74 g, 1,34 mmoles), obtenido como se describe en el Ejemplo 1, 3,4-etilendioxi-5-*n*-hexil-5'-tri-*n*-butilestannil-2,2'-ditiofeno que tenía la fórmula (11) (0,66 g, 1,12 mmoles), obtenido como se describe anteriormente, y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) [Pd(PPh₃)₄] (77 mg, 0,67 mmoles), en 50 ml de tolueno anhidro, se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente, durante 12 horas. Posteriormente, la mezcla de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y se extrajo con dietiléter (3 x 20 ml). La fase orgánica total (obtenida uniendo las fases orgánicas obtenidas como se describe anteriormente) se lavó minuciosamente con disolución acuosa 1 M de bicarbonato sódico (NaHCO₃) (2 x 20 ml), después con agua (3 x 10 ml), y finalmente 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 en gel de sílice usando diclorometano (CH₂Cl₂) como eluyente obteniendo 0,65 g (72% de rendimiento) de 5-formil-3,3''-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-5''''-hexil-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-pentatiofeno que tenía la fórmula (12), como un aceite rojo-naranja, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 9,61 (s, 1H), 7,58 (s, 1H), 7,24 (d, 1H), 7,09 (d, 1H), 7,05-6,99 (m, 3H), 4,33-4,32 (m, 2H), 4,24-4,23 (m, 2H), 2,84-2,72 (m, 4H), 2,64 (t, 2H), 1,69-1,56 (m, 6H), 1,39-1,28 (m, 26), 0,89-0,85 (m, 9H).

Dicho compuesto que tenía la fórmula (12) se caracterizó también por ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 182,4, 141,1, 141,0, 140,1, 140,0, 139,0, 138,2, 137,6, 137,5, 136,0, 134,5, 134,1, 134,0, 128,1, 127,7, 126,0, 125,8, 123,8, 122,3, 116,8, 107,7, 65,1, 64,4, 31,8, 31,5, 30,4, 30,3, 30,2, 29,6, 29,5, 29,4, 29,2, 28,7, 25,7, 22,6, 22,5, 14,1.

Además, dicho compuesto que tenía la fórmula (12) se caracterizó también por espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 806,1 y 806,29895, respectivamente; calculado para C₄₅H₅₈O₃S₅: 806,29895.

Síntesis de 5-carboxicianovinil-3,3''-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-5''''-hexil-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-pentatiofeno que tiene la fórmula (1b)

En un matraz de 250 ml, se introdujeron 0,2 g (0,25 mmoles) de 5-formil-3,3''-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-5''''-hexil-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-pentatiofeno que tenía la fórmula (12), obtenido como se describe anteriormente, y se mezcló con ácido cianoacético (NC-CH₂-COOH) (43 mg, 0,60 mmoles), acetato de amonio (CH₃COO·NH₄⁺) (99 mg, 1,24

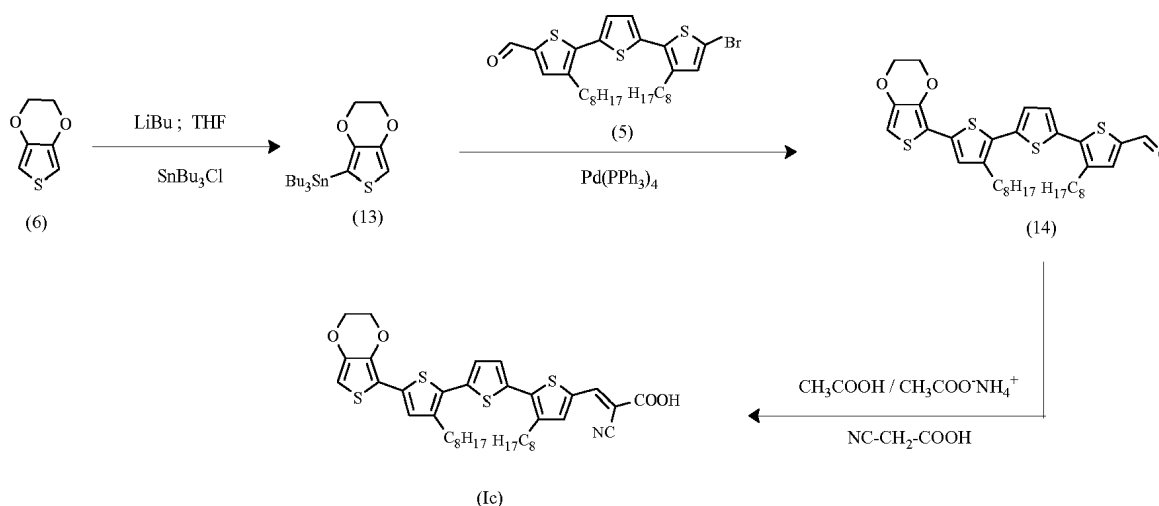
mmoles) y 30 ml de ácido acético glacial (CH₃COOH). La mezcla de reacción obtenida se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente, durante 12 horas, y posteriormente se enfrió a temperatura ambiente (25°C), obteniendo un precipitado oscuro que se recuperó por filtración y se lavó con una disolución acuosa diluida de hidróxido sódico y agua obteniendo 150 mg (70% de rendimiento) de 5-carboxicianovinilen-3,3''-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-5''''-hexil-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-pentatieno que tenía la fórmula (1b), como sólido negro, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 8,20 (s, 1H), 7,60 (s, 1H), 7,30 (d, 1H), 7,10 (d, 1H), 7,04 (d, 1H), 7,01 (d, 1H), 6,97 (s, 1H), 4,34-4,32 (m, 2H), 4,24-4,21 (m, 2H), 2,84-2,73 (m, 4H), 2,64 (t, 2H), 1,72-1,58 (m, 6H), 1,45-1,36 (m, 26), 0,91-0,83 (m, 9H).

Dicho compuesto que tenía la fórmula (1b) se caracterizó también por ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 141,8, 141,2, 140,5, 139,2, 137,9, 137,6, 137,5, 136,2, 134,6, 134,0, 133,6, 132,4, 128,4, 128,1, 126,0, 125,8, 123,9, 122,3, 116,8, 107,8, 65,1, 64,4, 31,9, 31,8, 31,5, 30,3, 30,1, 29,7, 29,6, 29,5, 29,4, 29,2, 28,8, 25,7, 22,6, 22,5, 14,1.

Además, dicho compuesto que tenía la fórmula (1b) se caracterizó también por espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 873,1 y 873,3072, respectivamente; calculado para C₄₈H₅₉NO₄S₅: 873,3048.

