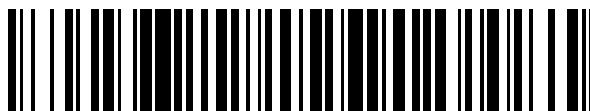


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 161**

51 Int. Cl.:

H01L 31/054 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2015 PCT/EP2015/071961**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16046310**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2015 E 15778624 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2018 EP 3198658**

54 Título: **Concentrador solar luminiscente que comprende compuestos benzoheterodiazol disustituidos**

30 Prioridad:

25.09.2014 IT MI20141662
27.05.2015 IT UB20151289

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.05.2019

73 Titular/es:

ENI S.P.A. (100.0%)
Piazzale E. Mattei 1
00144 Rome, IT

72 Inventor/es:

ABBONDANZA, LUIGI;
PROTO, ANTONIO ALFONSO;
SCHIMPERNA, GIULIANA y
GILA, LILIANA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 712 161 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

Concentrador solar luminiscente que comprende compuestos benzoheterodiazol disustituidos.

La presente invención se refiere a un concentrador solar luminiscente (CSL) que comprende al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido.

5 La presente invención se refiere además a la utilización de al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido en la construcción de concentradores solares luminiscentes (CSL).

Dichos concentradores solares luminiscentes (CSL) pueden utilizarse ventajosamente en la construcción de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares).

10 En consecuencia, la presente invención se refiere además a un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) que comprende al menos una celda fotovoltaica (o celda solar) y al menos un concentrador solar luminiscente (CSL), que incluye al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido.

15 En el estado de la técnica, una de las limitaciones principales de la utilización de la energía de las radiaciones solares es la capacidad de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) de absorber óptimamente únicamente las reacciones con longitudes de onda que caen dentro de un estrecho rango espectral. El documento n° WO2013/005177A describe concentraciones solares.

Los materiales conversores de espectro capaces de capturar radiación solar fuera del rango espectral óptimo y de convertirla en radiación eficaz, pueden utilizarse para potenciar el rendimiento de celdas fotovoltaicas (o celdas solares). Los concentradores solares luminiscentes (CSL) también pueden producirse con estos materiales, que permiten un incremento adicional en la producción de corriente en celdas fotovoltaicas (o celdas solares).

20 En comparación con el rango espectral de la radiación solar, que se extiende entre las longitudes de onda de aproximadamente 300 nm hasta longitudes de onda de aproximadamente 2.500 nm, las celdas fotovoltaicas (o celdas solares) basadas en silicio cristalino, por ejemplo, presentan una zona de absorción óptima (espectro efectivo) en el rango de 900 nm a 1.100 nm, mientras que las celdas fotovoltaicas (o celdas solares) de polímero probablemente resultarán dañadas si se exponen a radiaciones con una longitud de onda inferior a
25 aproximadamente 500 nm debido a los fenómenos de fotodegradación que se causan, que se vuelven significativos a menos de dicho límite. Típicamente, la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) según el estado de la técnica es máxima en la región espectral comprendida entre 570 nm y 680 nm (amarillo-naranja).

30 Las desventajas anteriormente mencionadas comportan una eficiencia cuántica externa (ECE) limitada en los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares), definida como la proporción entre el número de pares de huecos de electrón generados en el material semiconductor de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) y el número de fotones incidente en dichos dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares).

35 Se han desarrollado varios dispositivos que se colocan entre la fuente de radiación lumínica (el sol) y los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) con el fin de mejorar la eficiencia cuántica externa (ECE) de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares); estos absorben selectivamente la radiación incidente con longitudes de onda fuera del espectro efectivo de dichos dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares), emitiendo la energía absorbida en forma de fotones con una longitud de onda comprendida dentro del espectro efectivo. Dichos dispositivos se conocen como concentradores solares luminiscentes (CSL). Cuando la energía de los fotones reemitidos a partir de los concentradores solares luminiscentes (CSL) es superior a la de los fotones incidentes, el proceso de fotoluminiscencia, que comprende la absorción de la radiación solar y subsiguiente reemisión de fotones
40 con una longitud de onda más corta, también se conoce como proceso de conversión 'al alza'. A la inversa, cuando la energía de los fotones emitidos por los concentradores solares luminiscentes (CSL) es inferior a la de los fotones incidentes, el proceso fotoluminiscente se define como un proceso de "conversión a la baja" (o "down-shifting" en inglés). Generalmente, dichos concentradores solares luminiscentes (CSL) comprenden grandes láminas de un material que es transparente a la radiación solar (por ejemplo, vidrios de polímero o inorgánicos), dentro de las cuales se han dispersado o unido químicamente compuestos fluorescentes que actúan como conversores de
45 espectro. Como resultado del fenómeno óptico de la reflexión total, la radiación emitida por los compuestos fluorescentes es «guiada» hacia los bordes delgados de la lámina donde se concentra sobre celdas fotovoltaicas (o celdas solares) situadas en esa zona. De esta manera, pueden utilizarse superficies grandes de materiales de bajo coste (las láminas fotoluminiscentes) para concentrar la luz sobre superficies pequeñas de materiales de alto coste
50 [celdas fotovoltaicas (o celdas solares)].

Los compuestos fluorescentes pueden depositarse sobre el sustrato de vidrio en forma de película delgada o, tal como es el caso de los materiales de polímero, pueden dispersarse dentro de la matriz de polímero. Alternativamente, la matriz de polímero puede funcionalizarse directamente con grupos cromóforos fluorescentes.

55 Idealmente, para la utilización en conversores de espectro, los compuestos fluorescentes deben presentar las propiedades siguientes:

- una eficiencia cuántica de luminiscencia (Φ) elevada [se define (Φ) según la ecuación (1), mostrada posteriormente, como la proporción entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos por una molécula luminiscente por unidad de tiempo, y presenta un valor máximo de 1:

$$(\Phi) = \text{número de fotones emitidos} / \text{número de fotones absorbidos} \quad (1);$$

- 5
- una banda de absorción amplia en la región espectral dentro de la cual el dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) no resulta muy eficiente;
 - un coeficiente de absorción elevado;
 - una banda de emisión estrecha en la región espectral en la que el dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) es más eficiente;
- 10
- bandas de absorción y emisión bien separadas para evitar o minimizar los fenómenos de autoabsorción.

Es conocido que algunos compuestos benzotiadiazol, en particular 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB), son compuestos fluorescentes que pueden utilizarse en la construcción de concentradores solares luminiscentes (CSL). Los compuestos de este tipo se describen en la solicitud de patente internacional nº WO 2011/048458, a nombre del Solicitante.

- 15
- El 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) se caracteriza por una emisión centrada en torno a 579 nm, que corresponde a un valor energético claramente superior al valor umbral mínimo para el funcionamiento de celdas fotovoltaicas (o celdas solares), un umbral que, por ejemplo, corresponde a una longitud de onda de aproximadamente 1.100 nm para las celdas fotovoltaicas (o celdas solares) más ampliamente utilizadas, a base de silicio. Además, su absorción de la radiación lumínica es intensa y se extiende a un rango relativamente amplio de longitudes de onda, a modo indicativo comprendido entre 550 nm (longitud de onda de radiación verde) y el ultravioleta. Finalmente, el 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) presenta un desplazamiento de Stokes en una solución de diclorometano igual a 134 nm, que mucho más elevada que la de la mayoría de productos comerciales propuestos actualmente para el uso en concentradores solares luminiscentes (CSL).
- 20

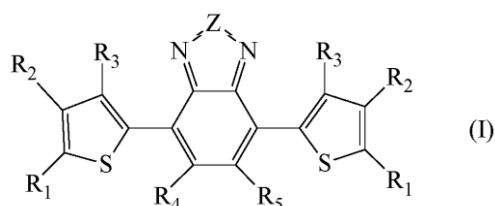
- 25
- Por estos motivos, la utilización de 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) ha permitido la producción de concentradores solares luminiscentes (CSL) de calidad excelente.

Aunque absorbe una parte significativa del espectro solar, el 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB), sin embargo, presenta una absorción modesta en regiones de mayor longitud de onda, correspondientes a las radiaciones amarilla y roja, que, por tanto, no pueden convertirse en otras que pueden utilizarse más eficazmente por una celda fotovoltaica (o celda solar).

- 30
- Por tanto, el Solicitante ha considerado el problema de encontrar compuestos fluorescentes capaces de proporcionar rendimientos comparables o incluso superiores a los de los compuestos benzotiadiazol conocidos, en particular en términos de la potencia generada por los dispositivos fotovoltaicos en los que se utilizan.

- 35
- El Solicitante ahora ha encontrado que compuestos benzoheterodiazol disustituídos con una fórmula general específica (es decir, con la fórmula general (I) indicada posteriormente) pueden utilizarse ventajosamente en la construcción de concentradores solares luminiscentes (CSL). Dichos concentradores solares luminiscentes (CSL) pueden utilizarse ventajosamente a su vez, por ejemplo, junto con celdas fotovoltaicas (o celdas solares) en la construcción de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares). Dichos compuestos benzoheterodiazol disustituídos, son capaces de proporcionar rendimientos que son comparables o incluso superiores a los de compuestos benzotiadiazol conocidos, en particular en términos de la potencia generada por los dispositivos fotovoltaicos en los que se utilizan. Además, el Solicitante ha encontrado que dichos compuestos benzoheterodiazol disustituídos presentan una excelente fotoestabilidad y, por tanto, una mayor durabilidad con el tiempo.
- 40

Por tanto, el objetivo de la presente invención se refiere a un concentrador solar luminiscente (CSL) que comprende por lo menos un compuesto benzoheterodiazol disustituído de fórmula general (I):



- 45
- en la que:

- Z representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, o un grupo NR₆ en el que R₆ se selecciona de grupos de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, preferiblemente C₁-C₈, o de grupos arilo opcionalmente sustituidos;
- R₁, R₂ y R₃, que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos de alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferiblemente C₁-C₈, opcionalmente que contienen heteroátomos, grupos de cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos de alcoxilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados opcionalmente sustituidos, preferiblemente C₁-C₈, grupos fenoxilo opcionalmente sustituidos, o grupos -COOR₇ o -OCOR₇ en los que R₇ se selecciona de grupos de alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, preferiblemente C₁-C₈, o es un grupo ciano, con la condición de que, en el caso de que el sustituyente R₁ represente un átomo de hidrógeno, al menos uno de los sustituyentes R₂ y R₃ representa un grupo arilo opcionalmente sustituido o un grupo fenoxilo opcionalmente sustituido;
- o R₁ y R₂, pueden unirse opcionalmente entre sí para formar, junto con los átomos de carbono al que se unen, un anillo cíclico saturado, insaturado o aromático, o un sistema policíclico que contiene 3 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo y selenio;
- o R₂ y R₃ pueden unirse opcionalmente entre sí para formar de esta manera, junto con los átomos de carbono a los que se encuentran unidos, un anillo cíclico saturado, insaturado o aromático, o un sistema policíclico que contiene 3 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo y selenio;
- R₄ y R₅, que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos de alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferiblemente C₁-C₈, que opcionalmente contienen heteroátomos, grupos de cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos alcoxilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados opcionalmente sustituidos, preferiblemente C₁-C₈, grupos -COOR₇ o grupos -OCOR₇ en los que R₇ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferiblemente C₁-C₈, o es un grupo ciano;
- o R₄ y R₅ pueden unirse opcionalmente entre sí formando de esta manera, junto con los átomos de carbono a los que se encuentran unidos, un anillo cíclico saturado, insaturado o aromático, o un sistema policíclico que contiene 3 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, que contiene uno o más heteroátomos tales como, por ejemplo, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo y selenio.

Según una realización preferente de la presente invención, en dicha fórmula (I) general:

- Z representa un átomo de azufre o un átomo de oxígeno;
- R₁, que son iguales, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos arilo opcionalmente sustituidos, preferiblemente son fenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-di-iso-propilfenilo, 2,5-dimetoxifenilo, 2,6-dimetoxifenilo y 2,4-dimetoxifenilo;
- R₂ y R₃, que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀ lineales o ramificados, preferiblemente C₁-C₈, preferiblemente son metilos, o se seleccionan de grupos arilo opcionalmente sustituidos, preferiblemente son fenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2-fenoxifenilo, o se seleccionan de grupos fenoxilo opcionalmente sustituidos, preferiblemente son fenoxilo;
- R₄ y R₅, que son iguales, representan un átomo de hidrógeno.

Con el fin de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, las definiciones de intervalos numéricos siempre comprenden los extremos, a menos que se especifique lo contrario.

- Con el fin de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, la expresión "que comprende" también incluye las expresiones "que consiste esencialmente en" o "que consiste en". La expresión "grupos alquilo C₁-C₂₀" se refiere a grupos alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados. Son ejemplos específicos de grupos alquilo C₁-C₂₀: metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, t-butilo, pentilo, 2-etil-hexilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y dodecilo.
- La expresión "grupos alquilo C₁-C₂₀ que opcionalmente contienen heteroátomos" se refiere a grupos alquilo con 1 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados, en los que al menos uno de los átomos de hidrógeno se ha sustituido por un heteroátomo seleccionado de: halógenos tales como, por ejemplo, flúor, cloro, preferiblemente flúor; nitrógeno; azufre, y oxígeno. Son ejemplos específicos de grupos alquilo C₁-C₂₀ que contienen opcionalmente heteroátomos: 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, dimetilamino, propilamino y dioctilamino.

