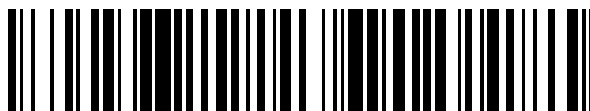


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 751**

51 Int. Cl.:

C07D 417/14 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

H01L 31/055 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.09.2015 PCT/EP2015/071987**

87 Fecha y número de publicación internacional: **31.03.2016 WO16046319**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.09.2015 E 15767176 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3197890**

54 Título: **Compuestos de diariloxibenzoheterodiazol disustituido**

30 Prioridad:

25.09.2014 IT MI20141663
27.05.2015 IT UB20151289

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
12.07.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 719 751 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

Compuestos de diariloxibenzoheterodiazol disustituido

La presente invención se refiere a un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido. Más en particular, la presente invención se refiere a un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido con grupos tiofenilo.

- 5 La presente invención se refiere también a procedimientos para preparar dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido con grupos tiofenilo.

Dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido con grupos tiofenilo se puede usar ventajosamente como un convertidor de espectro en concentradores solares luminiscentes (LSC) que a su vez son capaces de mejorar el rendimiento de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) seleccionados, por ejemplo, de células fotovoltaicas (o células solares), módulos fotovoltaicos (o módulos solares) en un sustrato rígido o un sustrato flexible.

10 La presente invención también se refiere a un concentrador solar luminiscente (LSC) que incluye al menos un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido con grupos tiofenilo como un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) que comprende dicho concentrador solar luminiscente (LSC).

15 En el estado de la técnica, una de las principales limitaciones en el uso de la energía de las radiaciones solares es la capacidad de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) para absorber de forma óptima solo radiaciones que tienen longitudes de onda que están dentro de un intervalo espectral estrecho.

En comparación con el intervalo espectral de la radiación solar que se extiende desde longitudes de onda de aproximadamente 300 nm a aproximadamente 2500 nm, las células fotovoltaicas (o células solares) basadas en silicio cristalino, por ejemplo, tienen una zona de absorción óptima (espectro efectivo) en el intervalo de 900 nm - 1100 nm, mientras que las células fotovoltaicas poliméricas (o células solares) es probable que resulten dañadas si se exponen a radiaciones que tienen una longitud de onda menor de aproximadamente 500 nm, debido al fenómeno de fotodegradación causado, que se hace significativo por debajo de este límite. Típicamente, la eficacia de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) según el estado de la técnica es máxima en la región espectral en el intervalo de 570 nm a 680 nm (amarillo-naranja).

25 Las desventajas mencionadas antes dan lugar a eficacia cuántica externa (EQE) limitada en dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares), definido como la relación entre el número de pares electrón-hueco generados en el material semiconductor de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) y el número de fotones que inciden en dichos dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares).

Se han desarrollado una serie de dispositivos puestos entre la fuente de radiación de luz (el sol) y los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares), para mejorar la eficacia cuántica externa (EQE) de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares); estos absorben selectivamente la radiación incidente que tiene longitudes de onda fuera del espectro eficaz de dichos dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares), emitiendo la energía absorbida en forma de fotones que tienen una longitud de onda que está dentro del espectro efectivo. Dichos dispositivos se conocen como concentradores solares luminiscentes (LSC). Cuando la energía de los fotones reemitidos desde los concentradores solares luminiscentes (LSC) es mayor que la de los fotones incidentes, el proceso de fotoluminiscencia, que comprende la absorción de la radiación solar y la posterior reemisión de fotones que tienen una longitud de onda más corta, también se conoce como el proceso de "conversión ascendente". A la inversa, cuando la energía de los fotones emitidos por los concentradores solares luminiscentes (LSC) es menor que la de los fotones incidentes, el proceso fotoluminiscente se define como un proceso de "conversión descendente" (o "desplazamiento descendente").