15 Ejemplo 3

Síntesis de 5-carboxicianovinilen-3,3''-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-cuatertieno que tiene la fórmula (1c)



Síntesis de 2-tributilestannil-3,4-etilendioxitiofeno que tiene la fórmula (13)

En un matraz de 100 ml, se añadió *n*-butil-litio (*n*-BuLi) (3,09 ml, 2,5 M en hexano, 7,73 mmoles), en gotas, a -78°C, a una disolución de 3,4-etilendioxitiofeno que tenía la fórmula (6) (1,0 g, 7,04 mmoles) en 40 ml de tetrahidrofurano (THF) seco, en atmósfera de argón (Ar): la mezcla de reacción se agitó durante 1 hora, a -78°C. Después se añadió cloruro de tri-*n*-butilestaño (2,1 ml, 7,4 mmoles), en gotas, a -78°C: la mezcla de reacción se agitó, a -78°C, durante 30 minutos, y después se dejó calentar lentamente a temperatura ambiente (25°C). Después de la dilución con dietiléter (40 ml), se añadió una disolución acuosa saturada de fluoruro sódico (NaF) y la mezcla de reacción se agitó durante 1 hora, a temperatura ambiente (25°C). El precipitado obtenido se filtró usando Celite® 545 y el filtrado obtenido se lavó con una disolución saturada de bicarbonato sódico (NaHCO₃) (2 x 10 ml) después con agua (3 x 10 ml). Después de secar sobre sulfato de magnesio (MgSO₄), a temperatura ambiente (25°C), durante 3 horas, el disolvente se evaporó a presión reducida obteniendo 2-tributilestannil-3,4-etilendioxitiofeno que tenía la fórmula (13) que se usó en las siguientes etapas sin purificación adicional.

Dicho compuesto que tenía la fórmula (13) se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 6,57 (s, 1H), 4,15 (s, 4H), 1,64-1,44 (m, 6H), 1,38-1,26 (m, 6H), 1,12-1,05 (m, 6H), 0,94-0,86 (m, 9H).

Síntesis de 5-formil-3,3''-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-cuatertieno que tiene la fórmula (14)

En un matraz de 100 ml, una mezcla de 5-formil-5''-bromo-3,3''-dioctil-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-tertiofeno que tenía la fórmula (5) (0,30 g, 0,52 mmoles), obtenido como se describe en el Ejemplo 1, 2-tributilestannil-3,4-etilendioxitiofeno que tenía la fórmula (13) (0,24 g, 0,57 mmoles), obtenido como se describe anteriormente, y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) [Pd(PPh₃)₄] (60 mg, 0,051 mmoles), en 50 ml de tolueno anhidro, se calentó a temperatura de reflujo del disolvente durante 18 horas. La mezcla de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se disolvió en 30 ml de diclorometano (CH₂Cl₂) y la disolución obtenida se lavó con una disolución acuosa 1 M de bicarbonato sódico (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 en gel de sílice usando una mezcla de diclorometano (CH₂Cl₂) y éter de petróleo (1:1, v/v) como eluyente obteniendo 0,31 g (94% de rendimiento) de 5-formil-3,3''-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2''''-cuatertiofeno que tenía la fórmula (14), como un aceite amarillento, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 9,82 (s, 1H), 7,59 (s, 1H), 7,24 (d, 1H), 7,11 (d, 1H), 7,05 (s, 1H), 6,24 (s, 1H), 4,37-4,35 (m, 2H), 4,26-4,24 (m, 2H), 2,85-2,74 (m, 4H), 1,72-1,62 (m, 4H), 1,39-1,27 (m, 20), 0,89-0,85 (m, 6H).

Dicho compuesto que tenía la fórmula (14) se caracterizó también mediante ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 182,5, 141,8, 141,2, 140,3, 140,1, 140,0, 139,1, 138,5, 137,8, 134,0, 133,4, 128,0, 127,8, 125,8, 125,7, 111,8, 97,2, 65,0, 64,5, 31,8, 30,5, 30,2, 29,6, 29,5, 29,4, 29,2, 22,6, 14,1.

Además, dicho compuesto que tenía la fórmula (14) se caracterizó también por espectros de masas: HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 640,2180 (0,9 ppm); calculado para C₃₅H₄₄O₃S₄: 640,2173.

Síntesis de 5-carboxicianovinilen-3,3''-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2''''-cuatertiofeno que tiene la fórmula (1c).

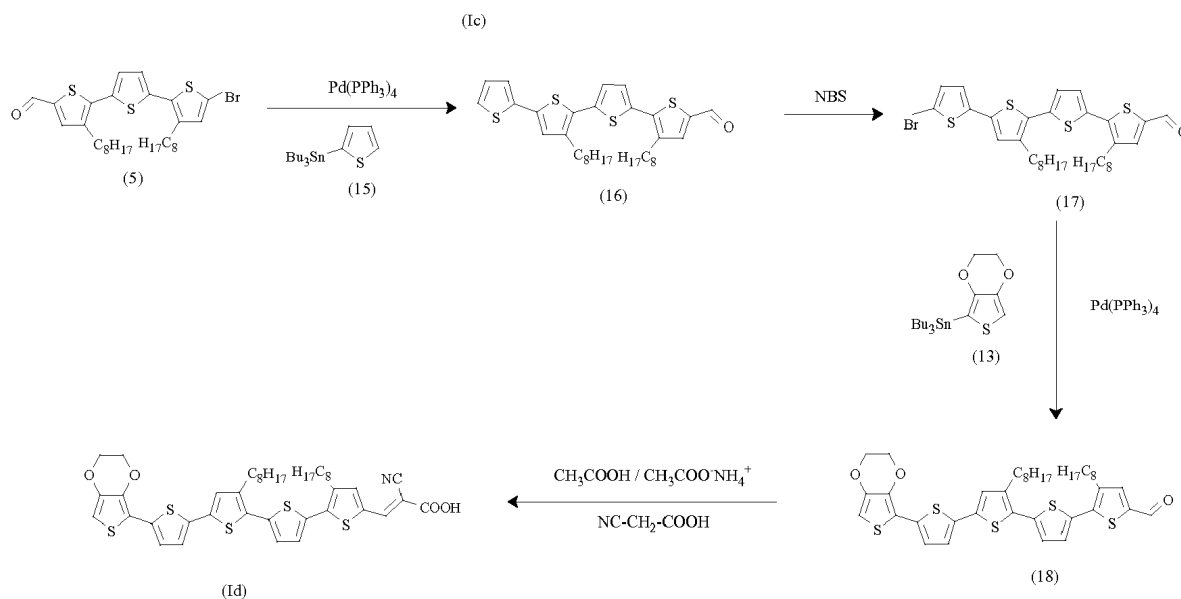
En un matraz de 100 ml, se introdujeron (0,31 g, 0,48 mmoles) de 5-formil-3,3''-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2''''-cuatertiofeno que tenía la fórmula (14), obtenido como se describe anteriormente, ácido cianoacético (NC-CH₂-COOH) (0,083 g, 0,96 mmoles), acetato de amonio (CH₃COO-NH₄⁺) (0,22 g, 0,66 mmoles) en 100 ml de ácido acético glacial (CH₃COOH) y la disolución 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, se lavó con 10 ml de una disolución diluida de hidróxido sódico y después con agua (3 x 10 ml) obteniendo 0,20 g (61% de rendimiento) de 5-carboxicianovinilen-3,3''-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2''''-cuatertiofeno que tenía la fórmula (1c), como un sólido negro, que se caracterizó por ¹H RMN (500 MHz, THF-d₈) obteniendo el siguiente espectro: 8,29 (s, 1H), 7,75 (s, 1H), 7,39 (d, 1H), 7,20 (d, 1H), 7,10 (s, 1H), 6,33 (s, 1H), 4,34-4,33 (m, 2H), 4,23-4,21 (m, 2H), 2,88 (t, 2H), 2,81 (t, 2H), 1,44-1,42 (m, 4H), 1,36-1,29 (m, 20), 0,89-0,86 (m, 6H).