La expresión "grupos cicloalquilo" se refiere a grupos cicloalquilo con 3 a 10 átomos de carbono. Dichos grupos cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados de: átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, cloro, preferiblemente flúor; grupos hidroxilo;

grupos alquilo C₁-C₂₀; grupos alcoxilo C₁-C₂₀; grupos ciano; grupos amina; grupos nitro; grupos arilo. Son ejemplos específicos de grupos cicloalquilo: ciclopropilo, 1,4-dioxina, 2,2-difluorocicloproilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, metoxiciclohexilo, fluorociclohexilo y fenilciclohexilo.

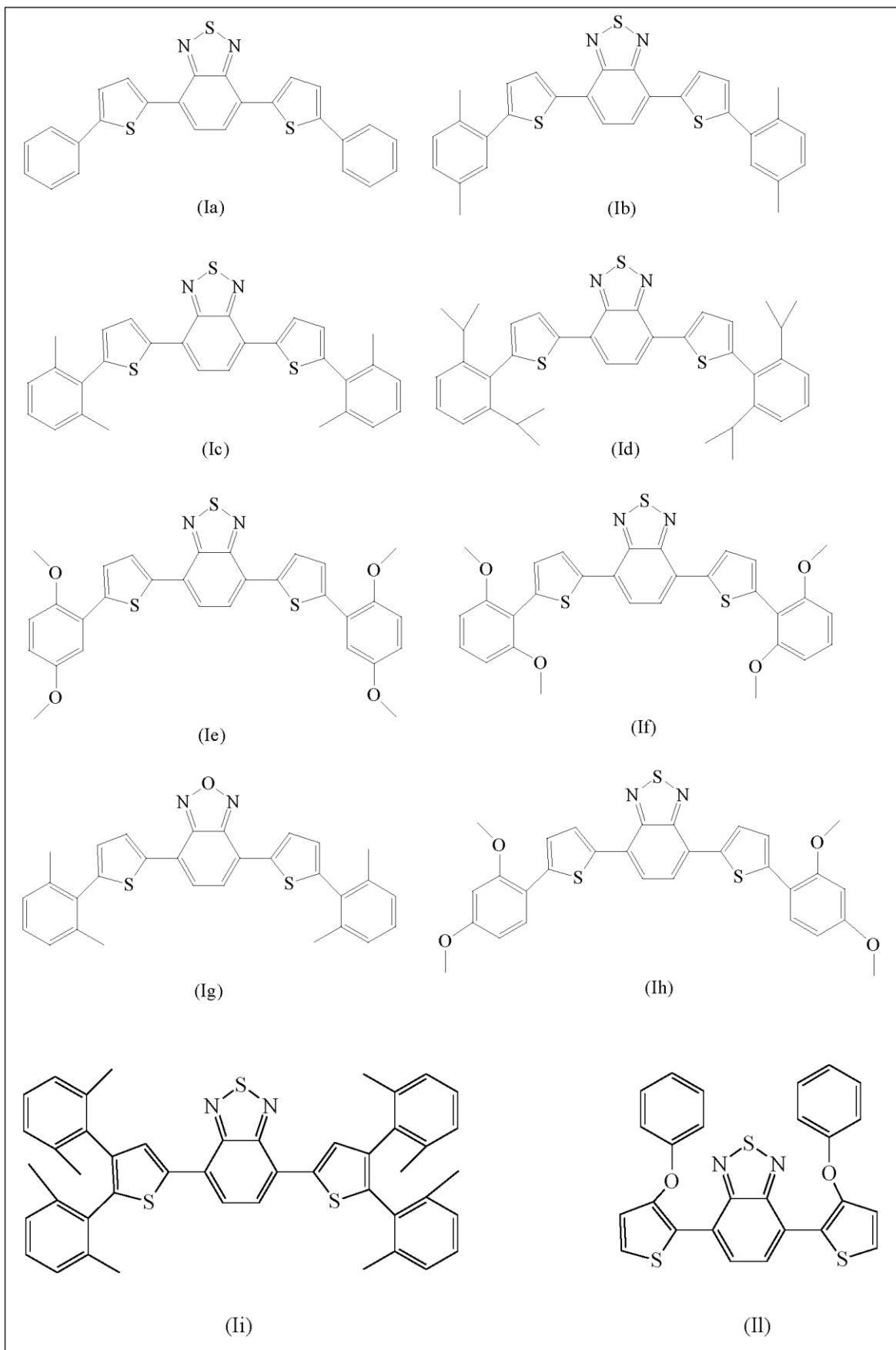
5 La expresión "grupos arilo" se refiere a grupos carbocíclicos aromáticos. Dichos grupos arilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, iguales o diferentes entre sí, seleccionados de: átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor y cloro, preferiblemente flúor; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₂₀; grupos alcoxilo C₁-C₂₀; grupos ciano; grupos amina; grupos nitro; grupos arilo. Son ejemplos específicos de grupos arilo: fenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-di-iso-propilfenilo, 2,5-dimetoxifenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,4-dimetoxifenilo, trimetilfenilo, metoxifenilo, hidroxifenilo, 2-fenoxifenilo, fluorofenilo, pentafluorofenilo, clorofenilo, nitrofenilo, dimetilaminofenilo, naftilo, fenilnaftilo, fenantreno y antraceno.

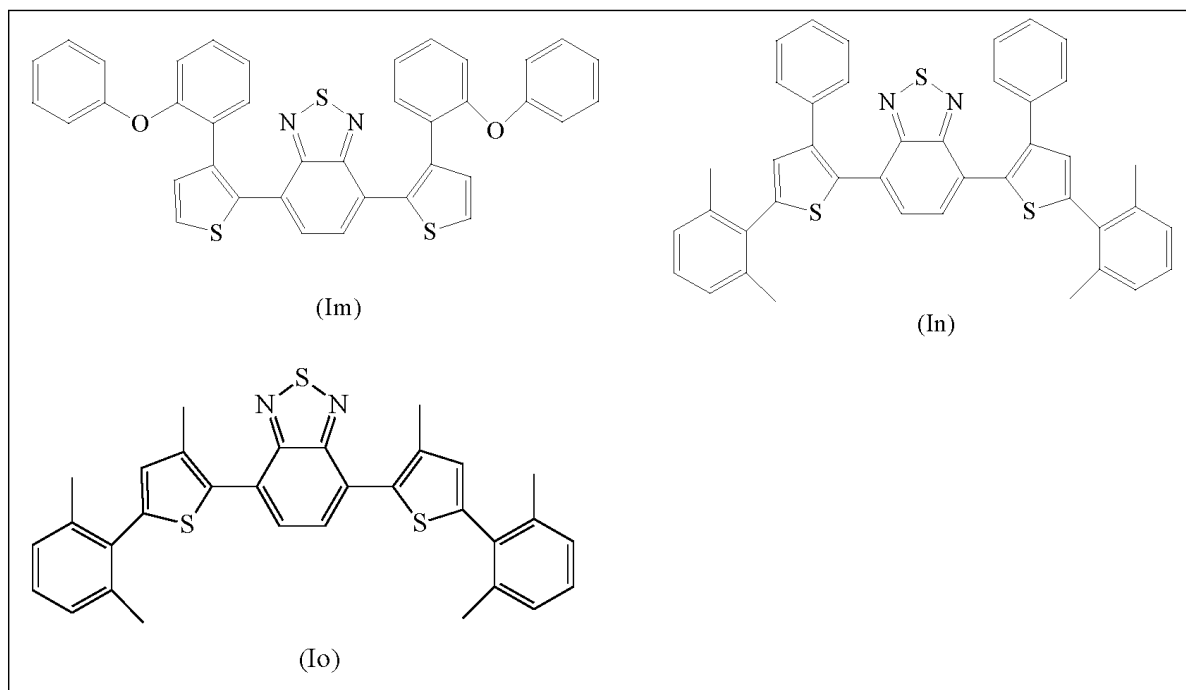
10 La expresión "grupos alcoxilo C₁-C₂₀" se refiere a grupos alcoxilo con 1 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados. Dichos grupos alcoxilo pueden sustituirse con uno o más grupos, que son iguales o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno, tales como, por ejemplo, flúor y cloro, preferiblemente flúor; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₂₀; grupos alcoxilo C₁-C₂₀; grupos ciano; grupos amina; grupos nitro. Son ejemplos específicos de grupos alcoxilo C₁-C₂₀: metoxilo, etoxilo, fluoroetoxilo, n-propoxilo, isopropoxilo, n-butoxilo, n-fluoro-butoxilo, isobutoxilo, t-butoxilo, pentoxilo, hexoxilo, heptiloxilo, octiloxilo, noniloxilo, deciloxilo y dodeciloxilo. La expresión "grupos fenoxilo que pueden sustituirse" se refiere a grupos fenoxilo C₆H₅O que pueden sustituirse con uno o más grupos, que son iguales o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor y cloro; preferiblemente flúor; grupos hidroxilo; grupos alquilo C₁-C₂₀; grupos alcoxilo C₁-C₂₀; grupos arilo; grupos ciano; grupos amina; grupos nitro: Son ejemplos específicos de grupos fenoxilo C₆H₅O: fenoxilo, 4-nitrofenoxilo, 2,4-dinitrofenoxilo, 2-cloro-4-nitrofenoxilo, 2-fluoro-4-nitrofenoxilo, 3-fluoro-4-nitrofenoxilo, 2-hidroximetil-4-nitrofenoxilo, 3-hidroximetil-4-nitrofenoxilo, 5-fluoro-2-nitrofenoxilo y 2-aminofenoxilo.

15 La expresión "anillo cíclico o sistema policíclico" se refiere a un sistema que contiene uno o más anillos que contienen 3 a 14 átomos de carbono, que contiene opcionalmente heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, selenio y fósforo. Son ejemplos específicos de anillo cíclico o sistema policíclico: tieno[3,2-b]tiofeno, tiadiazol, benzotiofeno, quinoxalina y piridina.

20 En la Tabla 1 se muestran ejemplos específicos de compuestos benzoheterodiazol disustituidos de fórmula general (I) útiles para el objetivo de la presente invención.

Tabla 1

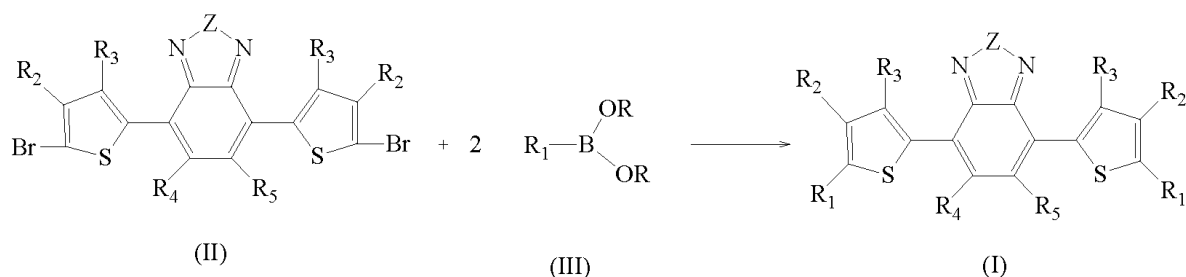




Dicho compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) puede obtenerse según procedimientos conocidos de la técnica.

5 Por ejemplo, según el primer procedimiento, dicho compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) puede obtenerse mediante la reacción de Suzuki, tal como se muestra en el Esquema 1 a continuación:

Esquema 1:



10 en el que R_1 , R_2 , R_3 , R_4 y R_5 presentan los mismos significados que los indicados anteriormente, R es un átomo de hidrógeno, o puede seleccionarse de grupos alquilo C_1 - C_{10} lineales o ramificados, o de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, o los dos sustituyentes R pueden opcionalmente unirse entre sí formando un anillo cíclico junto con los demás átomos a los que se encuentran unidos, tal como en el caso de los ésteres de pinacol de ácido borónico o de los ésteres de 1,3-propanodiol de ácido borónico.

15 Con el objetivo de la presente invención, en la reacción de Suzuki anteriormente indicada, dicho compuesto benzoheterodiazol dibromado disustituido de fórmula general (II) y dicho compuesto de boro de fórmula general (III) pueden utilizarse en proporciones molares comprendidas entre 1:2 y 1:5, preferiblemente comprendidas entre 1:2 y 1:4.

20 Preferiblemente, la reacción de Suzuki anteriormente indicada se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador que contiene paladio que puede seleccionarse de compuestos de paladio en estado de oxidación (0) o (II) tales como, por ejemplo, paladio-tetracistrifenilfosfina $[Pd(PPh_3)_4]$, dicloruro de bis-trifenilfosfina-paladio $[PdCl_2(PPh_3)_2]$. Preferiblemente, dicho compuesto benzoheterodiazol dibromado disustituido de fórmula general (II) y dicho catalizador pueden utilizarse en proporciones molares comprendidas entre 1:0,15 y 1:0,01, preferiblemente comprendidas entre 1:0,02 y 1:0,1.