En general, dichos concentradores solares luminiscentes (LSC) comprenden láminas grandes de un material que es transparente a la radiación solar (por ejemplo, vidrios poliméricos o inorgánicos) dentro de las cuales compuestos fluorescentes que actúan como convertidores de espectro están dispersados o químicamente unidos a dicho material. Como resultado del efecto del fenómeno óptico de la reflexión total, la radiación emitida por los compuestos fluorescentes es "guiada" hacia los bordes finos de la lámina donde se concentra en células fotovoltaicas (o células solares) situadas allí. De esta forma, se pueden usar áreas superficiales extensas de material de bajo coste (las láminas fotoluminiscentes) para concentrar la luz en áreas superficiales pequeñas de materiales de alto coste [células fotovoltaicas (o células solares)].

Los compuestos fluorescentes se pueden depositar sobre el sustrato de vidrio en forma de película fina o, como en el caso de materiales poliméricos, se pueden dispersar dentro de la matriz polimérica. Alternativamente, la matriz polimérica se puede funcionalizar directamente con grupos cromóforos fluorescentes.

De forma ideal, para usar en convertidores de espectro, los compuestos fluorescentes deben tener las siguientes propiedades:

- un alto rendimiento cuántico de la luminiscencia (Φ) [Φ se define de acuerdo con la ecuación (1) mostrada más adelante, como la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones adsorbidos por una molécula

luminiscente por unidad de tiempo, y tiene un valor máximo de 1:

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

- una banda de absorción ancha en la región espectral dentro de la que el dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) no es muy eficiente;

5 - un alto coeficiente de absorción;

- una banda de emisión estrecha en la región espectral en la que el dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) es principalmente eficiente;

- bandas de absorción y emisión bien separadas para prevenir o minimizar fenómenos de autoabsorción.

10 Se sabe que algunos compuestos de benzotiadiazol, en particular el 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB), son compuestos fluorescentes que se pueden usar en la construcción de concentradores solares luminiscentes (LSC). Se han descrito compuestos de este tipo en la solicitud de patente internacional WO 2011/048458 en el nombre del solicitante.

15 El 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) se caracteriza por la emisión centrada en aproximadamente 579 nm, un valor que corresponde a una energía muy por encima del umbral de funcionamiento mínimo de las células fotovoltaicas (o células solares), un umbral que, por ejemplo, corresponde a una longitud de onda de aproximadamente 1100 nm en el caso de las células fotovoltaicas (o células solares) más ampliamente usadas basadas en silicio. Además, su absorción de radiación de luz es intensa y extensa a lo largo de un intervalo relativamente ancho de longitudes de onda, en el intervalo como indicación de 550 nm (la longitud de onda de la radiación verde) a la ultravioleta. Finalmente, el 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) tiene un desplazamiento de Stokes en disolución de diclorometano de 134 nm, que es mucho mayor que la de la mayoría de los productos comerciales propuestos hasta ahora para usar en concentradores solares luminiscentes (LSC).

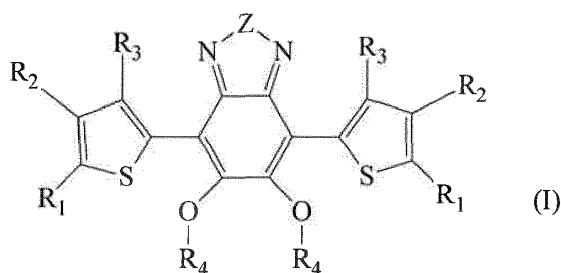
20 Por estas razones, el uso del 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) ha permitido construir concentradores solares luminiscentes (LSC) de excelente calidad.

25 Aunque absorbe una parte significativa del espectro solar, no obstante, el 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) tiene una absorción modesta en regiones de mayor longitud de onda, que corresponden a radiaciones del amarillo y rojo, que por lo tanto no se pueden convertir en otras que puedan ser usadas de forma más eficiente por una célula fotovoltaica (o célula solar).

30 Por lo tanto, los autores de la invención han planteado el problema de encontrar compuestos fluorescentes que sean capaces de proporcionar rendimientos que sean comparables o incluso mejores que los de los compuestos de benzotiadiazol conocidos, en particular en términos de potencia generada por los dispositivos fotovoltaicos en los que se usan.