Dicho compuesto que tenía la fórmula (1c) se caracterizó también por ¹³C RMN (75 MHz, THF-d₈) obteniendo el siguiente espectro: 163,8, 146,0, 141,7, 140,9, 140,7, 139,0, 138,8, 135,0, 134,2, 126,9, 126,3, 125,3, 116,7, 116,3, 108,1, 99,6, 66,0, 65,2, 32,6, 32,3, 31,2, 31,1, 30,9, 30,3, 30,2, 30,1, 30,0, 29,8, 29,4, 26,2, 23,4, 23,3, 14,2.

Además, dicho compuesto que tenía la fórmula (1c) se caracterizó también por espectros de masas: HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 707,2257 (3,6 ppm); calculado para: C₃₈H₄₅NO₄S₄: 707,2231.

Ejemplo 4

Síntesis de 5-carboxicianovinilen-3,3''-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2''''-pentatíofo que tiene la fórmula (1d)



Síntesis de 5-formil-3,3''-di-octil-2,2':5',2'':5'',2''''-cuatertiofeno que tiene la fórmula (16)

En un matraz de 100 ml, una mezcla de 5-formil-5''-bromo-3,3''-dioctil-2,2':5',2'':5'',2''''-tertiofeno que tenía la fórmula (5) (0,50 g, 0,86 mmoles), obtenido como se describe en el Ejemplo 1, 2-(tri-butilestannil)tiofeno que tenía la fórmula (15) (0,34 ml, 1,04 mmoles) y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) [Pd(PPh₃)₄] (0,05 g, 0,043 mmoles), en 50 ml de tolueno anhidro,

se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente, durante 18 horas. La mezcla de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se disolvió en 40 ml de diclorometano (CH₂Cl₂) y la disolución obtenida se lavó con una disolución acuosa 1 M de bicarbonato sódico (NaHCO₃) (2 x 20 ml), posteriormente con agua (3 x 10 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 en gel de sílice usando una mezcla de diclorometano (CH₂Cl₂) y éter de petróleo (1:1, v/v) como eluyente obteniendo 0,41 g (82% de rendimiento) de 5-formil-3,3'-dioctil-2,2':5',2'':5'',2'''-cuatertiofeno que tenía la fórmula (16), como un aceite amarillo, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 9,83 (s, 1H), 7,60 (s, 1H), 7,26-7,22 (m, 2H), 7,18 (dd, 1H), 7,12 (d, 1H), 7,04-7,01 (m, 2H), 2,85-2,74 (m, 4H), 1,70-1,66 (m, 4H), 1,42-1,27 (m, 20), 0,89-0,85 (m, 6H).

Dicho compuesto que tenía la fórmula (16) se caracterizó también por ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 182,5, 141,0, 140,2, 140,1, 139,1, 138,0, 136,9, 135,7, 134,3, 128,6, 127,9, 127,8, 126,7, 126,0, 124,6, 123,8, 31,8, 30,5, 30,3, 29,5, 29,4, 29,2, 22,6, 14,1.

Además, dicho compuesto que tenía la fórmula (16) se caracterizó también por espectros de masas: HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 582,2134 (2,5 ppm); calculado para: C₃₃H₄₂OS₄: 582,2119.

Síntesis de 5-formil-3,3'-dioctil-5'''-bromo-2,2':5',2'':5'',2'''-cuatertiofeno que tiene la fórmula (17)

En un matraz de 100 ml, se añadió N-bromosuccinimida (0,13 g, 0,74 mmoles), en pequeñas porciones, a una disolución de 5-formil-3,3'-dioctil-2,2':5',2'':5'',2'''-cuatertiofeno que tenía la fórmula (16) (0,39 g, 0,67 mmoles), obtenido como se describe anteriormente, en 40 ml de una mezcla de cloroformo y ácido acético (1:1, v/v), a 0°C. La mezcla de reacción se calentó lentamente a temperatura ambiente (25°C) y se agitó durante 3 horas más, después se vertió en agua (50 ml) y se extrajo con diclorometano (CH₂Cl₂) (4 x 20 ml). La fase orgánica total (obtenida uniendo las fases orgánicas obtenidas como se describe anteriormente) se lavó minuciosamente con agua (2 x 10 ml), después con disolución acuosa 1 M de bicarbonato sódico (NaHCO₃) (2 x 10 ml), después con salmuera (2 x 10 ml), de nuevo con agua (3 x 10 ml), y después se secó sobre sulfato sódico (Na₂SO₄), a temperatura ambiente (25°C), durante 3 horas. El disolvente se evaporó posteriormente a presión reducida y el residuo obtenido se cristalizó a partir de éter de petróleo obteniendo 0,32 g (73% de rendimiento) de 5-formil-3,3'-dioctil-5'''-bromo-2,2':5',2'':5'',2'''-cuatertiofeno que tenía la fórmula (17), como un sólido ligeramente amarillo, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 9,83 (s, 1H), 7,60 (s, 1H), 7,25 (d, 1H), 7,11 (d, 1H), 6,98 (d, 1H), 6,95 (d, 1H), 6,92 (d, 1H), 2,85-2,73 (m, 4H), 1,69-1,64 (m, 4H), 1,32-1,24 (m, 20), 0,89-0,85 (m, 6H).

Dicho compuesto que tenía la fórmula (17) se caracterizó también por espectros de masas: HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 660,1232 (1,3 ppm); calculado para C₃₃H₄₁BrOS₄: 660,1224.

Síntesis de 5-formil-3,3'-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2'''-pentatiofeno que tiene la fórmula (18)

En un matraz de 100 ml, una mezcla de 5-formil-3,3'-dioctil-5'''-bromo-2,2':5',2'':5'',2'''-cuatertiofeno que tenía la fórmula (17) (0,22 g, 0,33 mmoles), obtenido como se describe anteriormente, 2-tributylestannil-3,4-etilendioxitiofeno que tenía la fórmula (13) (0,14 g, 1,04 mmoles), obtenido como se describe en el Ejemplo 3, y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) [Pd(PPh₃)₄] (0,050 g, 0,042 mmoles), en 50 ml de tolueno anhidro, se calentó a temperatura de reflujo del disolvente, durante 16 horas. La mezcla de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se disolvió en 30 ml de diclorometano (CH₂Cl₂) y la disolución obtenida se lavó con una disolución acuosa 1 M de bicarbonato sódico (NaHCO₃) (2 x 20 ml), posteriormente con agua (3 x 10 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 en gel de sílice usando diclorometano (CH₂Cl₂) como eluyente obteniendo 0,19 g (80% de rendimiento) de 5-formil-3,3'-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2'''-pentatiofeno que tenía la fórmula (18), como un sólido naranja, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 9,82 (s, 1H), 7,60 (s, 1H), 7,25 (d, 1H), 7,12-7,07 (m, 3H), 7,02 (s, 1H), 6,94 (s, 1H), 4,38-4,35 (m, 2H), 4,27-4,24 (m, 2H), 2,85-2,73 (m, 4H), 1,69-1,65 (m, 4H), 1,43-1,27 (m, 20), 0,89-0,85 (m, 6H).