25 Preferiblemente, la reacción de Suzuki anteriormente indicada se lleva a cabo en presencia de al menos una base orgánica débil que puede seleccionarse, por ejemplo, de carboxilatos de metales alcalinos (p.ej., sodio, potasio y cesio) o de metales alcalino-térreos (p.ej., magnesio y calcio), tales como, por ejemplo, acetato de potasio, acetato sódico, acetato de cesio, acetato de magnesio, acetato de calcio, propionato de potasio, propionato sódico,

propionato de cesio, propionato de magnesio, propionato de calcio, o mezclas de los mismos; carbonatos de metales alcalinos (p.ej., litio, sodio, potasio y cesio) o de metales alcalino-térreos (p.ej., magnesio y calcio), tales como, por ejemplo, carbonato de litio, carbonato de potasio, carbonato sódico, carbonato de cesio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio o mezclas de los mismos; bicarbonatos de metal alcalino (p.ej., litio, sodio, potasio y cesio) o de metales alcalino-térreos (p.ej., magnesio y calcio), tales como, por ejemplo, bicarbonato de litio, bicarbonato de potasio, bicarbonato sódico, bicarbonato de cesio, bicarbonato de magnesio, bicarbonato de calcio o mezclas de los mismos; preferiblemente, carbonato de potasio, carbonato sódico y carbonato de cesio. Dicha base puede utilizarse como tal, o en solución acuosa. Preferiblemente, dicho benzoheterodiazol dibromado disustituido de fórmula general (II) y dicha base orgánica débil pueden utilizarse en proporciones molares comprendidas entre 1:1 y 1:20, preferiblemente comprendidas entre 1:2 y 1:10.

Preferiblemente, la reacción de Suzuki anteriormente indicada se lleva a cabo en presencia de al menos un solvente orgánico que puede seleccionarse, por ejemplo, de: éteres, tales como, por ejemplo, 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano o mezclas de los mismos; hidrocarburos, tales como, por ejemplo, tolueno, xileno o mezclas de los mismos; solventes apróticos dipolares, tales como, por ejemplo, N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido o mezclas de los mismos. Dicho solvente orgánico también puede utilizarse en una mezcla con al menos un alcohol, tal como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, la reacción de Suzuki anteriormente indicada se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 50°C y 154°C, preferiblemente comprendida entre 60°C y 120°C.

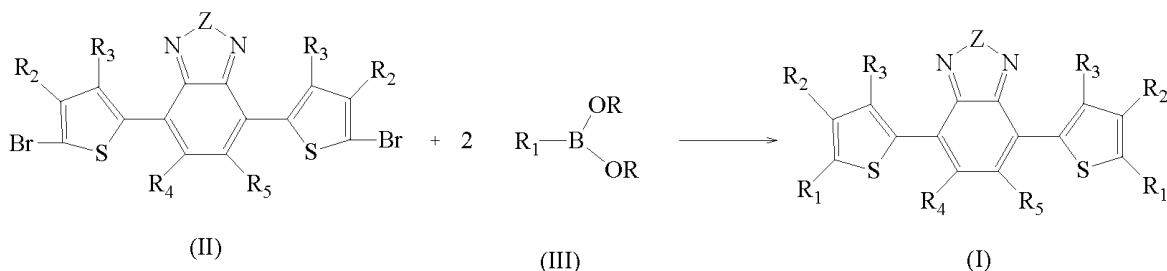
Preferiblemente, en dicha reacción de Suzuki, dicho benzoheterodiazol dibromado disustituido de fórmula general (II) puede utilizarse a una concentración molar comprendida entre 0,01 M y 2 M, preferiblemente comprendida entre 0,02 M y 1 M.

Los compuestos benzoheterodiazol dibromados disustituidos de fórmula general (II) pueden obtenerse según procedimientos conocidos de la técnica, tal como se describen en, por ejemplo, Blouin N. et al., en: "Journal of the American Chemical Society" (2008, vol. 130, pp 732-742, o por Zeng S. et al., en: "Dyes and Pigments" (2012), vol. 95, número 2, pp 229-235, o se encuentran disponibles comercialmente.

Los compuestos de boro de fórmula general (III) se encuentran disponibles comercialmente.

Alternativamente, según un segundo procedimiento, dicho compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) puede obtenerse mediante la reacción de Suzuki tal como se muestra en el Esquema 2 a continuación:

Esquema 2



en el que R₁, R₂, R₃, R₄ y R₅ presentan los mismos significados que los indicados anteriormente.

Con el objetivo de la presente invención, en la reacción de Suzuki anteriormente indicada, dicho diéster benzoheterodiazol de ácido borónico de fórmula general (IV) y dicho 2-bromotiofeno de fórmula general (V) pueden utilizarse en proporciones molares comprendidas entre 1:2 y 1:5, preferiblemente comprendidas entre 1:2 y 1:4.

Preferiblemente, la reacción de Suzuki anteriormente indicada se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador que contiene paladio que puede seleccionarse de compuestos de paladio en el estado de oxidación (0) o (II) tales como, por ejemplo, paladio-tetracistrifenilfosfina [Pd(PPh₃)₄], dicloruro de bis-trifenilfosfina-paladio [PdCl₂(PPh₃)₂]. Preferiblemente, dicho 2-bromotiofeno de fórmula general (V) y dicho catalizador pueden utilizarse en proporciones molares comprendidas entre 1:0,15 y 1:0,01, preferiblemente comprendidas entre 1:0,02 y 1:0,1.

Preferiblemente, la reacción de Suzuki anteriormente indicada se lleva a cabo en presencia de al menos una base orgánica débil que puede seleccionarse, por ejemplo, de: carboxilatos de metales alcalinos (p.ej., sodio, potasio y cesio) o de metales alcalino-térreos (p.ej., magnesio y calcio), tales como, por ejemplo, acetato de potasio, acetato sódico, acetato de cesio, acetato de magnesio, acetato de calcio, propionato de potasio, propionato sódico, propionato de cesio, propionato de magnesio, propionato de calcio o mezclas de los mismos; carbonatos de metales alcalinos (p.ej., litio, sodio, potasio y cesio) o de metales alcalino-térreos (p.ej., magnesio y calcio), tales como, por ejemplo, carbonato de litio, carbonato de potasio, carbonato sódico, carbonato de cesio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio o mezclas de los mismos; bicarbonato de metal alcalino (p.ej., litio, sodio, potasio y cesio) o de

- metales alcalino-térreos (p.ej., magnesio y calcio), tales como, por ejemplo, bicarbonato de litio, bicarbonato de potasio, bicarbonato sódico, bicarbonato de cesio, bicarbonato de magnesio, bicarbonato de calcio o mezclas de los mismos; preferiblemente, carbonato de potasio, carbonato sódico y carbonato de cesio. Dicha base puede utilizarse como tal, o en solución acuosa, Preferiblemente, dicho 2-bromotiofeno de fórmula general (V) y dicha base orgánica débil pueden utilizarse en proporciones molares comprendidas entre 1:1 y 1:20, preferiblemente comprendidas entre 1:2 y 1:10.
- Preferiblemente, la reacción de Suzuki anteriormente indicada se lleva a cabo en presencia de al menos un solvente orgánico que puede seleccionarse de, por ejemplo: éteres, tales como, por ejemplo, 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, o mezclas de los mismos; hidrocarburos, tales como, por ejemplo, tolueno, xileno o mezclas de los mismos; solventes apróticos dipolares, tales como, por ejemplo, N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido o mezclas de los mismos. Dicho solvente orgánico también puede utilizarse en una mezcla con al menos un alcohol, tal como, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol o mezclas de los mismos.
- Preferiblemente, la reacción de Suzuki anteriormente indicada se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 50°C y 154°C, preferiblemente comprendida entre 60°C y 120°C.
- Preferiblemente, en dicha reacción de Suzuki, dicho 2-bromotiofeno de fórmula general (V) puede utilizarse en una concentración molar comprendida entre 0,01 M y 2 M, preferiblemente comprendida entre 0,02 M y 1 M.
- Los diésteres de benzoheterodiazol de ácido borónico de fórmula general (IV) pueden obtenerse según procedimientos conocidos de la técnica, tal como se describen en, por ejemplo, Zhang M. et al., en: "Journal of the American Chemical Society" (2007), vol. 129(12), pp 3472-3473, o en el caso en que $R_4=R_5=H$, se encuentran disponibles comercialmente.
- El 2-bromotiofeno de fórmula general (V) puede obtenerse según procedimientos conocidos de la técnica, tal como se describen en, por ejemplo; Ohshimizu K. et al., en: "Macromolecules" (2011), vol. 44(4), pp 719-727.
- Alternativamente, dicho compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) puede obtenerse mediante una reacción entre un compuesto benzoheterodiazol dibromado y un éster de ácido 2-tienilborónico, tal como describen, por ejemplo, Lee W. et al., en: "Tetrahedron" (2013), vol. 69, pp 9175-9182, o mediante una reacción entre un compuesto dibenzoheterodiazol dibromado y un trialkil-estaniiltiofenol, tal como se describe en, por ejemplo, la solicitud de patente internacional nº WO 2012/007834 a nombre del Solicitante.
- Alternativamente, dicho compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) puede obtenerse mediante arilación directa catalizada por paladio entre 4,7-dibromobenzoheterodiazol y un tiofeno tal como se describe en, por ejemplo, la solicitud de patente nº WO 2013/021315 a nombre del Solicitante.
- Un objetivo adicional de la presente invención es también la utilización de al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) en la construcción de concentradores solares luminiscentes (CSL).
- El compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) puede utilizarse en dicho concentrador solar luminiscente (CSL) en las formas siguientes: dispersado en el polímero o en el vidrio, químicamente unido al polímero o al vidrio; en solución, o en forma de gel.
- Por ejemplo, el concentrador solar luminiscente (CSL) puede contener una matriz transparente en la que, con la expresión matriz transparente se hace referencia a cualquier material transparente utilizado en forma de soporte, ligante o material en el que se dispersa o se incorpora al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I). El material utilizado para la matriz es transparente, como tal, a la radiación de interés y en particular a radiación con frecuencias dentro del espectro efectivo del dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar), tal como, por ejemplo, la celda fotovoltaica (o celda solar) en la que se utiliza. Por tanto, los materiales adecuados para el objetivo de la presente invención pueden seleccionarse de materiales que son transparentes a como mínimo radiaciones con una longitud de onda comprendida entre 250 nm y 1.100 nm.
- La matriz transparente que puede utilizarse para el objetivo de la presente invención puede seleccionarse, por ejemplo, de materiales de polímero o materiales vítreos. Dicha matriz se caracteriza por una transparencia elevada y elevada durabilidad en relación al calor y la luz. Los materiales de polímero que pueden utilizarse ventajosamente para el objetivo de la presente invención son, por ejemplo, el polimetilmetacrilato (PMMA), las resinas de epoxi, las resinas de silicona, los tereftalatos de polialquileo, los policarbonatos, el poliestireno y el polipropileno. Los materiales vítreos que pueden utilizarse ventajosamente para el objetivo de la presente invención son, por ejemplo, sílices.
- En el caso en que la matriz sea del tipo polímero, dicho al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) puede dispersarse en el polímero de dicha matriz mediante, por ejemplo, dispersión en el estado fundido, con la formación posterior de una lámina que comprende dicho polímero y dicho al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I), operando, por ejemplo, según la técnica conocida como "moldeo". Alternativamente, dicho al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) y el

polímero de dicha matriz pueden disolverse en al menos un solvente, obteniendo una solución que se deposita sobre una lámina de dicho polímero formando una película que comprende dicho al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) y dicho polímero, operando, por ejemplo, mediante la utilización de un aplicador de película de tipo "Doctor Blade": a continuación se deja que dicho solvente se evapore.

- 5 En el caso en que la matriz sea del tipo vítreo, dicho al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) puede disolverse en al menos un solvente, obteniendo una solución que se deposita sobre una lámina de dicha matriz de tipo vítreo formando una película que comprende dicho al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I), operando, por ejemplo, mediante la utilización de un aplicador de película de tipo "Doctor Blade": a continuación, se deja que dicho solvente se evapore.
- 10 Todavía otro objetivo de la presente invención es un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) que comprende al menos una celda fotovoltaica (o celda solar) y al menos un concentrador solar luminiscente (CSL) que incluye al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I).

Dicho dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) puede obtenerse, por ejemplo, mediante el ensamblaje del concentrador solar luminiscente anteriormente indicado con una celda fotovoltaica (o celda solar).

- 15 Según una realización preferente de la presente invención, el concentrador solar anteriormente indicado puede realizarse en la forma de una lámina transparente obtenida mediante la disolución de dicho al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) y el polímero de la matriz del tipo polímero en al menos un solvente, obteniendo una solución que se deposita sobre una lámina de dicho polímero formando una película que comprende dicho al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) y dicho polímero,
- 20 operando, por ejemplo, mediante la utilización de un aplicador de película de tipo "Doctor Blade": a continuación se deja que dicho solvente se evapore. En dichos dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares), dichas láminas seguidamente pueden acoplarse con una celda fotovoltaica (o celda solar).