35 Los autores de la invención ahora han encontrado que los compuestos de diariloxibenzoheterodiazol disustituido que tienen una fórmula general específica (es decir, de fórmula general (I) indicada más adelante) se pueden usar ventajosamente en la construcción de concentradores solares luminiscentes (LSC). Dichos concentradores solares luminiscentes (LSC) se pueden usar a su vez ventajosamente, por ejemplo, junto con células fotovoltaicas (o células solares), en la construcción de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares). Dichos compuestos de diariloxibenzoheterodiazol disustituido pueden proporcionar rendimientos que son comparables o incluso mejores que los de los compuestos de benzotiadiazol conocidos, en particular en términos de la potencia generada por los dispositivos fotovoltaicos en los que se usan. Además, los autores de la invención han encontrado que dichos compuestos de diariloxibenzoheterodiazol disustituido tienen una fotoestabilidad excelente y, por lo tanto, mayor durabilidad a lo largo del tiempo.

40 Por lo tanto, un objeto de la presente invención se refiere a un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I):



45 en la que:

- Z representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, un átomo de selenio; o un grupo NR₅ en el que R₅ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₈, lineales o ramificados, o de grupos arilo opcionalmente sustituidos;

5 - R₁, R₂ y R₃, que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₈, lineales o ramificados, que contienen opcionalmente heteroátomos, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos alcoxilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₈, lineales o ramificados, opcionalmente sustituidos, grupos fenoxilo opcionalmente sustituidos, o grupos -OCOR₆ en los que R₆ se selecciona de grupos alquilo C₁-C₂₀, preferiblemente C₁-C₈, lineales o ramificados, o es un grupo ciano;

10 - o R₁ y R₂ opcionalmente pueden estar unidos entre sí para así formar, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, un anillo cíclico saturado, insaturado o aromático o un sistema policíclico que contiene de 3 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;

15 - o R₂ y R₃ opcionalmente pueden estar unidos entre sí para así formar, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, un anillo cíclico saturado, insaturado o aromático o un sistema policíclico que contiene de 3 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;

- R₄, que son iguales o diferentes, se seleccionan de grupos arilo opcionalmente sustituidos.

20 Para los fines de la presente descripción y de las siguientes reivindicaciones, las definiciones de intervalos numéricos siempre comprenden los números finales, salvo que se especifique otra cosa.

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

25 La expresión "grupos alquilo C₁-C₂₀" significa grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados. Los ejemplos específicos de grupos alquilo C₁-C₂₀ son: metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *t*-butilo, pentilo, 2-etil-hexilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo. La expresión "grupos alquilo C₁-C₂₀ que contienen opcionalmente heteroátomos" significa grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados, saturados o insaturados, en los que al menos uno de los átomos de hidrógeno se sustituye por un heteroátomo seleccionado de: halógenos tales como, por ejemplo, flúor, cloro, preferiblemente flúor; nitrógeno; azufre; oxígeno. Los ejemplos específicos de grupos alquilo C₁-C₂₀ que contienen opcionalmente heteroátomos son: fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, perfluoropentilo, perfluorociclo, perfluorodecilo, oximetilo, tiometilo, tioetilo, dimetilamino, propilamino, diocetilamino. La expresión "grupos cicloalquilo" significa grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Dichos grupos cicloalquilo pueden estar sustituidos con uno o más grupos, que son iguales o diferentes, 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. Los ejemplos específicos de grupos cicloalquilo son: ciclopropilo, 1,4-dioxina, 2,2-difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, metoxiciclohexilo, fluorociclohexilo, fenilciclohexilo.

40 La expresión "grupos arilo" significa grupos carbocíclicos aromáticos. Dichos grupos arilo pueden estar sustituidos con uno o más grupos, que son iguales o diferentes, 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. Los ejemplos específicos de grupos arilo son: metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, di-*iso*-propilfenilo, *t*-butilfenilo, metoxifenilo, hidroxifenilo, feniloxifenilo, fluorofenilo, pentafluorofenilo, clorofenilo, nitrofenilo, dimetilaminofenilo, naftilo, fenilnaftilo, fenantreno, antraceno.