Dicho compuesto que tenía la fórmula (18) se caracterizó también por ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 182,5, 141,8, 141,0, 140,1, 139,1, 138,1, 137,7, 134,3, 127,8, 126,3, 125,9, 123,8, 123,3, 112,0, 97,2, 65,0, 64,5, 31,8, 30,4, 30,3, 29,6, 29,4, 29,4, 29,2, 22,6, 14,1.

Además, dicho compuesto que tenía la fórmula (18) se caracterizó también por espectros de masas: HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 722,2045 (0,8 ppm); calculado para C₃₉H₄₆O₃S₅: 722,2051.

Síntesis de 5-carboxicianovinilen-3,3'-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2'''-pentatiofeno que tiene la fórmula (1d)

En un matraz de 100 ml se introdujeron 0,13 g (0,18 mmoles) de 5-formil-3,3'-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2'''-pentatiofeno que tenía la fórmula (18), obtenida como se describe anteriormente, 0,031 g, (0,36 mmoles) de ácido cianoacético (NC-CH₂-COOH), 0,086 g (1,08 mmoles) de acetato de amonio (CH₃COO⁻NH₄⁺) y 50

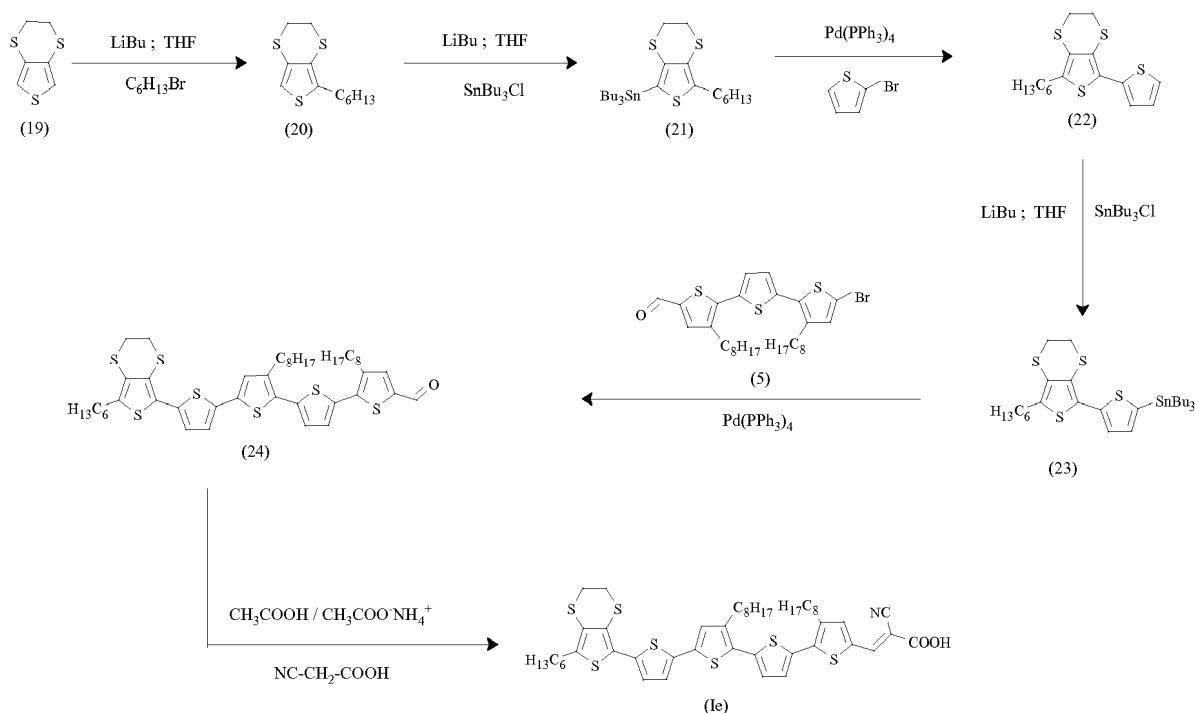
ml de ácido acético glacial (CH₃COOH) y la disolución se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente, durante 12 horas. Después de enfriar lentamente la mezcla de reacción a temperatura ambiente (25°C), se formó un precipitado oscuro que se recuperó por filtración, se lavó con 10 ml de una disolución diluida de hidróxido sódico y después con agua (3 x 10 ml) obteniendo 0,11 g (77% de rendimiento) de 5-carboxicianovinilen-3,3'-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-pentatieno que tenía la fórmula (Id), como un sólido negro, que se caracterizó por ¹H RMN (500 MHz, THF-d₈) obteniendo el siguiente espectro: 10,86 (s, 1H), 8,29 (s, 1H), 7,76 (s, 1H), 7,40 (d, 1H), 7,22 (d, 1H), 7,16-7,12 (m, 3H), 6,33 (s, 1H), 4,35-4,34 (m, 2H), 4,24-4,22 (m, 2H), 2,90-2,87 (t, 2H), 2,84-2,81 (t, 2H), 1,48-1,42 (m, 4H), 1,37-1,29 (m, 20), 0,89-0,87 (m, 6H).

Dicho compuesto que tenía la fórmula (Id) se caracterizó también por ¹³C RMN (75 MHz, THF-d₈) obteniendo el siguiente espectro: 163,7, 146,0, 143,0, 141,9, 141,7, 140,9, 139,0, 138,8, 136,7, 135,3, 135,1, 134,8, 134,8, 134,3, 129,0, 127,0, 126,9, 124,4, 123,5, 116,3, 112,0, 99,7, 97,7, 65,9, 65,3, 32,6, 31,2, 30,9, 30,3, 30,2, 30,0, 29,8, 23,4, 14,2.

Además, dicho compuesto que tenía la fórmula (Ic) se caracterizó también por espectros de masas: HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 789,2134 (3,16 ppm); calculado para C₄₂H₄₇NO₄S₅: 789, 2109.

15 Ejemplo 5

Síntesis de 5-carboxicianovinilen-3,3'-dioctil-3''',4''''-etilendioxi-5''''-hexil-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-pentatieno que tiene la fórmula (Ie)



Síntesis de 2-*n*-hexil-3,4-etilenditiotieno que tiene la fórmula (20)

En un matraz de 100 ml, se añadió *n*-butil-litio (*n*-BuLi) (6,0 ml, 1,6 M en hexano, 9,6 mmoles), en gotas, a -78°C, a una disolución que contenía 3,4-etilenditiotieno (EDTT) que tenía la fórmula (19) (1,6 g, 9,19 mmoles), se disolvió en 40 ml de tetrahidrofurano (THF) seco, en atmósfera de argón (Ar). La mezcla de reacción obtenida se agitó durante 1 hora, a -78°C. Posteriormente, se añadió 1-bromohexano (1,72 ml, 12 mmoles), en gotas, a -78°C y la mezcla de reacción obtenida se agitó, durante 30 minutos, a -78°C, y después se dejó calentar lentamente a temperatura ambiente (25°C) y se agitó durante 12 horas adicionales. Después de la dilución con dietiléter (30 ml), la fase orgánica se lavó con 30 ml de una disolución saturada de cloruro de amonio (NH₄Cl), después con agua (3 x 20 ml) y finalmente 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 en gel de sílice usando una mezcla de diclorometano (CH₂Cl₂) y éter de petróleo (1:2, v/v) como eluyente obteniendo 0,8 g (35% de rendimiento) de 2-*n*-hexil-3,4-etilenditiotieno que tenía la fórmula (20), como un aceite incoloro, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 6,78 (s, 1H), 3,19 (s, 4H), 2,68 (t, 2H), 1,64-1,59 (m, 2H), 1,33-1,29 (m, 6), 0,86 (t, 3H).