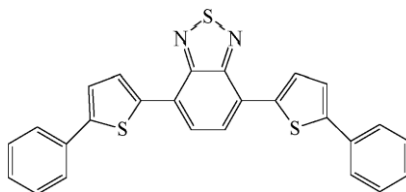
- Según una realización preferente adicional de la presente invención, el concentrador solar luminiscente (CSL) anteriormente indicado puede realizarse en la forma de una lámina transparente obtenida según la técnica denominada de moldeo, mediante la mezcla de al menos un monómero polimerizable [por ejemplo, metilmetacrilato (MMA)] y al menos un iniciador de radicales [por ejemplo, azo-bis-iso-butironitrilo (AIBN)], obteniendo un jarabe del polímero pre-polimerizado de la matriz del tipo polímero. A dicho jarabe a continuación se añade una solución que comprende al menos un iniciador de radicales (por ejemplo, peróxido de lauroilo), al menos un monómero polimerizable, preferiblemente el mismo monómero utilizado para obtener el jarabe, y el compuesto
- 30 benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I), obteniendo una solución que se vierte en un molde de dimensiones adecuadas y se polimeriza: al final de la polimerización, se saca la lámina obtenida del molde. En dichos dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares), la lámina obtenida de esta manera seguidamente puede acoplarse con una celda fotovoltaica (o celda solar).

- 35 En aras de una mejor comprensión de la presente invención y para su implementación, a continuación se proporciona varios ejemplos ilustrativos y no limitativos de la misma.

El 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) se obtuvo tal como se describe en el Ejemplo 1 de la solicitud de patente internacional nº WO 2012/007834 a nombre del Solicitante.

Ejemplo 1

Síntesis de 4,7-bis[5-(fenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ia)

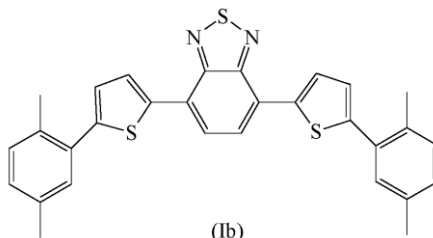


- 40 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió ácido fenilborónico (Aldrich) (633,3 mg, 5,2 mmoles) y una solución acuosa 2,1 M de carbonato de potasio (Aldrich) (2,5 g en 8,6 ml de agua, 18,1 mmoles) a una solución 0,1 M en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) de 4,7-bis(2-bromo-5-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol (Aldrich) (890 mg, 1,9 mmoles). Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió paladio-tetracistrifenilfosfina (Aldrich) (110 mg, 0,095 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a esta temperatura bajo agitación durante 14 horas. A continuación,
- 45 se vertió la mezcla de reacción en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El solvente residual se eliminó mediante destilación bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano
- 50

(Aldrich) en una proporción de 9/1 (v/v)], obteniendo 0,6 g de 4,7-bis[5-(fenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ia) [5-(Ph)₂DTB] (rendimiento=70%).

Ejemplo 2

Síntesis de 4,7-bis[5-(2,5-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ib)



5

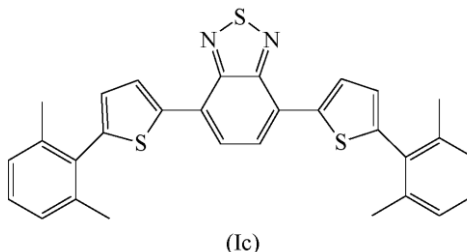
A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió ácido 2,5-dimetilfenilborónico (Aldrich) (799 mg, 5,6 mmoles) y una solución acuosa 2,1 M de carbonato de potasio (Aldrich) (2,5 g en 8,6 ml de agua, 18,1 mmoles) a una solución acuosa 0,1 M en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) de 4,7-bis(2-bromo-5-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol (Aldrich) (958 mg, 2,1 mmoles). Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió paladio-tetracistrifenilfosfina (Aldrich) (110 mg, 0,095 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, se vertió la mezcla de reacción en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El solvente residual se eliminó mediante destilación bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich) en una proporción de 9/1 (v/v)], obteniendo 0,6 g de 4,7-bis[5-(2,5-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ib) {5-[2,5-(Me)₂Ph]₂DTB} (rendimiento=60%).

10

15

Ejemplo 3

Síntesis de 4,7-bis[5-(2,6-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ic)



20

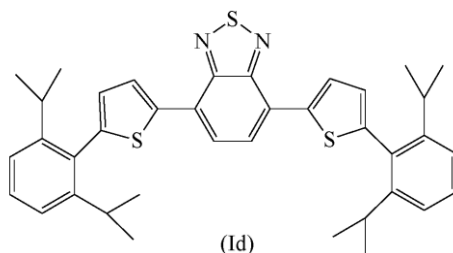
A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió ácido 2,6-dimetilfenilborónico (Aldrich) (799 mg, 5,6 mmoles) y una solución acuosa 2,1 M de carbonato de potasio (Aldrich) (2,5 g en 8,6 ml de agua, 18,1 mmoles) a una solución acuosa 0,1 M en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) de 4,7-bis(2-bromo-5-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol (Aldrich) (958 mg, 2,1 mmoles). Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió paladio-tetracistrifenilfosfina (Aldrich) (110 mg, 0,095 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, se vertió la mezcla de reacción en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich) en una proporción de 9/1 (v/v)], obteniendo 1 g de 4,7-bis[5-(2,6-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ic) {5-[2,6-(Me)₂Ph]₂DTB} (rendimiento=94%).

25

30

Ejemplo 4

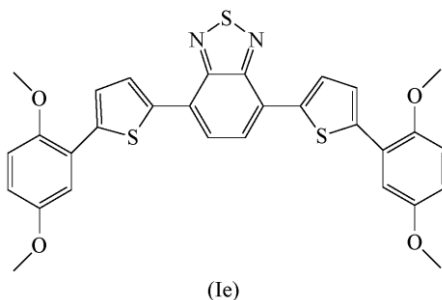
Síntesis de 4,7-bis[5-(2,6-di-iso-propilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Id)



5 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió ácido 2,6-di-iso-propilfenilborónico (Aldrich) (1 g, 4,85 mmoles) y carbonato de cesio (Aldrich) (2,35 g, 7,2 mmoles) a una solución acuosa 0,1 M en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) de 4,7-bis(2-bromo-5-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol (Aldrich) (958 mg, 2,1 mmoles). Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió dicloruro de bis-(trifenilfosfina)paladio (Aldrich) (86 mg, 0,12 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 80°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se enfrió hasta la temperatura ambiente (25°C) y se filtró por una capa de Celite: el solvente residual se eliminó mediante destilación bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich) en una proporción de 9/1 (v/v)], obteniendo 0,7 g de 4,7-bis[5-(2,6-di-iso-propilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Id) {5-[2,6-(i-Pr)₂Ph]₂DTB} (rendimiento=93%).

Ejemplo 5

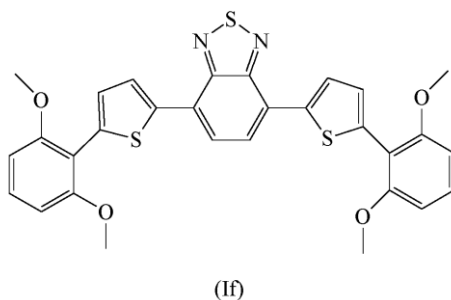
Síntesis de 4,7-bis[5-(2,5-dimetoxifenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ie)



15 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió ácido 2,5-dimetoxifenilborónico (Aldrich) (1 g, 5,6 mmoles) y una solución acuosa 2,1 M de carbonato de potasio (Aldrich) (2,5 g en 8,6 ml de agua, 18,1 mmoles) a una solución acuosa 0,1 M en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) de 4,7-bis(2-bromo-5-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol (Aldrich) (958 mg, 2,1 mmoles). Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió paladio-tetracistrifenilfosfina (Aldrich) (110 mg, 0,095 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich)/acetato de etilo (Aldrich) en una proporción de 8/1/1 (v/v/v)], obteniendo 1 g de 4,7-bis[5-(2,5-dimetoxifenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ie) {5-[2,5-(MeO)₂Ph]₂DTB} (rendimiento=82%).

Ejemplo 6

Síntesis de 4,7-bis[5-(2,6-dimetoxifenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (If)

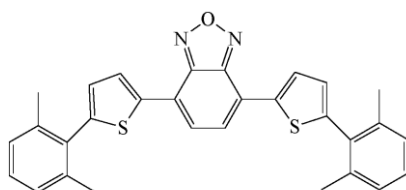


30

A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió ácido 2,6-dimetoxifenilborónico (Aldrich) (1 g, 5,6 mmoles) y una solución acuosa 2,1 M de carbonato de potasio (Aldrich) (2,5 g en 8,6 ml de agua, 18,1 mmoles) a una solución acuosa 0,1 M en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) de 4,7-bis(2-bromo-5-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol (Aldrich) (958 mg, 2,1 mmoles). Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió paladio-tetracistrifenilfosfina (Aldrich) (110 mg, 0,095 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich)/acetato de etilo (Aldrich) en una proporción de 8/1/1 (v/v/v)], obteniendo 1,1 g de 4,7-bis[5-(2,6-dimetoxifenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (If) {5-[2,6-(MeO)₂Ph]₂DTB} (rendimiento=88%).

Ejemplo 7

Síntesis de 4,7-bis[5-(2,6-dimetoxifenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-oxadiazol de fórmula (Ig)

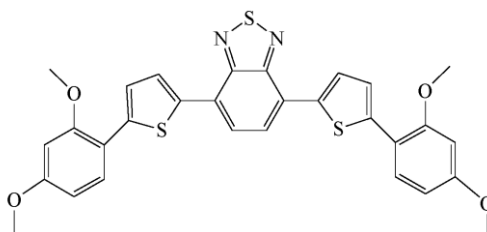


(Ig)

A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió ácido 2,6-dimetilfenilborónico (Aldrich) (799 mg, 5,6 mmoles) y una solución acuosa 2,1 M de carbonato de potasio (Aldrich) (2,5 g en 8,6 ml de agua, 18,1 mmoles) a una solución acuosa 0,1 M en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) de 4,7-bis(2-bromo-5-tienil)-2,1,3-benzooxadiazol (Aldrich) (928 mg, 2,1 mmoles) obtenido tal como describen Blouin N. et al., en: "Journal of American Chemical Society" (2008, vol. 130, pp 732-742. Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió paladio-tetracistrifenilfosfina (Aldrich) (110 mg, 0,095 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich) en una proporción de 9/1 (v/v)], obteniendo 0,97 g de 4,7-bis[5-(2,6-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-oxadiazol de fórmula (Ig) {5-[2,6-(Me)₂Ph]₂DTBO} (rendimiento=94%).

Ejemplo 8

Síntesis de 4,7-bis[5-(2,4-dimetoxifenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ih)

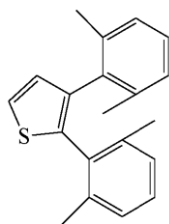


(Ih)

A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió ácido 2,4-dimetoxifenilborónico (Aldrich) (1 g, 5,6 mmoles) y una solución acuosa 2,1 M de carbonato de potasio (Aldrich) (2,5 g en 8,6 ml de agua, 18,1 mmoles) a una solución acuosa 0,1 M en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) de 4,7-bis(2-bromo-5-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol (Aldrich) (958 mg, 2,1 mmoles). Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió paladio-tetracistrifenilfosfina (Aldrich) (110 mg, 0,095 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich)/acetato de etilo (Aldrich) en una proporción de 8/1/1 (v/v/v)], obteniendo 1,1 g de 4,7-bis[5-(2,4-dimetoxifenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ih) {5-[2,4-(MeO)₂Ph]₂DTB} (rendimiento=82%).

Ejemplo 9

Síntesis de 2,3-bis(2,6-dimetilfenil)tiofeno de fórmula (a)

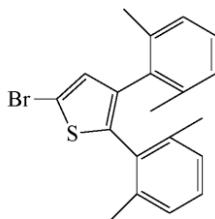


(a)

5 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, bajo una atmósfera inerte, se añadió ácido 2,6-dimetilfenilborónico (Aldrich) (1,98 g, 13,2 mmoles) y una solución acuosa 2,9 M de carbonato de potasio (Aldrich) (6,0 g en 15 ml de agua, 43,4 mmoles) a una solución acuosa 0,15 M en 1,4-dioxano (Aldrich) de 2,3-dibromotiofeno (Aldrich) (1,27 g, 5,24 mmoles). Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió paladio-tetracistrifenilfosfina (Aldrich) (160 mg, 0,138 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)], obteniendo 1,1 g de 2,3-bis(2,6-dimetilfenil)tiofeno de fórmula (a) (rendimiento=72%).

Ejemplo 10

15 Síntesis de 2,3-bis(2,6-dimetilfenil)-5-bromo-tiofeno de fórmula (b)

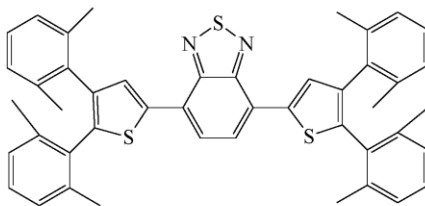


(b)

20 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió N-bromosuccinimida (Aldrich) (0,8 g, 4,52 mmoles) y una solución acuosa 0,1 M en tetrahidrofurano anhidro (Aldrich) de 2,3-bis(2,6-dimetilfenil)tiofeno (1,1 g, 3,77 mmoles) obtenida tal como se indica en el Ejemplo 9. La mezcla de reacción se mantuvo a 20°C, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó con agua destilada (2x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: n-heptano (Aldrich)], obteniendo 1,3 g de 2,3-bis(2,6-dimetilfenil)-5-bromotiofeno de fórmula (b) (rendimiento=93%).