45 La expresión "grupos alcoxilo C₁-C₂₀" significa grupos alcoxilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados. Dichos grupos alcoxilo pueden estar sustituidos con uno o más grupos, que son iguales o diferentes, 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. Los ejemplos específicos de grupos alcoxilo C₁-C₂₀ son: metoxilo, etoxilo, fluoroetoxilo, *n*-propoxilo, *iso*-propoxilo, *n*-butoxilo, *n*-fluoro-butoxilo, *iso*-butoxilo, *t*-butoxilo, pentoxilo, hexiloxilo, heptiloxilo, octiloxilo, noniloxilo, deciloxilo, dodeciloxilo. La expresión "grupos fenoxilo opcionalmente sustituidos" significa grupos fenoxilo C₆H₅O que pueden estar sustituidos con uno o más grupos, que son iguales o diferentes, seleccionados de: átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, cloro, preferiblemente flúor; grupos alquilo C₁-C₂₀; grupos alcoxilo C₁-C₂₀; grupos arilo; grupos ciano; grupos amina; grupos nitro. Los ejemplos específicos de grupos fenoxilo C₆H₅O son: fenoxilo, 4-nitro-fenoxilo, 2,4-di-nitrofenoxilo, 2-cloro-4-nitrofenoxilo, 2-fluoro-4-nitrofenoxilo, 3-fluoro-4-nitrofenoxilo, 5-fluoro-2-nitrofenoxilo, 2-aminofenoxilo.

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

- Z representa un átomo de azufre;

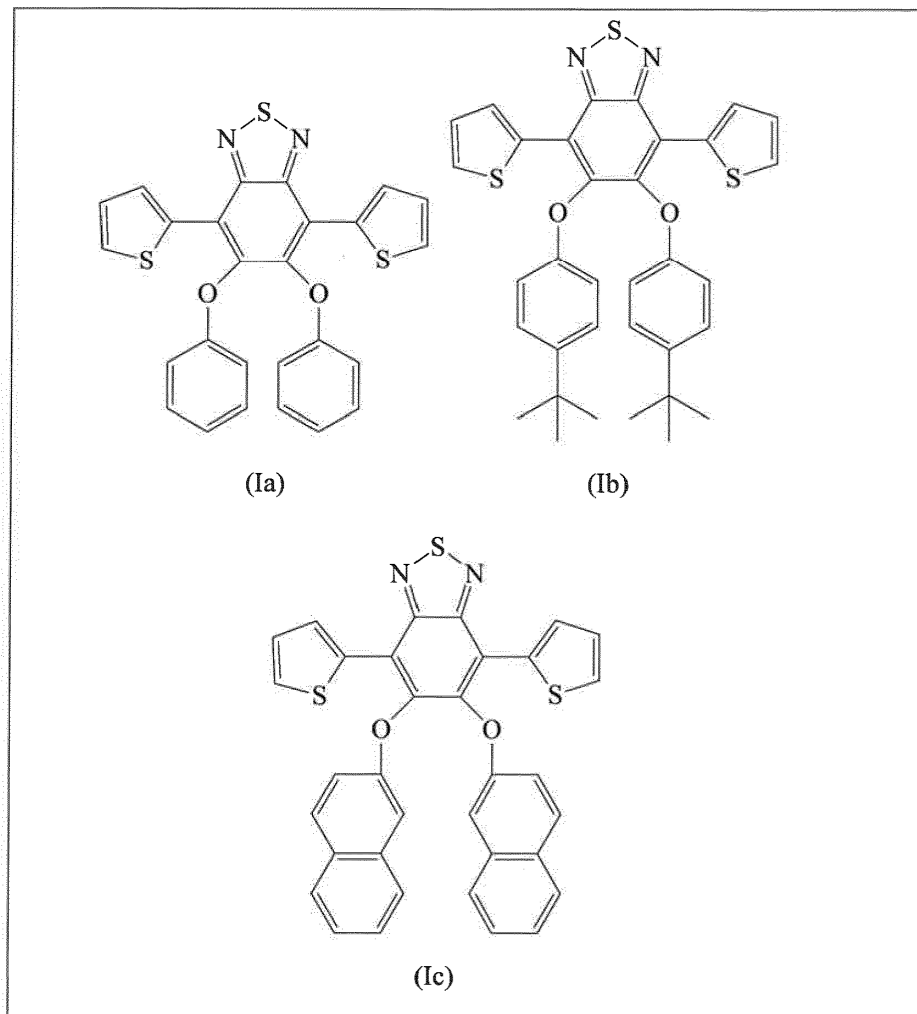
- R₁, que son iguales, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos arilo opcionalmente sustituidos, preferiblemente son 2,6-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-di-*iso*-propilfenilo, naftilo;