Dicho compuesto que tenía la fórmula (20) se caracterizó también por ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 137,1, 124,8, 120,6, 114,6, 31,5, 30,2, 28,8, 28,2, 27,8, 27,7, 22,5, 14,0.

Además, dicho compuesto que tenía la fórmula (20) se caracterizó también por espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 258,1 y 258,0574 (1,16 ppm), respectivamente; calculado para C₁₂H₁₈S₃: 258,0571.

Síntesis de 2-tri-*n*-butilestannil-5-*n*-hexil-3,4-etilenditiotiofeno que tiene la fórmula (21)

- 5 En un matraz de 100 ml, se añadió *n*-butil-litio (*n*-BuLi) (1,24 ml, 2,5 M en hexano, 3,11 mmoles) en gotas a -20°C a una disolución de 0,73 g (2,82 mmoles) de 2-*n*-hexil-3,4-etilenditiotiofeno que tenía la fórmula (20), obtenido como se describe anteriormente, en 40 ml de tetrahidrofurano (THF) seco, en atmósfera de Ar. La mezcla de reacción se agitó durante 1 hora, a -20°C, y se añadió cloruro de tri-*n*-butilestaño (0,97 ml, 3,38 mmoles), en gotas, a -20°C. La mezcla de reacción se agitó a -20°C durante 30 minutos más y después se dejó calentar a temperatura ambiente (25°C).
 10 Después de la dilución con dietiléter (50 ml), se añadió una disolución acuosa saturada de fluoruro sódico (NaF) y la mezcla de reacción se agitó, durante 1 hora, a temperatura ambiente (25°C). El precipitado obtenido se filtró usando Celite® 545 y el filtrado obtenido se lavó con una disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (NaHCO₃), después con agua (3 x 20 ml). Después de secar sobre sulfato de magnesio (MgSO₄), a temperatura ambiente (25°C), durante 3 horas, el disolvente se evaporó a presión reducida, obteniendo 2-tri-*n*-butilestannil-5-*n*-hexil-3,4-etilenditiotiofeno que tenía la fórmula (21), que se usó en las siguientes etapas sin purificación adicional.
- 15 Dicho compuesto que tenía la fórmula (21) se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 3,19-3,16 (m, 4H), 2,70 (t, 2H), 1,64-1,50 (m, 8H), 1,39-1,26 (m, 12), 1,17-1,12 (m, 6H), 0,94-0,86 (m, 12H).

Síntesis de 3,4-etilenditio-5-*n*-hexil-2,2'-ditiofeno que tiene la fórmula (22)

- 20 En un matraz de 100 ml una mezcla de 2-bromotiofeno (0,46 g, 2,81 mmoles), 2-tri-*n*-butilestannil-5-*n*-hexil-3,4-etilenditiotiofeno que tenía la fórmula (21) (1,54 g, 2,81 mmoles), obtenido como se describe anteriormente, y tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) [Pd(PPh₃)₄] (0,32 g, 0,27 mmoles), en 50 ml de tolueno anhidro, se calentó a la temperatura de reflujo del disolvente durante 18 horas. La mezcla de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se disolvió en 40 ml de diclorometano (CH₂Cl₂) y la disolución obtenida se lavó con una disolución acuosa 1 M de bicarbonato sódico (NaHCO₃) (2 x 20 ml), posteriormente con agua (3 x 10 ml) y después se secó sobre sulfato de magnesio (MgSO₄), a temperatura ambiente
 25 (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 una mezcla de diclorometano (CH₂Cl₂) y éter de petróleo (1:3, v/v) como eluyente obteniendo 0,43 g (46% de rendimiento) de 3,4-etilenditio-5-*n*-hexil-2,2'-ditiofeno que tenía la fórmula (22), como un aceite amarillento, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 7,28 (d, 1H), 7,23 (d, 1H), 7,06 (dd, 1H), 3,27-3,19 (m, 4H), 2,70 (t, 2H), 1,69-1,59 (m, 2H), 1,41-1,28 (m, 6), 0,92-0,85 (m, 3H).
 30

Dicho compuesto que tenía la fórmula (22) se caracterizó también por ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 135,9, 135,4, 127,3, 125,3, 124,9, 122,1, 121,9, 31,5, 30,2, 28,8, 28,4, 28,2, 27,6, 22,5, 14,0.

Además, dicho compuesto que tenía la fórmula (22) se caracterizó también por espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 340,1 y 340,0445 (<1 ppm), respectivamente; calculado para C₁₆H₂₀S₄: 340,0448.

- 35 Síntesis de 3,4-etilenditio-5-*n*-hexil-5'-tri-*n*-butilestannil-2,2'-ditiofeno que tiene la fórmula (23)

- En un matraz de 100 ml, se añadió *n*-butil-litio (*n*-BuLi) (2,5 M en hexano, 1,51 mmoles, 0,6 ml), en gotas, a -78°C, a una disolución que contenía 0,43 g (1,26 mmoles) de 3,4-etilenditio-5-*n*-hexil-2,2'-ditiofeno que tenía la fórmula (22), obtenida como se describe anteriormente, en 40 ml de tetrahidrofurano (THF) seco, en atmósfera de Ar. La mezcla de reacción se agita durante 1 hora a -78°C y se añadió cloruro de tributilestaño (SnBu₃Cl) (0,43 ml, 1,51 mmoles) en
 40 gotas a la misma temperatura. La mezcla de reacción se agitó a -40°C durante 30 minutos adicionales y después se dejó calentar a temperatura ambiente (25°C). Después de la dilución con dietiléter (50 ml), una disolución acuosa saturada de fluoruro sódico (NaF) se añadió y la mezcla de reacción se agitó, durante 1 hora, a temperatura ambiente (25°C). El precipitado obtenido se filtró usando Celite® 545 y el filtrado obtenido se lavó con una disolución acuosa saturada de bicarbonato sódico (NaHCO₃), después con agua (3 x 20 ml). Después de secar sobre sulfato de magnesio
 45 (MgSO₄), a temperatura ambiente (25°C), durante 3 horas, el disolvente se evaporó a presión reducida, obteniendo 3,4-etilenditio-5-*n*-hexil-5'-tri-*n*-butilestannil-2,2'-ditiofeno que tenía la fórmula (23), que se usó en las siguientes etapas sin purificación adicional.