Ejemplo 11

Síntesis de 4,7-bis[4,5-bis(2,6-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (li)



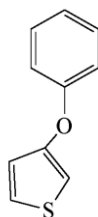
(li)

30 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió el pinacol éster de diácido 4,7-benzotiadiazoldiborónico (Aldrich) (612 mg, 1,57 mmoles) y carbonato de cesio (Aldrich) (3,65 g, 11,2 mmoles) a una solución 0,13 M en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) de 2,3-bis(2,6-dimetilfenil)-5-

5 bromotiofeno (1,3 g, 3,5 mmoles) obtenida tal como se indica en el Ejemplo 10. Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió dicloruro de paladio-bis(trifenilfosfina) (88,6 mg, 0,126 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 85°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 24 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich) en una proporción de 9/1 (v/v)], obteniendo 0,7 g de 4,7-bis[4,5-bis(2,6-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (II) {4,5-[2,4-Me₂Ph]₄DTB} (rendimiento=62%).

10 Ejemplo 12

Síntesis de 3-fenoxitiofeno de fórmula (c)

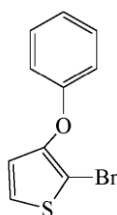


(c)

15 Se introdujo yoduro de cobre (I) (45,7 mg, 0,24 mmoles) (Aldrich), ácido 2-picolínico (59,0 mg, 0,48 mmoles) (Aldrich), fenol (537 mg, 5,7 mmoles) (Aldrich) y fosfato de potasio (2,0 g, 9,5 mmoles) (Aldrich) en un tubo de Schlenk de 50 ml dotado de un tapón de rosca con un septo poroso, bajo atmósfera inerte. Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió una solución 0,5 M en dimetilsulfóxido anhidro (Aldrich) de 3-yodotiofeno (1,0 g, 4,77 mmoles) (Aldrich) mediante una jeringa y el tubo se sumergió en un baño de aceite precalentado a 80°C: la mezcla de reacción se mantuvo a dicha temperatura, bajo agitación, durante 24 horas. A continuación, la mezcla de reacción se llevó a 20°C, se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con éter dietílico (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich) en una proporción 98/2], obteniendo 586,1 mg de 3-fenoxitiofeno de fórmula (c) (rendimiento=70%).

Ejemplo 13

25 Síntesis de 3-fenoxi-2-bromotiofeno e de fórmula (d)

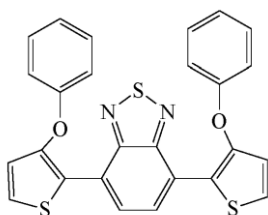


(d)

30 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, bajo una atmósfera inerte, se añadió N-bromosuccinimida (Aldrich) (559,0 mg, 3,16 mmoles) a una solución 0,34 M en tetrahidrofurano anhidro (Aldrich) de 3-fenoxitiofeno (586,1 mg, 3,3 mmoles) obtenida tal como se indica en el Ejemplo 12. La mezcla de reacción se mantuvo en la oscuridad a 20°C, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó con agua destilada (2x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: n-heptano (Aldrich)], obteniendo 645 mg de 3-fenoxi-2-bromotiofeno de fórmula (d) (rendimiento=80%).

35 Ejemplo 14

Síntesis de 4,7-bis[2-(3-fenoxi)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (II)

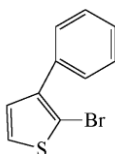


(II)

5 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió el pinacol éster de diácido 4,7-benzotiadiazoldiborónico (Aldrich) (467 mg, 1,2 mmoles) y carbonato de cesio (Aldrich) (2,82 g, 8,66 mmoles) a una solución 0,35 M en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) de 3-fenoxi-2-bromotiofeno (645 mg, 2,53 mmoles) obtenida tal como se indica en el Ejemplo 13. Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió dicloruro de paladio-bis(trifenilfosfina) (58,5 mg, 0,083 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 85°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 24 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich) en una proporción de 9/1 (v/v)], obteniendo 0,377 g de 4,7-bis[2-(3-fenoxi)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (II) {3-(PhO)₂DTB} (rendimiento=65%).

Ejemplo 15

Síntesis de 3-fenil-2-bromotiofeno de fórmula (e)

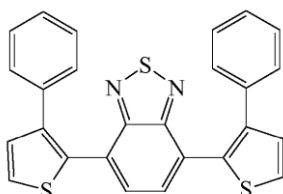


(e)

15 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, bajo una atmósfera inerte, se añadió N-bromosuccinimida (Aldrich) (2,1 g, 11,87 mmoles) a una solución 0,39 M en tetrahidrofurano anhidro (Aldrich) de 3-feniltiofeno (1,9 g, 11,87 mmoles) a 0°C. La mezcla de reacción se mantuvo a 20°C, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó con agua destilada (2x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: n-heptano (Aldrich)], obteniendo 1,98 g de 3-fenil-2-bromotiofeno de fórmula (e) (rendimiento=70%).

Ejemplo 16

Síntesis de 4,7-bis[2-(3-fenil)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (f)



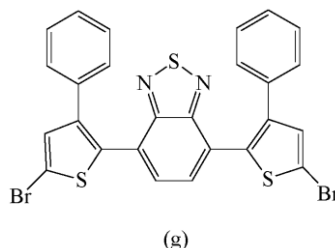
(f)

25 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió el pinacol éster de diácido 4,7-benzotiadiazoldiborónico (Aldrich) (1,53 g, 3,94 mmoles) y carbonato de cesio (Aldrich) (9,1 g, 27,94 mmoles) a una solución 0,34 M en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) de 3-fenil-2-bromotiofeno (1,98 g, 8,28 mmoles) obtenida tal como se indica en el Ejemplo 15. Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió dicloruro de paladio-bis(trifenilfosfina) (205,8 mg, 0,29 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 85°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 24 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se

secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich) en una proporción de 9/1 (v/v)], obteniendo 1,19 g de 4,7-bis[2-(3-fenoxi)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (f) (rendimiento=67%).

Ejemplo 17

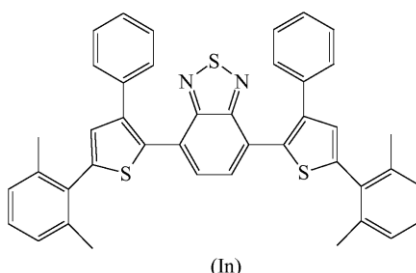
- 5 Síntesis de 4,7-bis[2-(3-fenil)-5-bromotienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (g)



- 10 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, bajo una atmósfera inerte, se añadió N-bromosuccinimida (Aldrich) (360 mg, 2,03 mmoles) a una solución 0,1 M en tetrahidrofurano anhidro (Aldrich) de 4,7-bis[2-(3-fenil)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol (428,2 mg, 0,95 mmoles) obtenida tal como se indica en el Ejemplo 16. La mezcla de reacción se mantuvo a 20°C en la oscuridad, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó con agua destilada (2x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: n-heptano (Aldrich)], obteniendo 520 mg de 4,7-bis[2-(3-fenil)-5-bromotienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (g) (rendimiento=89,7%).

Ejemplo 18

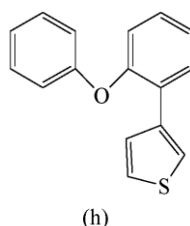
- 15 Síntesis de 4,7-bis[2-(3-fenil)-5-(2,6-dimetilfenil)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (ln)



- 20 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió ácido 2,6-dimetilfenilborónico (Aldrich) (345 mg, 2,3 mmoles) y una solución acuosa 2,13 M de carbonato de cesio (Aldrich) (970 mg en 3,3 ml de agua, 7,02 mmoles) a una solución 0,06 M en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) de 4,7-bis[2-(3-fenil)-5-bromotienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol (520 mg, 0,85 mmoles) obtenida tal como se indica en el Ejemplo 17. Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió dicloruro de paladio-bis(trifenilfosfina) (48,7 mg, 0,042 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich)/acetato de etilo (Aldrich) en una proporción de 9/1/0,5 (v/v/v)], obteniendo 476,8 mg de 4,7-bis[2-(3-fenil)-5-(2,6-dimetilfenil)tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (ln) {[{(3-Ph)-5-(2,6-Me₂Ph)]₂DTB} (rendimiento=85%).

Ejemplo 19

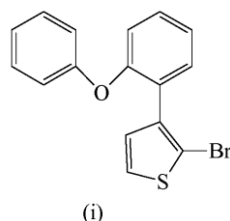
- 30 Síntesis de 3-(2-fenoxifenil)tiofeno de fórmula (h)



5 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, bajo una atmósfera inerte, se añadió ácido 2-fenoxifenilborónico (Aldrich) (2,90 g, 13,56 mmoles) y una solución acuosa 2,1 M de carbonato de potasio (Aldrich) (2,88 g en 9,93 ml de agua, 20,86 mmoles) a una solución 0,15 M en 1,4-dioxano (Aldrich) de 3-bromotiofeno (Aldrich) (1,7 g, 10,43 mmoles). Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió
 10 paladio-tetracistrifenilfosfina (Aldrich) (208 mg, 0,18 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)], obteniendo 1,97 g de 3-(2-fenoxifenil)tiofeno de fórmula (h) (rendimiento=75%).

Ejemplo 20

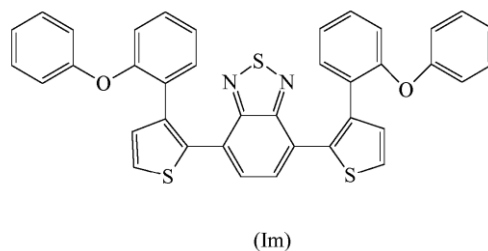
Síntesis de 3-(2-fenoxifenil)-2-bromotiofeno de fórmula (i)



15 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, bajo una atmósfera inerte, se añadió N-bromosuccinimida (Aldrich) (1,27 g, 7,19 mmoles) a una solución acuosa 0,1 M en tetrahidrofurano anhidro (Aldrich) de 3-(2-fenoxifenil)tiofeno (1,97 g, 7,82 mmoles) obtenida tal como se indica en el Ejemplo 19. La mezcla de reacción se mantuvo en la oscuridad a 20°C, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en
 20 agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó con agua destilada (2x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: n-heptano (Aldrich)], obteniendo 1,9 g de 3-(2-fenoxifenil)-2-bromotiofeno de fórmula (l) (rendimiento=80%).

Ejemplo 21

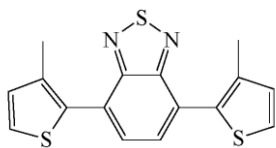
Síntesis de 4,7-bis[2-(3-(2-fenoxi)fenil)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Im)



25 A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió pinacol éster de ácido 4,7-benzotiadiazoldiborónico (Aldrich) (1,06 g, 2,73 mmoles) y carbonato de cesio (Aldrich) (6,3 g, 19,5 mmoles) a una solución 0,35 M en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) de 3-(2-fenoxifenil)-2-bromotiofeno (1,9 g, 5,74 mmoles) obtenida tal como se indica en el Ejemplo 20. Tras extraer el aire presente
 30 mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió dicloruro de paladio-bis(trifenilfosfina) (Aldrich) (131,5 mg, 0,19 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 85°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 24 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por
 35 una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich)/acetato de etilo (Aldrich) en una proporción de 9/0,8/0,2 (v/v/v)], obteniendo 1,13 g de 4,7-bis[2-(3-(2-fenoxi)fenil)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Im) {3-(2-PhO)-Ph}₂DTB} (rendimiento=65%).

Ejemplo 22

Síntesis de 4,7-bis[2-(3-metil)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (l)

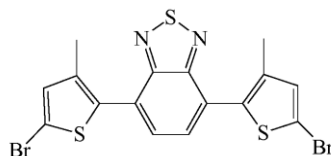


(l)

A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió pinacol éster de ácido 4,7-dibromobenzotiadiazol (Aldrich) (0,95 g, 3,23 mmoles) y una solución acuosa 2,17 M de carbonato de potasio (Aldrich) (3,6 g, 26,08 mmoles en 12 ml de agua) a una solución 0,17 M en 1,4-dioxano (Aldrich) del pinacol éster de ácido 3-metil-2-tienilborónico (1,52 g, 6,8 mmoles) (Aldrich). Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió paladio-tetracistrifenilfosfina (Aldrich) (187 mg, 0,16 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 24 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich) en una proporción de 9/0,5 (v/v)], obteniendo 0,742 g de 4,7-bis[2-(3-(2-fenoxi)fenil)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (l) (rendimiento=70%).

Ejemplo 23

15 Síntesis de 4,7-bis[2-(3-metil-5-bromo)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (m)

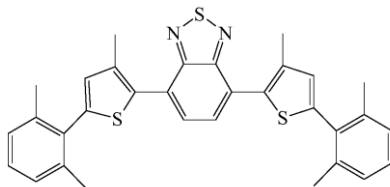


(m)

A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, bajo una atmósfera inerte, se añadió N-bromosuccinimida (Aldrich) (318,6 mg, 1,80 mmoles) a una solución 0,15 M en tetrahidrofurano anhidro (Aldrich) de 4,7-bis[2-(3-metil)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol (268,3 mg, 0,82 mmoles) obtenida tal como se indica en el Ejemplo 22. La mezcla de reacción se mantuvo en la oscuridad a 20°C, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó con agua destilada (2x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/acetato de etilo (Aldrich)=9/1 v/v], obteniendo 318,8 mg de 4,7-bis[2-(3-metil-5-bromo)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (m) (rendimiento=80%).