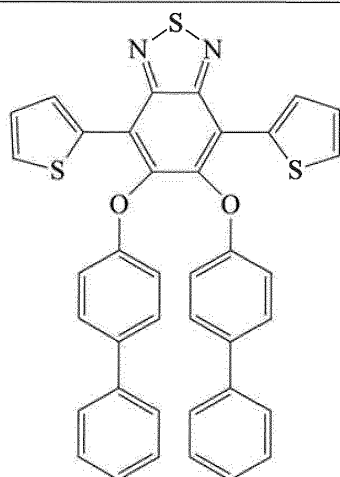
- R₂ y R₃, que son iguales, representa un átomo de hidrógeno;

5 - R₄, que son iguales, se seleccionan de grupos arilo opcionalmente sustituidos, preferiblemente son fenilo, *t*-butilfenilo, naftilo, 2,6-dimetilfenilo, difenilo.

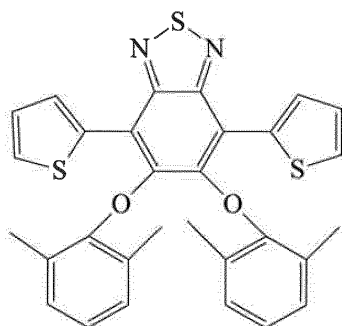
Los ejemplos específicos de compuestos de fórmula general (I) que son útiles para los fines de la presente invención se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

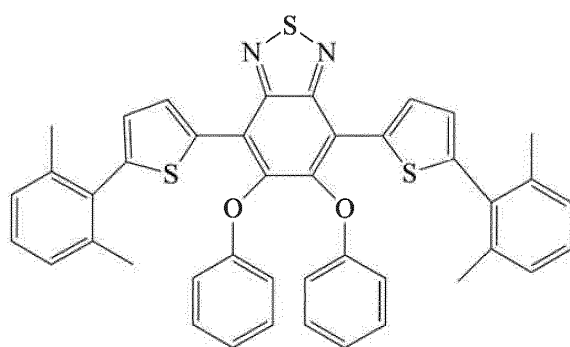




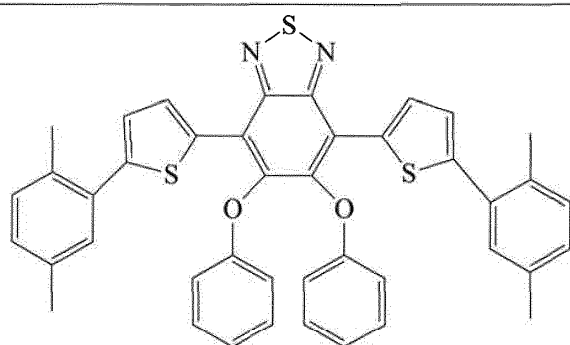
(Id)



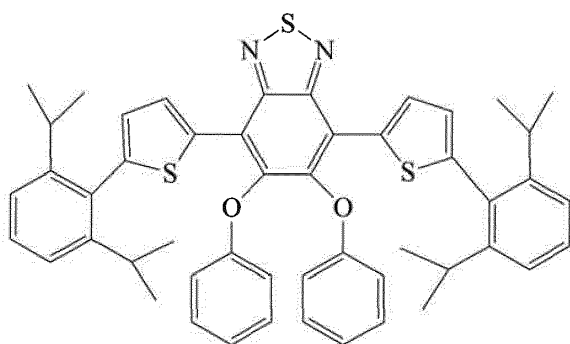
(Ie)