- Dicho compuesto que tenía la fórmula (23) se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro 7,35 (d, 2H), 7,10 (d, 2H), 3,24-3,22 (m, 4H), 2,72 (t, 2H), 1,64-1,51 (m, 8H), 1,41-1,25 (m, 12), 1,37-1,08 (m, 6H), 0,93-0,86 (m, 12H).
 50

Síntesis de 5-formil-3,3''-diocil-3''',4''''-etilenditio-5''''-hexil-2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-pentatitiofeno que tiene la fórmula (24)

- En un matraz de 100 ml, una mezcla de 5-formil-5''-bromo-3,3''-diocil-2,2':5',2''-tertiofeno que tenía la fórmula (5) (0,21 g, 0,38 mmoles), obtenido como se describe en el Ejemplo 1, 3,4-etilenditio-5-*n*-hexil-5'-tri-*n*-butilestannil-2,2'-ditiofeno que tenía la fórmula (23) (0,3 g, 0,47 mmoles), obtenido como se describe anteriormente y
 55

tetrakis(trifenilfosfina)paladio (0) [Pd(PPh₃)₄] (44 mg, 0,038 mmoles), en 50 ml de tolueno anhidro, se calentó a temperatura de reflujo del disolvente, durante 12 horas. La mezcla de reacción obtenida se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y el disolvente se evaporó a presión reducida. El residuo se disolvió en 30 ml de diclorometano (CH₂Cl₂) y la disolución obtenida se lavó con una disolución acuosa 1 M de bicarbonato sódico (NaHCO₃) (2 x 20 ml), posteriormente con agua (3 x 10 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 en gel de sílice usando diclorometano (CH₂Cl₂) y éter de petróleo (1:1, v/v) como eluyente obteniendo 0,15 g (50% de rendimiento) de 5-formil-3,3"-dioctil-3""",4"""-etilenditio-5"""-hexil-2,2':5',2""":5""",2"""-pentatofeno que tenía la fórmula (24), como un aceite rojo-naranja, que se caracterizó por ¹H RMN (300 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 9,83 (s, 1H), 7,59 (s, 1H), 7,26 (d, 1H), 7,15 (d, 1H), 7,12 (d, 1H), 7,11 (d, 1H), 7,03 (s, 1H), 3,31-3,27 (m, 2H), 3,25-4,21 (m, 2H), 2,85-2,69 (m, 6H), 1,71-1,63 (m, 6H), 1,39-1,28 (m, 26), 0,89-0,85 (m, 9H).

Dicho compuesto que tenía la fórmula (24) se caracterizó también por ¹³C RMN (75 MHz, CDCl₃) obteniendo el siguiente espectro: 182,4, 141,1, 141,0, 140,2, 140,1, 139,0, 138,1, 136,1, 135,9, 135,5, 134,7, 134,3, 128,7, 127,8, 126,5, 125,9, 125,7, 125,3, 123,9, 122,4, 122,3, 31,8, 31,5, 30,4, 30,2, 29,6, 29,4, 29,3, 29,2, 28,8, 28,5, 28,2, 27,5, 22,6, 22,5, 14,0.

Además, dicho compuesto que tenía la fórmula (24) se caracterizó también por espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 838,3 y 838,2510 (2,6 ppm), respectivamente; calculado para C₄₅H₅₈OS₇: 838,2533.

Síntesis de 5-carboxicianovinilen-3,3"-dioctil-3""",4"""-etilenditio-5"""-hexil-2,2':5',2""":5""",2"""-pentatofeno que tiene la fórmula (le)

En un matraz de 100 ml, se introdujeron 0,10 g (0,12 mmoles) de 5-formil-3,3"-dioctil-3""",4"""-etilenditio-5"""-hexil-2,2':5',2""":5""",2"""-pentatofeno que tenía la fórmula (24), obtenido como se describe anteriormente, 0,020 g (0,24 mmoles) de ácido cianoacético (NC-CH₂-COOH), 0,047 g (0,60 mmoles) de acetato de amonio (CH₃COO⁻NH₄⁺) y 50 ml de ácido acético glacial (CH₃COOH) y la disolución 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, se lavó con 10 ml de una disolución diluida de hidróxido sódico y después con agua (3 x 10 ml) obteniendo 0,075 g (75% de rendimiento) de 5-carboxicianovinilen-3,3"-dioctil-3""",4"""-etilenditio-5"""-hexil-2,2':5',2""":5""",2"""-pentatofeno que tenía la fórmula (le), como un sólido negro, que se caracterizó por ¹H RMN (500 MHz, THF-d₈) obteniendo el siguiente espectro: 8,28 (s, 1H), 7,74 (s, 1H), 7,38 (d, 1H), 7,22 (d, 1H), 7,17 (m, 3H), 3,26-3,28 (m, 2H), 3,24-3,22 (m, 2H), 2,90-2,82 (m, 4H), 2,72 (t, 2H), 2,02-2,04 (m, 6H), 1,26-1,29 (m, 26), 0,82-0,88 (m, 9H).

Dicho compuesto que tenía la fórmula (le) se caracterizó además por ¹³C RMN (75 MHz, THF-d₈) obteniendo el siguiente espectro: 204,3, 164,0, 145,7, 141,9, 141,5, 140,9, 138,7, 136,4, 136,3, 135,7, 134,9, 134,3, 132,3, 132,2, 129,4, 129,1, 129,0, 128,9, 127,3, 126,9, 126,2, 125,6, 124,6, 123,7, 123,6, 116,4, 100,2, 32,6, 32,3, 31,1, 30,9, 30,4, 30,3, 30,2, 30,1, 29,8, 29,5, 28,9, 28,6, 27,8, 25,6, 23,4, 23,2, 14,2.

Además, dicho compuesto que tenía la fórmula (le) se caracterizó también por espectros de masas: MS MALDI y HRMS (ESI) obteniendo: [M]: 905,3 y 905,2590 (<1 ppm), respectivamente; calculado para C₄₈H₅₉NO₂S₇: 905,2591.

Ejemplo 6

Preparación de célula solar sensibilizada por colorante (DSSC)

Se prepararon electrodos de dióxido de titanio (TiO₂) extendiendo (técnica tipo Doctor Blade) una pasta coloidal que contenía unas partículas de dióxido de titanio (TiO₂) de 20 nm de tamaño (Pasta de TiO₂ DSL 18NR-T –Dyesol) en un vidrio FTO conductor (Hartford Glass Co., TEC 8, que tenía un espesor de 2,3 mm y una resistencia de lámina de 6 Ω/cm² – 9 Ω/cm²), limpio previamente con agua y etanol, sumergido en una disolución de tetracloruro de titanio acuosa (TiCl₄) recién preparada (4,5 x 10⁻² M), a 70°C, durante 30 minutos, y finalmente se lavó con etanol.

Después de un primer secado a 125°C, durante 15 minutos, una capa de dispersión reflectante que contenía partículas de dióxido de titanio (TiO₂) de >100 nm de tamaño (Ti-Nanóxido R/SP – Solaronix) se extendió (técnica tipo Doctor Blade) sobre la primera capa de dióxido de titanio (TiO₂) y se sinterizó hasta los 500°C, durante 30 minutos. El vidrio recubierto con película de dióxido de titanio (TiO₂) se enfrió a temperatura ambiente (25°C) y se sumergió de nuevo en una disolución de tetracloruro de titanio (TiCl₄) acuosa recién preparada (4,5 x 10⁻² M), a 70°C, durante 30 minutos, finalmente se lavó con etanol y se sinterizó a 500°C, durante 30 minutos, obteniendo un espesor final del electrodo de 12 μm.