Ejemplo 24

Síntesis de 4,7-bis[2-(3-metil)-5-(2,6-dimetilfenil)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (lo)



(lo)

A un matraz de 100 ml dotado de un agitador magnético, termómetro y condensador, bajo una atmósfera inerte, se añadió ácido 2,6-dimetilfenilborónico (Aldrich) (267,3 mg, 1,78 mmoles) y una solución acuosa 2,2 M de carbonato de potasio (Aldrich) (751,6 mg en 2,48 ml de agua, 5,45 mmoles) a una solución 0,07 M en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) de 4,7-bis[2-(3-metil-5-bromo)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol (318,8 mg, 0,56 mmoles) obtenido tal como se indica en el Ejemplo 23. Tras extraer el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió paladio-tetracistrifenilfosfina (Aldrich) (36,6 mg, 0,032 mmoles), obteniendo una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a esta temperatura, bajo agitación, durante 14 horas. A continuación, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3x25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta la neutralidad con agua destilada (3x25 ml) y seguidamente se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El residuo obtenido se purificó mediante elución por una columna de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano

(Aldrich) en una proporción de 9/1 (v/v)], obteniendo 298,8 mg de 4,7-bis[2-(3-metil)-5-(2,6-dimetilfenil)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ia) $\{(3\text{-Me})_2\text{-5-(2,6-Me}_2\text{Ph)}_2\text{DTB}\}$ (rendimiento=85%).

Ejemplo 25 (comparativo)

5 Se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 49,5 mg de 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). A continuación, la solución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de polimetilmetacrilato (dimensiones: 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo "Doctor Blade" y se dejó que el solvente se evaporase a temperatura ambiente (25°C) bajo un flujo suave de aire, durante 24 horas. Esto rindió una lámina transparente de un color amarillo proporcionado por la película, de grosor comprendido entre 100 μm y 50 μm (Lámina 1).

10 A continuación, una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de 1,2 cm^2 se aplicó en uno de los bordes de la lámina de polímero.

La superficie principal de la celda fotovoltaica [la recubierta con la película delgada que contenía el 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB)] seguidamente se iluminó con una fuente de luz de 1 Sol de potencia (1.000 W/m^2) y a continuación se midió la potencia eléctrica generada por el efecto de la iluminación.

15 A continuación, se realizaron mediciones de potencia (P) mediante la iluminación de una parte de lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia creciente (d) respecto del borde al que se había unido la celda fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable respecto de la celda fotovoltaica permiten cuantificar las contribuciones de los efectos de guíaonda, borde y autoabsorción.

20 La figura 1 muestra un gráfico de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) como función de la distancia (d) al borde al que se había unido la celda fotovoltaica, expresada en cm (mostrada en la abscisa).

Se observa cómo la potencia media generada era de 5,69 mW en ausencia de efectos de borde (figura 1).

La figura 2 muestra el valor obtenido de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) (el número del ejemplo se muestra en la abscisa).

Ejemplo 26

25 Se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 40,3 mg de 4,7-bis[5-fenil-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ia) $[5\text{-(Ph)}_2\text{DTB}]$ obtenido tal como se indica en el Ejemplo 1, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). A continuación, la solución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de polimetilmetacrilato (dimensiones: 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo "Doctor Blade" y se dejó que el solvente se evaporase a temperatura ambiente (25°C) en un flujo suave de aire, durante 24 horas. Esto rindió una lámina transparente de un color rojo proporcionado por la película, el grosor de la cual estaba comprendido entre 100 μm y 50 μm (Lámina 2).

30 A continuación, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de 1,2 cm^2 en uno de los bordes de la lámina de polímero.

35 La superficie principal de la celda fotovoltaica (la recubierta con la película delgada) seguidamente se iluminó utilizando una fuente de luz con una potencia de 1 Sol (1.000 W/m^2) y a continuación se midió la potencia eléctrica generada por el efecto de la iluminación.

40 A continuación, se realizaron mediciones de potencia (P) mediante la iluminación de una parte de la lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia (d) creciente del borde al que se había unido la celda fotovoltaica. Estas mediciones, realizadas a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar las contribuciones de los efectos de guíaonda, borde, difusión y autoabsorción.

La figura 1 muestra el gráfico de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) como función de la distancia (d) desde el borde al que se había unido la celda fotovoltaica, expresada en cm (mostrada en la abscisa).

Se observa cómo la potencia media generada era de 12,36 mW en ausencia de efectos de borde (figura 1).

45 La figura 2 muestra el valor obtenido de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) (el número de ejemplo se muestra en la abscisa).

Ejemplo 27

50 Se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 101,5 mg de 4,7-bis[5-(2,5-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol $\{5\text{-[2,5-(Me)}_2\text{Ph]}_2\text{DTB}\}$ de fórmula (IIb) obtenidos tal como se indica en el Ejemplo 2, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). A continuación, la solución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de polimetilmetacrilato (dimensiones: 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo

"Doctor Blade" y se dejó que el solvente se evaporase a temperatura ambiente (25°C) en un flujo suave de aire, durante 24 horas. Esto rindió una lámina transparente de un color naranja proporcionado por la película, el grosor de la cual estaba comprendido entre 100 µm y 50 µm (Lámina 3).

5 A continuación, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de 1,2 cm² en uno de los bordes de la lámina de polímero.

La superficie principal de la celda fotovoltaica (la recubierta con la película delgada) seguidamente se iluminó utilizando una fuente de luz con una potencia de 1 Sol (1.000 W/m²) y a continuación se midió la potencia eléctrica generada por el efecto de la iluminación.

10 A continuación, se realizaron mediciones de potencia (P) mediante la iluminación de una parte de la lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia (d) creciente del borde al que se había unido la celda fotovoltaica. Estas mediciones realizadas a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar las contribuciones de los efectos de guíaonda, borde, difusión y autoabsorción.

15 La figura 1 muestra el gráfico de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) como función de la distancia (d) desde el borde al que se ha unido la celda fotovoltaica, expresada en cm (mostrada en la abscisa).

Se observa cómo la potencia media generada era de 13,30 mW en ausencia de efectos de borde (figura 1).

La figura 2 muestra el valor obtenido de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) (el número de ejemplo se muestra en la abscisa).

Ejemplo 28

20 Se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 101,5 mg de 4,7-bis[5-(2,6-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol {5-[2,6-(Me)₂Ph]₂DTB} de fórmula (Ic) obtenidos tal como se indica en el Ejemplo 3, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). A continuación, la solución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de polimetilmetacrilato (dimensiones: 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo "Doctor Blade" y se dejó que el solvente se evaporase a temperatura ambiente (25°C) en un flujo suave de aire, durante 24 horas. Esto rindió una lámina transparente de un color naranja proporcionado por la película, el grosor de la cual estaba comprendido entre 100 µm y 50 µm (Lámina 4).

A continuación, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de 1,2 cm² en uno de los bordes de la lámina de polímero.

30 La superficie principal de la celda fotovoltaica (la recubierta con la película delgada) seguidamente se iluminó utilizando una fuente de luz con una potencia de 1 Sol (1.000 W/m²) y a continuación se midió la potencia eléctrica generada por el efecto de la iluminación.

35 A continuación, se realizaron mediciones de potencia (P) mediante la iluminación de una parte de la lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia (d) creciente del borde al que se había unido la celda fotovoltaica. Estas mediciones realizadas a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar las contribuciones de los efectos de guíaonda, borde, difusión y autoabsorción.

La figura 1 muestra el gráfico de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) como función de la distancia (d) desde el borde al que se ha unido la celda fotovoltaica, expresada en cm (mostrada en la abscisa).

Se observa cómo la potencia media generada era de 12,42 mW en ausencia de efectos de borde (figura 1).

40 La figura 2 muestra el valor obtenido de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) (el número de ejemplo se muestra en la abscisa).

Ejemplo 29

45 Se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 111,6 mg de 4,7-bis[5-(2,6-di-isopropilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Id) {5-[2,6-(i-Pr)₂Ph]₂DTB} obtenidos tal como se indica en el Ejemplo 4, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). A continuación, la solución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de polimetilmetacrilato (dimensiones: 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo "Doctor Blade" y se dejó que el solvente se evaporase a temperatura ambiente (25°C) en un flujo suave de aire, durante 24 horas. Esto rindió una lámina transparente de un color naranja proporcionado por la película, el grosor de la cual estaba comprendido entre 100 µm y 50 µm (Lámina 5).

50 A continuación, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de 1,2 cm² en uno de los bordes de la lámina de polímero.

La superficie principal de la celda fotovoltaica (la recubierta con la película delgada) seguidamente se iluminó utilizando una fuente de luz con una potencia de 1 Sol (1.000 W/m^2) y a continuación se midió la potencia eléctrica generada por el efecto de la iluminación.

5 A continuación, se realizaron mediciones de potencia (P) mediante la iluminación de una parte de la lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia (d) creciente del borde al que se había unido la celda fotovoltaica. Estas mediciones realizadas a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar las contribuciones de los efectos de guíaonda, borde, difusión y autoabsorción.

10 La figura 1 muestra el gráfico de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) como función de la distancia (d) desde el borde al que se ha unido la celda fotovoltaica, expresada en cm (mostrada en la abscisa).

Se observa cómo la potencia media generada era de 10,30 mW en ausencia de efectos de borde (figura 1).

La figura 2 muestra el valor obtenido de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) (el número de ejemplo se muestra en la abscisa).

Ejemplo 30

15 Se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 100,4 mg de 4,7-bis[5-(2,6-dimetoxifenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ie) $\{5-[2,5-(\text{MeO})_2\text{Ph}]_2\text{DTB}\}$ obtenidos tal como se indica en el Ejemplo 5, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). A continuación, la solución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de polimetilmetacrilato (dimensiones: 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo "Doctor Blade" y se dejó que el solvente se evaporase a temperatura ambiente (25°C) en un flujo suave de aire, durante 24 horas. Esto rindió una lámina transparente de un color naranja proporcionado por la película, el grosor de la cual estaba comprendido entre $100 \mu\text{m}$ y $50 \mu\text{m}$ (Lámina 6).

A continuación, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de $1,2 \text{ cm}^2$ en uno de los bordes de la lámina de polímero.

25 La superficie principal de la celda fotovoltaica (la recubierta con la película delgada) seguidamente se iluminó utilizando una fuente de luz con una potencia de 1 Sol (1.000 W/m^2) y a continuación se midió la potencia eléctrica generada por el efecto de la iluminación.

30 A continuación, se realizaron mediciones de potencia (P) mediante la iluminación de una parte de la lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia (d) creciente del borde al que se había unido la celda fotovoltaica. Estas mediciones realizadas a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar las contribuciones de los efectos de guíaonda, borde, difusión y autoabsorción.

La figura 1 muestra el gráfico de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) como función de la distancia (d) desde el borde al que se ha unido la celda fotovoltaica, expresada en cm (mostrada en la abscisa).

Se observa cómo la potencia media generada era de 10,94 mW en ausencia de efectos de borde (figura 1).

35 La figura 2 muestra el valor obtenido de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) (el número de ejemplo se muestra en la abscisa).

Ejemplo 31

40 Se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 118,4 mg de 4,7-bis[5-(2,6-dimetoxifenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (If) $\{5-[2,6-(\text{MeO})_2\text{Ph}]_2\text{DTB}\}$ obtenidos tal como se indica en el Ejemplo 6, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). A continuación, la solución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de polimetilmetacrilato (dimensiones: 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo "Doctor Blade" y se dejó que el solvente se evaporase a temperatura ambiente (25°C) en un flujo suave de aire, durante 24 horas. Esto rindió una lámina transparente de un color naranja proporcionado por la película, el grosor de la cual estaba comprendido entre $100 \mu\text{m}$ y $50 \mu\text{m}$ (Lámina 7).

45 A continuación, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de $1,2 \text{ cm}^2$ en uno de los bordes de la lámina de polímero.

La superficie principal de la celda fotovoltaica (la recubierta con la película delgada) seguidamente se iluminó utilizando una fuente de luz con una potencia de 1 Sol (1.000 W/m^2) y a continuación se midió la potencia eléctrica generada por el efecto de la iluminación.

50 A continuación, se realizaron mediciones de potencia (P) mediante la iluminación de una parte de la lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia (d) creciente del borde al que se había unido la celda fotovoltaica.

Estas mediciones realizadas a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar las contribuciones de los efectos de guíaonda, borde, difusión y autoabsorción.

5 La figura 1 muestra el gráfico de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) como función de la distancia (d) desde el borde al que se ha unido la celda fotovoltaica, expresada en cm (mostrada en la abscisa).

Se observa cómo la potencia media generada era de 11,76 mW en ausencia de efectos de borde (figura 1).

La figura 2 muestra el valor obtenido de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) (el número de ejemplo se muestra en la abscisa).

Ejemplo 32

10 Se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 102 mg de 4,7-bis[5-(2,6-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-oxadiazol de fórmula (Ig) $\{5-[2,6-(\text{Me})_2\text{Ph}]_2\text{DTBO}\}$ obtenidos tal como se indica en el Ejemplo 7, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). A continuación, la solución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de polimetilmetacrilato (dimensiones: 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo "Doctor Blade" y se dejó que el solvente se evaporase a temperatura ambiente (25°C) en un flujo suave de aire, durante 24 horas. Esto rindió una lámina transparente de un color naranja proporcionado por la película, el grosor de la cual estaba comprendido entre 100 μm y 50 μm (Lámina 8).