Después de sinterizar, el vidrio recubierto con película de dióxido de titanio (TiO₂) se enfrió a aproximadamente 80°C – 100°C e inmediatamente se sumergió en una disolución de diclorometano (CH₂Cl₂) (5 x 10⁻⁴ M) del compuesto que tenía la fórmula (lb), obtenido como se describe en el Ejemplo 2, a temperatura ambiente (25°C), durante 24 horas. El vidrio de titanio teñido se lavó con etanol y se secó a temperatura ambiente (25°C), bajo un flujo de nitrógeno (N₂).

5 Se usó un espaciador Surlyn de 50 μm de espesor (TPS 065093-50 – Dyesol) para sellar el fotoánodo obtenido como se describe anteriormente y el contra-electrodo constituido por un vidrio FTO platinizado (Hartford Glass Co., TEC 8, que tenía un espesor de 2,3 mm y una resistencia de lámina de $6 \Omega/\text{cm}^2 - 9 \Omega/\text{cm}^2$), posteriormente la célula se llenó con la disolución de electrolito que tenía la siguiente composición: yoduro de N-metil-N-butylimidazolio (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.

El área activa de la célula, calculada por medio de una microfotografía, fue 0,1225 cm^2 .

10 El rendimiento fotovoltaico de la célula se midió con un simulador solar (Abet 2000) equipado con una fuente de luz de Xenón de 300 W, la intensidad de la luz se ajustó con una célula solar de Si calibrada estándar (“VLSI Standard” SRC-1000-RTD-KGS), las características de corriente-voltaje se consiguieron aplicando un voltaje externo a la célula y midiendo la fotocorriente generada con un medidor de fuente digital “Keithley 2602A” (3A DC, Pulso 10A). Los siguientes resultados se obtuvieron:

- Voc (fotovoltaje de circuito abierto) = 655 mV;

- FF (tasa de ocupación) = 70,3%;

15 - Jsc (densidad de fotocorriente de cortocircuito) = 17,99 mA/cm^2 ;

- η (eficiencia de transformación fotoeléctrica) = 8,28%.

Ejemplo 7

Preparación de célula solar sensibilizada por colorante (DSSC)

20 Con el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 6, se preparó una célula solar sensibilizada por colorante (DSSC) usando un colorante orgánico de fórmula (Ib) obtenido como se describe en el Ejemplo 2, y empleando una disolución de electrolito comercial [EL-HPE (Electrolito de alto rendimiento) de Dyesol]. En este caso el área activa de la célula, calculada por medio de una microfotografía, fue 0,1211 cm^2 . El rendimiento fotovoltaico de la célula se midió como se describe en el Ejemplo 6. Se obtuvieron los siguientes resultados:

- Voc (fotovoltaje de circuito abierto) = 638 mV;

25 - FF (tasa de ocupación) = 67,9%;

- Jsc (densidad de fotocorriente de cortocircuito) = 21,09 mA/cm^2 ;

- η (eficiencia de transformación fotoeléctrica) = 9,14%.

Ejemplo 8

Preparación de célula solar sensibilizada por colorante (DSSC)

30 Con el mismo procedimiento descrito en el Ejemplo 6, se preparó una célula solar sensibilizada por colorante (DSSC) usando un colorante orgánico de fórmula (Ib) obtenido como se describe en el Ejemplo 5. En este caso el área activa de la célula, calculada por medio de una microfotografía, fue 0,1254 cm^2 . El rendimiento fotovoltaico de la célula se midió como se describe en el Ejemplo 6. Se obtuvieron los siguientes resultados:

- Voc (fotovoltaje de circuito abierto) = 690 mV;

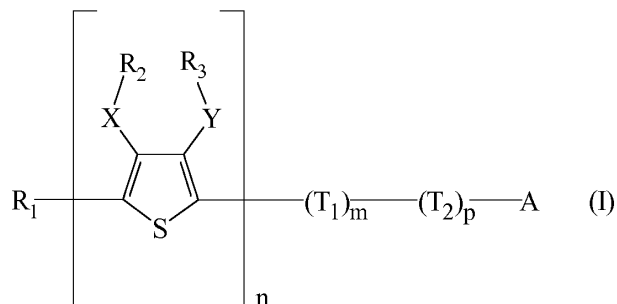
35 - FF (tasa de ocupación) = 69,2%;

- Jsc (densidad de fotocorriente de cortocircuito) = 18,22 mA/cm^2 ;

- η (eficiencia de transformación fotoeléctrica) = 8,69%.

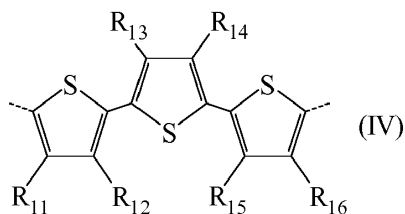
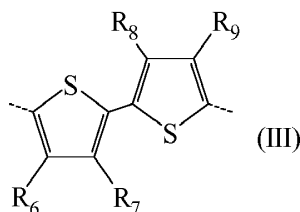
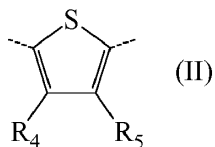
REIVINDICACIONES

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

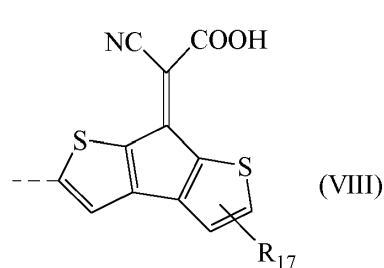
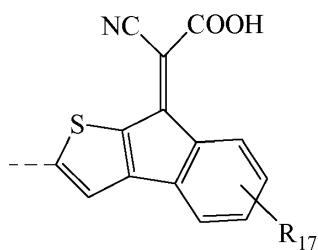
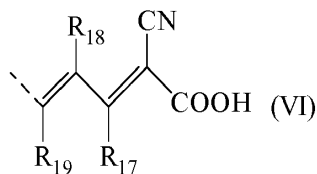
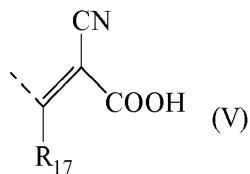