A continuación, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de 1,2 cm^2 en uno de los bordes de la lámina de polímero.

20 La superficie principal de la celda fotovoltaica (la recubierta con la película delgada) seguidamente se iluminó utilizando una fuente de luz con una potencia de 1 Sol (1.000 W/m^2) y a continuación se midió la potencia eléctrica generada por el efecto de la iluminación.

25 A continuación, se realizaron mediciones de potencia (P) mediante la iluminación de una parte de la lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia (d) creciente del borde al que se había unido la celda fotovoltaica. Estas mediciones realizadas a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar las contribuciones de los efectos de guíaonda, borde, difusión y autoabsorción.

La figura 1 muestra el gráfico de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) como función de la distancia (d) desde el borde al que se ha unido la celda fotovoltaica, expresada en cm (mostrada en la abscisa).

Se observa cómo la potencia media generada era de 10,83 mW en ausencia de efectos de borde (figura 1).

30 La figura 2 muestra el valor obtenido de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) (el número de ejemplo se muestra en la abscisa).

Ejemplo 23

35 Se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 103 mg de 4,7-bis[5-(2,4-dimetoxifenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ih) $\{5-[2,4-(\text{MeO})_2\text{Ph}]_2\text{DTB}\}$ obtenidos tal como se indica en el Ejemplo 8, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). A continuación, la solución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de polimetilmetacrilato (dimensiones: 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo "Doctor Blade" y se dejó que el solvente se evaporase a temperatura ambiente (25°C) en un flujo suave de aire, durante 24 horas. Esto rindió una lámina transparente de un color naranja proporcionado por la película, el grosor de la cual estaba comprendido entre 100 μm y 50 μm (Lámina 9).

40 A continuación, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de 1,2 cm^2 en uno de los bordes de la lámina de polímero.

La superficie principal de la celda fotovoltaica (la recubierta con la película delgada) seguidamente se iluminó utilizando una fuente de luz con una potencia de 1 Sol (1.000 W/m^2) y a continuación se midió la potencia eléctrica generada por el efecto de la iluminación.

45 A continuación, se realizaron mediciones de potencia (P) mediante la iluminación de una parte de la lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia (d) creciente del borde al que se había unido la celda fotovoltaica. Estas mediciones realizadas a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar las contribuciones de los efectos de guíaonda, borde, difusión y autoabsorción.

50 La figura 1 muestra el gráfico de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) como función de la distancia (d) desde el borde al que se ha unido la celda fotovoltaica, expresada en cm (mostrada en la abscisa).

Se observa cómo la potencia media generada era de 8,32 mW en ausencia de efectos de borde (figura 1).

La figura 2 muestra el valor obtenido de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) (el número de ejemplo se muestra en la abscisa).

Ejemplo 34

- 5 Se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 129 mg de 4,7-bis[4,5-bis(2,6-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (I) $\{4,5-[2,4\text{-Me}_2\text{Ph}]_4\text{DTB}\}$ obtenidos tal como se indica en el Ejemplo 11, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). A continuación, la solución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de polimetilmetacrilato (dimensiones: 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo "Doctor Blade" y se dejó que el solvente se evaporase a temperatura ambiente (25°C) en un flujo suave de aire, durante 24 horas. Esto rindió una lámina transparente de un color naranja proporcionado por la película, el grosor de la cual estaba comprendido entre 100 μm y 50 μm (Lámina 10).

A continuación, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de 1,2 cm^2 en uno de los bordes de la lámina de polímero.

- 15 La superficie principal de la celda fotovoltaica (la recubierta con la película delgada) seguidamente se iluminó utilizando una fuente de luz con una potencia de 1 Sol (1.000 W/m^2) y a continuación se midió la potencia eléctrica generada por el efecto de la iluminación.

- 20 A continuación, se realizaron mediciones de potencia (P) mediante la iluminación de una parte de la lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia (d) creciente del borde al que se había unido la celda fotovoltaica. Estas mediciones realizadas a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar las contribuciones de los efectos de guíaonda, borde, difusión y autoabsorción.

La figura 1 muestra el gráfico de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) como función de la distancia (d) desde el borde al que se ha unido la celda fotovoltaica, expresada en cm (mostrada en la abscisa).

Se observa cómo la potencia media generada era de 12,89 mW en ausencia de efectos de borde (figura 1).

- 25 La figura 2 muestra el valor obtenido de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) (el número de ejemplo se muestra en la abscisa).

Ejemplo 35

- 30 Se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 81,6 mg de 4,7-bis[2-(3-fenoxi)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (II) $\{3\text{-(PhO)}_2\text{DTB}\}$ obtenidos tal como se indica en el Ejemplo 14, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). A continuación, la solución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de polimetilmetacrilato (dimensiones: 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo "Doctor Blade" y se dejó que el solvente se evaporase a temperatura ambiente (25°C) en un flujo suave de aire, durante 24 horas. Esto rindió una lámina transparente de un color naranja proporcionado por la película, el grosor de la cual estaba comprendido entre 100 μm y 50 μm (Lámina 11).

- 35 A continuación, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de 1,2 cm^2 en uno de los bordes de la lámina de polímero.

La superficie principal de la celda fotovoltaica (la recubierta con la película delgada) seguidamente se iluminó utilizando una fuente de luz con una potencia de 1 Sol (1.000 W/m^2) y a continuación se midió la potencia eléctrica generada por el efecto de la iluminación.

- 40 A continuación, se realizaron mediciones de potencia (P) mediante la iluminación de una parte de la lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia (d) creciente del borde al que se había unido la celda fotovoltaica. Estas mediciones realizadas a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar las contribuciones de los efectos de guíaonda, borde, difusión y autoabsorción.

- 45 La figura 1 muestra el gráfico de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) como función de la distancia (d) desde el borde al que se ha unido la celda fotovoltaica, expresada en cm (mostrada en la abscisa).

Se observa cómo la potencia media generada era de 7,92 mW en ausencia de efectos de borde (figura 1).

La figura 2 muestra el valor obtenido de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) (el número de ejemplo se muestra en la abscisa).

- 50 Ejemplo 36

Se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 110,9 mg de 4,7-bis[2-(3-(2-fenoxi)fenil)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Im) {3-(2-(PhO)-Ph)₂DTB} obtenidos tal como se indica en el Ejemplo 21, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). A continuación, la solución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de polimetilmetacrilato (dimensiones: 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo "Doctor Blade" y se dejó que el solvente se evaporase a temperatura ambiente (25°C) en un flujo suave de aire, durante 24 horas. Esto rindió una lámina transparente de un color naranja proporcionado por la película, el grosor de la cual estaba comprendido entre 100 µm y 50 µm (Lámina 12).

A continuación, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de 1,2 cm² en uno de los bordes de la lámina de polímero.

- 10 La superficie principal de la celda fotovoltaica (la recubierta con la película delgada) seguidamente se iluminó utilizando una fuente de luz con una potencia de 1 Sol (1.000 W/m²) y a continuación se midió la potencia eléctrica generada por el efecto de la iluminación.

A continuación, se realizaron mediciones de potencia (P) mediante la iluminación de una parte de la lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia (d) creciente del borde al que se había unido la celda fotovoltaica. Estas mediciones realizadas a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar las contribuciones de los efectos de guíaonda, borde, difusión y autoabsorción.

- 15 La figura 1 muestra el gráfico de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) como función de la distancia (d) desde el borde al que se ha unido la celda fotovoltaica, expresada en cm (mostrada en la abscisa).

- 20 Se observa cómo la potencia media generada era de 5,57 mW en ausencia de efectos de borde (figura 1).

La figura 2 muestra el valor obtenido de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) (el número de ejemplo se muestra en la abscisa).

Ejemplo 37

- 25 Se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 120,0 mg de 4,7-bis[2-(3-fenil)-5-(2,6-dimetilfenil)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (In) {(3-Ph)-5-(2,6-Me₂Ph)₂DTB} obtenidos tal como se indica en el Ejemplo 18, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). A continuación, la solución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de polimetilmetacrilato (dimensiones: 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo "Doctor Blade" y se dejó que el solvente se evaporase a temperatura ambiente (25°C) en un flujo suave de aire, durante 24 horas. Esto rindió una lámina transparente de un color naranja proporcionado por la película, el grosor de la cual estaba comprendido entre 100 µm y 50 µm (Lámina 13).

A continuación, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de 1,2 cm² en uno de los bordes de la lámina de polímero.

- 35 La superficie principal de la celda fotovoltaica (la recubierta con la película delgada) seguidamente se iluminó utilizando una fuente de luz con una potencia de 1 Sol (1.000 W/m²) y a continuación se midió la potencia eléctrica generada por el efecto de la iluminación.

A continuación, se realizaron mediciones de potencia (P) mediante la iluminación de una parte de la lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia (d) creciente del borde al que se había unido la celda fotovoltaica. Estas mediciones realizadas a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar las contribuciones de los efectos de guíaonda, borde, difusión y autoabsorción.

- 40 La figura 1 muestra el gráfico de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) como función de la distancia (d) desde el borde al que se ha unido la celda fotovoltaica, expresada en cm (mostrada en la abscisa).

Se observa cómo la potencia media generada era de 8,99 mW en ausencia de efectos de borde (figura 1).

- 45 La figura 2 muestra el valor obtenido de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) (el número de ejemplo se muestra en la abscisa).

Ejemplo 38

- 50 Se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato (PMMA) Altuglas VSUVT 100 y 97,8 mg de 4,7-bis[2-(3-metil)-5-(2,6-dimetilfenil)-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Io) {(3-Me)₂-5-(2,6-Me₂Ph)₂DTB} obtenidos tal como se indica en el Ejemplo 24, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). A continuación, la solución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de polimetilmetacrilato (dimensiones: 300 mm x 90 mm x 6 mm) utilizando un aplicador de película de tipo "Doctor Blade" y se dejó que el solvente se evaporase a temperatura ambiente (25°C) en un flujo suave de aire, durante 24 horas. Esto rindió una lámina transparente de un color naranja proporcionado por la película, el grosor de la cual estaba comprendido entre 100 µm y 50 µm (Lámina 14).

A continuación, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de 1,2 cm² en uno de los bordes de la lámina de polímero.

5 La superficie principal de la celda fotovoltaica (la recubierta con la película delgada) seguidamente se iluminó utilizando una fuente de luz con una potencia de 1 Sol (1.000 W/m²) y a continuación se midió la potencia eléctrica generada por el efecto de la iluminación.

A continuación, se realizaron mediciones de potencia (P) mediante la iluminación de una parte de la lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia (d) creciente del borde al que se había unido la celda fotovoltaica. Estas mediciones realizadas a una distancia variable de la celda fotovoltaica, permiten cuantificar las contribuciones de los efectos de guíaonda, borde, difusión y autoabsorción.

10 La figura 1 muestra el gráfico de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) como función de la distancia (d) desde el borde al que se ha unido la celda fotovoltaica, expresada en cm (mostrada en la abscisa).

Se observa cómo la potencia media generada era de 4,64 mW en ausencia de efectos de borde (figura 1).

15 La figura 2 muestra el valor obtenido de potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en la ordenada) (el número de ejemplo se muestra en la abscisa).

Ejemplo 39 (comparativo) 40-42 (invención)

20 Se calentaron 400 ml de metacrilato de metilo (MMA) (Aldrich, al 99%), previamente destilados, a 80°C, en 2 horas, bajo agitación magnética, en un matraz de 1 litro. A continuación, se añadieron 40 mg de azo-bis-iso-butironitrilo (AIBN) (Aldrich, al 98%) disueltos en 40 ml de metacrilato de metilo (MMA) (Aldrich, al 99%), previamente destilados: la mezcla obtenida se calentó, bajo agitación magnética, a 94°C, en 1 hora, se dejó a dicha temperatura durante 2 minutos y seguidamente se enfrió en un baño de hielo, obteniendo un jarabe de polimetil-metacrilato (PMMA) prepolimerizado.

25 Se cargaron 400 ml de jarabe prepolimerizado, obtenido tal como se ha indicado anteriormente, en un matraz de 1 litro y se añadieron 25 mg de peróxido de lauroilo (Across 99%) disueltos en metacrilato de metilo (MMA) (Aldrich, al 99%), previamente destilados, y una cantidad de 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) [en el Ejemplo 39 (comparativo)] o de compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general 8I), obtenido tal como se describe en los ejemplos informados anteriormente [en el Ejemplo 40 (invención): compuesto (Ic) del Ejemplo 3; en el Ejemplo 41 (invención: compuesto (Id) del Ejemplo 4, y en el Ejemplo 42 (invención): compuesto (Ii) del Ejemplo 11], de manera que el porcentaje molar de dicho 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) o de dicho compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I), con respecto a metacrilato de metilo (MMA) es igual a 0,3. La mezcla obtenida se desgasificó, bajo agitación magnética, bajo un vacío de 10 mm de mercurio (Hg), durante 45 minutos, a temperatura ambiente (25°C), obteniendo una solución que se vertió en el molde indicado posteriormente.

30 Dicho molde se formó con dos láminas de vidrio de dimensiones 40 x 40 cm y grosor de 6 mm a 10 mm, separadas por juntas de cloruro de polivinilo (PVC) (10 cm de diámetro). Dichas láminas de vidrio se montaron entre presas y se prensaron juntas hasta que el espacio entre las dos láminas fuese de aproximadamente 6 mm. Tras cerrar la abertura por la cual se vertió la solución anteriormente mencionado, utilizando la junta, el molde se sumergió en un baño de agua, a 55°C, durante 48 horas, y después se introdujo en una estufa y se calentó a 95°C durante 24 horas. A continuación, se enfrió el molde hasta la temperatura ambiente (25°C), se retiraron las presas y la junta, se separaron las láminas de vidrio del molde, y se recogió la lámina de metacrilato de polimetilo (PMMA). A continuación, la lámina de metacrilato de polimetilo (PMMA) se cortó en láminas de dimensiones 30 x 7,5 cm con el fin de llevar a cabo los ensayos de envejecimiento informados posteriormente.

35 Las diferentes láminas obtenidas tal como se ha descrito anteriormente se sometieron a envejecimiento acelerado en un ATLAS Xenotest Beta+ dotado de una lámpara de xenón enfriada en aire y con un filtro Xenochrome 300, operando de acuerdo con el estándar DIN EN ISO 4892-2-A1 2003-11.

45 Periódicamente se retiraron las láminas y se sometieron a espectroscopía de UV-visible.

Se registraron los espectros de absorción de ultravioleta y visible (190 nm a 850 nm) con un espectrofotómetro UV-Vis-NIR de doble haz y doble monocromador, con una banda de paso de 2,0 nm y paso de 1 nm.

50 Por tanto, mediante dicha espectroscopía de UV-visible, se determinó la cantidad de compuesto fluorescente presente sobre las láminas mediante la medición de la absorbancia característica de cada compuesto fluorescente, sometida a calibración a través de láminas de referencia que contienen cantidades conocidas de compuesto fluorescente dispersado en la matriz polimérica misma.

En las láminas sometidas a envejecimiento acelerado, la espectrofotometría de absorción de UV-vis permitió monitorizar la reducción de la absorbancia en la región visible mediante la medición del porcentaje de absorbancia relativa (% de A) definida como (At)/(A0), es decir, la proporción entre la absorbancia en el tiempo t (At) y la

absorbancia en el tiempo 0 (A0): en particular, los valores de absorbancia (At) y (A0) son la media de los valores de absorbancia medidos en cada lámina en diversos puntos, en el tiempo t y en el tiempo cero, respectivamente.

La Tabla 2 informa de los valores de porcentaje de absorbancia relativa (% de A) [(At)/(A0)] de acuerdo con el tiempo de envejecimiento [t (h)].

5

Tabla 2

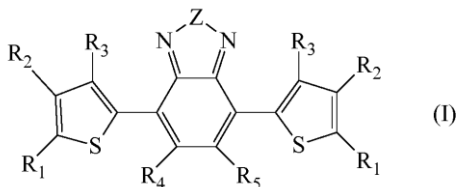
t (h)	(% de A) [(At)/(A0)]			
	Ejemplo 39 (DTB)	Ejemplo 40 [compuesto (Ic)]	Ejemplo 41 [compuesto (Id)]	Ejemplo 42 [compuesto (Ii)]
0	100	100	100	100
300	84	96	93	90
500	66	88	89	85
900	-	-	-	76
1.000	51	77	80	-
1.500	32	-	-	63
1.800	17	-	-	-
2.000	-	61	65	-

A partir de los datos informados en la Tabla 2 puede inferirse que los compuestos fluorescentes según la presente invención (Ejemplos 40 a 42) presentan un porcentaje de absorbancia relativa más elevado (% de A) incluso tras varias horas de envejecimiento, que el 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB), conocido de la técnica [Ejemplo 39 (comparativo)].

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Concentrador solar luminiscente (CSL) que comprende al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I):



en la que:

10 - Z representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, o un grupo NR_6 en el que R_6 se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente C_1-C_8 , o de grupos arilo opcionalmente sustituidos;

15 - R_1 , R_2 y R_3 , que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente C_1-C_8 , que opcionalmente contienen heteroátomos, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos alcoxilo C_1-C_{20} lineales o ramificados opcionalmente sustituidos, preferiblemente C_1-C_8 , grupos fenoxilo opcionalmente sustituidos, o grupos $COOR_7$ o $-OCOR_7$ en los que R_7 se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente C_1-C_8 , o es un grupo ciano, con la condición de que, en el caso de que los sustituyentes R_1 representen un átomo de hidrógeno, al menos uno de los sustituyentes R_2 y R_3 representa un grupo arilo opcionalmente sustituido o un grupo fenoxilo opcionalmente sustituido;

20 - o R_1 y R_2 , opcionalmente pueden unirse entre sí para formar, junto con los átomos de carbono a los que se encuentran unidos, un anillo cíclico saturado, insaturado o aromático o un sistema policíclico que contiene 3 a 14 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 6 átomos de carbono, que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos, tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo y selenio;

25 - o R_2 y R_3 pueden unirse opcionalmente entre sí para formar, junto con los átomos de carbono a los que se encuentran unidos, un anillo cíclico saturado, insaturado o aromático o un sistema policíclico que contiene 3 a 14 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 6 átomos de carbono, que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos, tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo y selenio;

30 - R_4 y R_5 , que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente C_1-C_8 , que opcionalmente contienen heteroátomos, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos alcoxilo C_1-C_{20} lineales o ramificados opcionalmente sustituidos, preferiblemente C_1-C_8 , grupos $-COOR_7$ o grupos $-OCOR_7$ en los que R_7 se selecciona de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente C_1-C_8 , o es un grupo ciano;

35 - o R_4 y R_5 pueden unirse opcionalmente entre sí para formar, junto con los átomos de carbono a los que se encuentran unidos, un anillo cíclico saturado, insaturado o aromático o un sistema policíclico que contiene 3 a 14 átomos de carbono, preferiblemente 4 a 6 átomos de carbono, que opcionalmente contiene uno o más heteroátomos, tales como azufre, nitrógeno, silicio, fósforo y selenio.

- 40 2. Concentrador solar luminiscente (CSL) según la reivindicación 1, en donde en dicha fórmula general (I):

- Z representa un átomo de azufre o un átomo de oxígeno;

- R_1 , que son iguales, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos arilo opcionalmente sustituidos, preferiblemente fenilos, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2,6-di-iso-propilfenilo, 2,5-dimetoxifenilo, 2,6-dimetoxifenilo, 2,4-dimetoxifenilo;

45 - R_2 y R_3 , que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo C_1-C_{20} lineales o ramificados, preferiblemente C_1-C_8 , preferiblemente son metilo, o se

seleccionan de grupos arilo opcionalmente sustituidos, preferiblemente son fenilo, 2,6-dimetilfenilo, 2-fenoxifenilo o se seleccionan de grupos fenoxilo opcionalmente sustituidos, preferiblemente son fenoxilo;

- R₄ y R₅, que son iguales, representan un átomo de hidrógeno.

- 5 3. Uso de al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) según la reivindicación 1 o 2, en la construcción de concentradores solares luminiscentes (CSL).
4. Dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) que comprende al menos una celda fotovoltaica (o celda solar) y al menos un concentrador solar luminiscente (CSL) que incluye al menos un compuesto benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) según la reivindicación 1 o 2.

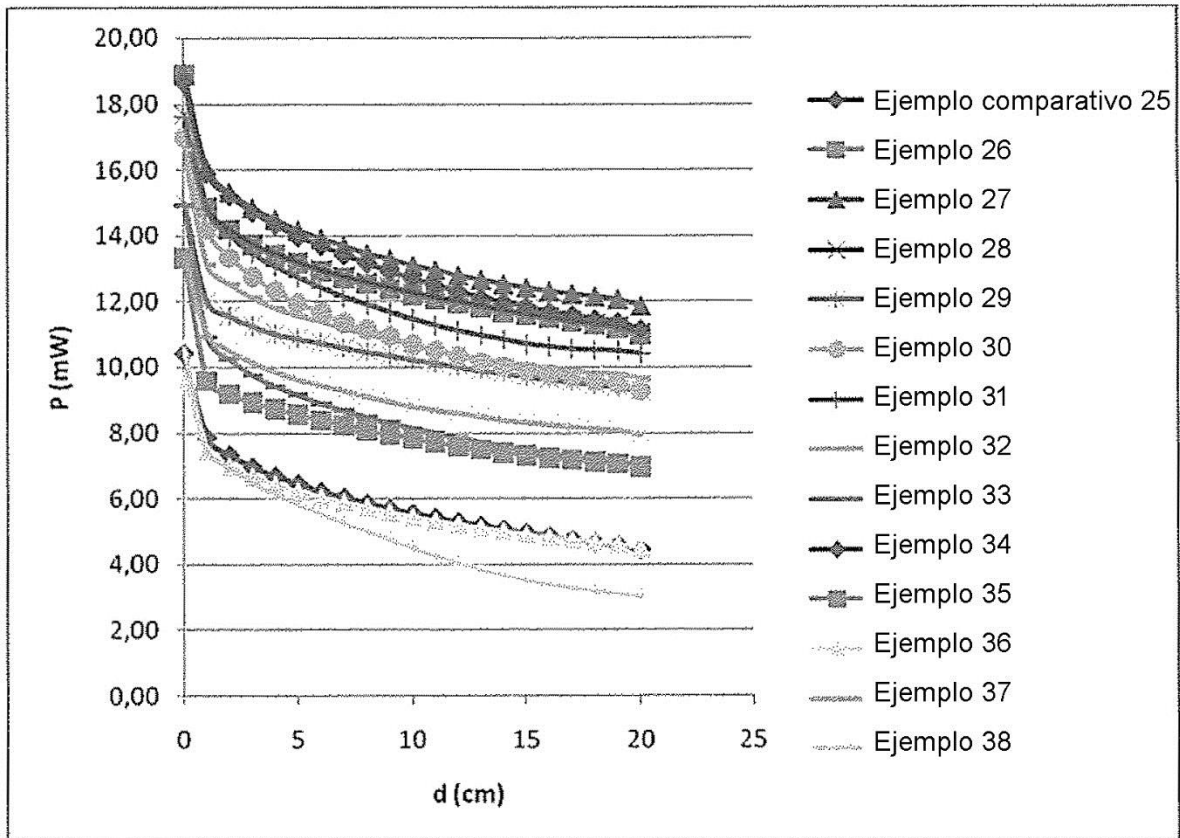


Figura 1

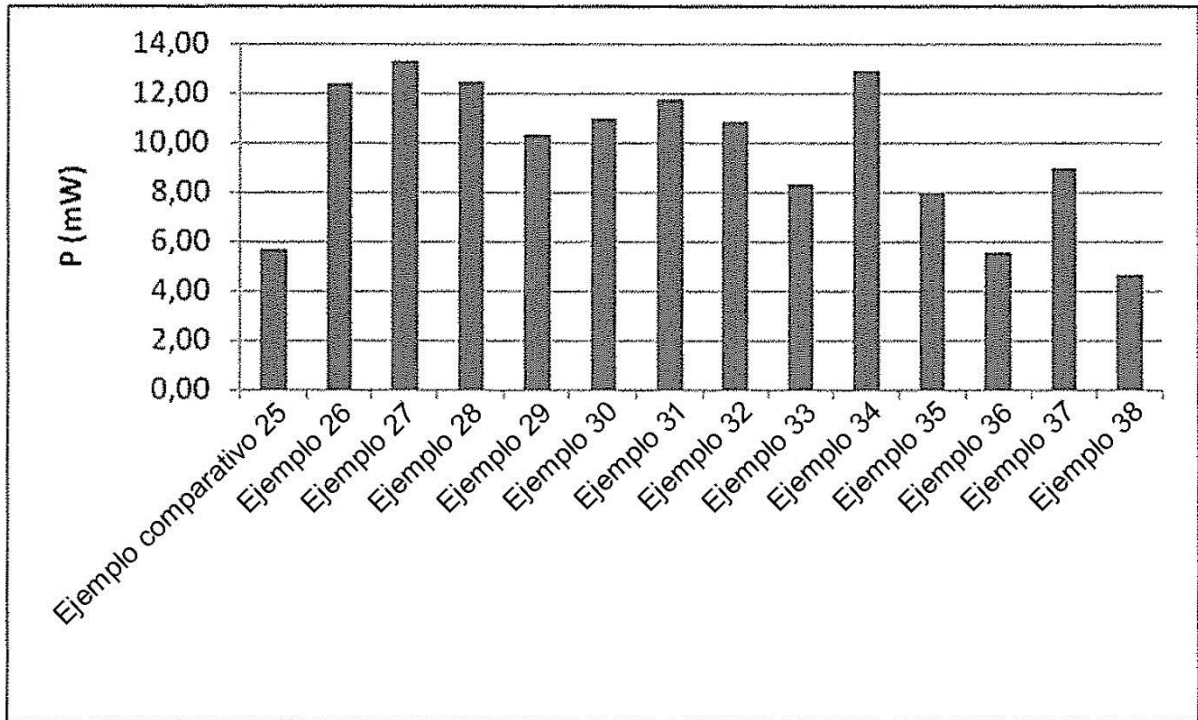


Figura 2