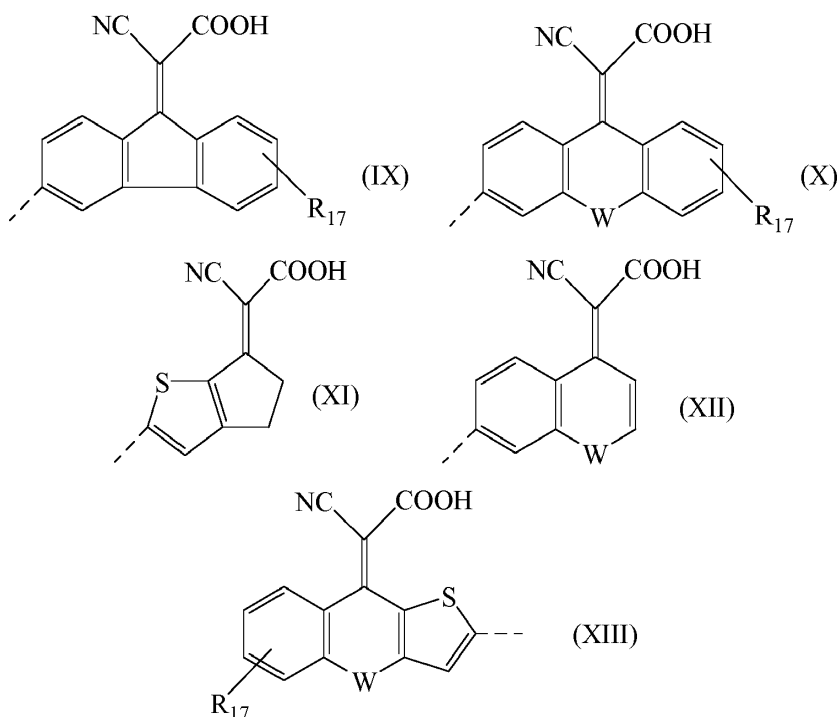
En donde:

5 - T_1 y T_2 , iguales o diferentes el uno del otro, se seleccionan de un grupo tiofenilo de fórmula general (II), un grupo 2,2'-bitiofenilo de fórmula general (III), un grupo 2,2':5',2''-tertiofenilo de fórmula general (IV):



10 - A se selecciona de: grupo $-COOH$; grupos fosfónicos que tienen la fórmula $-PO(OH)_2$ o $-PO(OH)(R)$ en donde R representa un grupo alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_2-C_8 , lineal o ramificado; grupos carboxianovinileno que tienen la fórmula general (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII):





5 en donde R_{17} , R_{18} y R_{19} , iguales o diferentes los unos de los otros, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{20} , preferiblemente C_2-C_8 , lineales o ramificados y W representa un átomo de oxígeno o un átomo de azufre;

10 - R_1 representa un átomo de hidrógeno; o se selecciona de: grupos alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados, saturados o insaturados, que contienen opcionalmente heteroátomos, grupos cicloalquilo C_4-C_{12} , grupos arilo C_6-C_{24} , grupos alcoxilo o ariloxilo, grupos tioalcoxilo o tioariloxilo, grupos trialquil- o triaril-sililo, grupos polietilenoalcoxílico, que tienen la fórmula general $R'-O-[CH_2-CH_2-O]_q-$ en donde R' representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados, y q es un número entero que oscila de 1 a 20;

15 - R_2 y R_3 , iguales o diferentes el uno del otro, se seleccionan de: grupos alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados, saturados o insaturados, que contienen opcionalmente heteroátomos, grupos cicloalquilo C_4-C_{12} , grupos arilo C_6-C_{24} , grupos polietilenoalcoxílico que tienen la fórmula general $R'-[O-CH_2-CH_2]_q-$ en donde R' representa un átomo de hidrógeno, o se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados, y q es un número entero que oscila de 1 a 20;

20 - o, R_2 y R_3 , pueden unirse opcionalmente el uno al otro para formar, junto con los demás 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, que contiene opcionalmente heteroátomos, grupos arilo C_6-C_{24} , grupos cicloalquilo C_4-C_{12} , 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;

25 - R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , R_{11} , R_{12} , R_{13} , R_{14} , R_{15} y R_{16} iguales o diferentes los unos de los otros, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de: grupos alquilo C_1-C_{20} , lineales o ramificados, saturados o insaturados, que contienen opcionalmente heteroátomos, grupos cicloalquilo C_4-C_{30} , grupos arilo C_6-C_{36} , grupos trialquil- o triaril-sililo;

- X e Y , iguales o diferentes el uno del otro, representan un heteroátomo seleccionado de oxígeno, azufre, selenio, telurio;

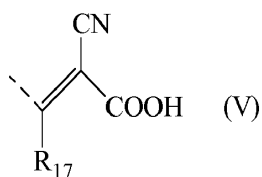
- n es un número entero que oscila de 1 a 3;

- m y p , iguales o diferentes el uno del otro, son un número entero que oscila de 0 a 12, que oscila preferiblemente de 0 a 5, con la condición de que $m + p$ sea igual o mayor que 1, preferiblemente es mayor que 2;

30 en donde el término "grupos arilo C_6-C_{24} " significa grupos carbocíclicos aromáticos, opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes los unos de los otros, seleccionados de: átomos de halógeno; grupos hidroxilo; grupos alquilo C_1-C_{12} ; grupos alcoxilo C_1-C_{12} ; grupos ciano; grupos nitro.

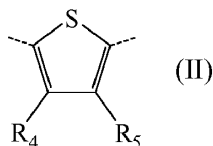
2. Colorante orgánico según la reivindicación 1, en donde en dicha fórmula general (I):

- A es un grupo carboxicianovinileno que tiene la fórmula general (V):



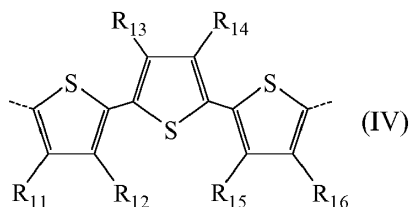
en donde R_{17} representa un átomo de hidrógeno;

- T_1 es un grupo tiofenilo de fórmula general (II):



5 en donde R_4 y R_5 iguales o diferentes el uno del otro, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de C_1 - C_{20} , lineal o ramificado, saturado o insaturado; preferiblemente son un átomo de hidrógeno;

- T_2 es un grupo 2,2':5',2''-tertiofenilo de fórmula general (IV):



10 en donde R_{11} , R_{13} , R_{14} y R_{16} , iguales o diferentes los unos de los otros, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de C_1 - C_{20} , lineal o ramificado, saturado o insaturado; preferiblemente son un átomo de hidrógeno; R_{12} y R_{15} , iguales o diferentes el uno del otro, se seleccionan de C_1 - C_{20} , lineal o ramificado, saturado o insaturado; preferiblemente son un grupo *n*-hexilo;

- R_1 es un átomo de hidrógeno; o se selecciona de grupos alquilo C_1 - C_{20} , lineales o ramificados, saturados o insaturados; preferiblemente es un átomo de hidrógeno o un grupo *n*-hexilo;

15 - R_2 y R_3 están unidos el uno al otro para formar, junto con los demás átomos a los que están unidos, un ciclo saturado que contiene 4 átomos de carbono y dos heteroátomos, siendo dichos heteroátomos preferiblemente oxígeno o azufre;

- X e Y, iguales el uno al otro, representan oxígeno o azufre;

- n es 1;

- m es 0 o 1;

20 - p es 0 o 1, ed m + p es 1 o 2.

3. El elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado por colorante que comprende al menos un colorante orgánico que tiene la fórmula (I) según la reivindicación 1 o 2, estando soportado dicho elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado por colorante en partículas de semiconductor de óxido.

25 4. Célula solar sensibilizada por colorante que comprende el elemento de transformación fotoeléctrica sensibilizado por colorante según la reivindicación 3.