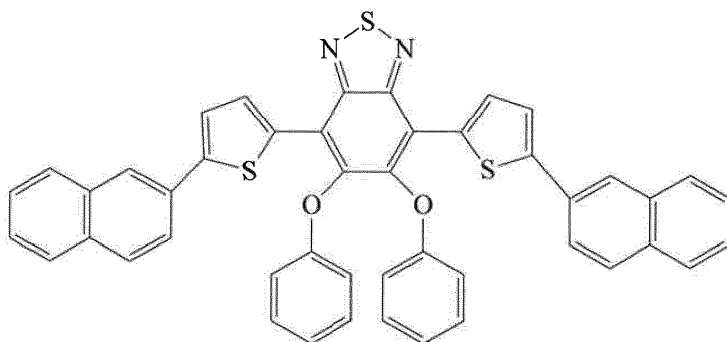
(If)



(Ig)



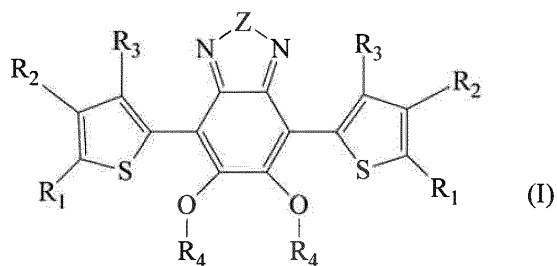
(Ih)



(Ii)

La presente invención también se refiere a procedimientos para preparar el compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I).

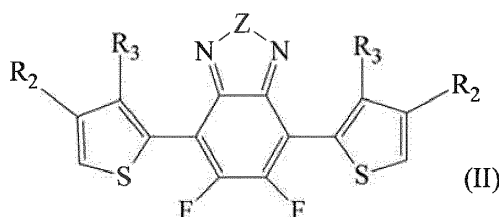
5 Un objeto adicional de la presente invención es, por lo tanto, un primer procedimiento para la preparación de un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I):



(I)

en la que Z tiene los mismos significados descritos antes, R₁, que son iguales, representan un átomo de hidrógeno,

R₂ y R₃, tienen los mismos significados descritos antes, preferiblemente representan un átomo de hidrógeno, que comprende hacer reaccionar al menos un compuesto de benzoheterodiazol disustituido fluorado de fórmula general (II):



5 en la que Z tiene los mismos significados descritos antes, R₂ y R₃ tienen los mismos significados descritos antes, preferiblemente representan un átomo de hidrógeno, con al menos un alcohol arílico de fórmula general (III):



en la que R₄ tiene los mismos significados descritos antes.

10 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho compuesto de benzoheterodiazol disustituido fluorado de fórmula general (II) y dicho alcohol arílico de fórmula general (III) se pueden usar en relaciones molares en el intervalo de 1:2 a 1:10, preferiblemente en el intervalo de 1:2 a 1:5.

15 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho procedimiento se puede llevar a cabo en presencia de al menos una base orgánica débil que se puede seleccionar, por ejemplo, de: carboxilatos de metal alcalino (p. ej., sodio, potasio, cesio) o metal alcalinotérreo (p. ej., magnesio, calcio) tales como, por ejemplo, acetato de potasio, acetato de sodio, acetato de cesio, acetato de magnesio, acetato de calcio, propionato de potasio, propionato de sodio, propionato de cesio, propionato de magnesio, propionato de calcio, o sus mezclas; carbonatos de metal alcalino (p. ej., litio, sodio, potasio, cesio) o metal alcalinotérreo (p. ej., magnesio, calcio) tales como, por ejemplo, carbonato de litio, carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, o sus mezclas; bicarbonatos de metal alcalino (p. ej., litio, sodio, potasio, cesio) o metal alcalinotérreo (p. ej., magnesio, calcio) tales como, por ejemplo, bicarbonato de litio, bicarbonato de potasio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de cesio, bicarbonato de magnesio, bicarbonato de calcio, o sus mezclas; preferiblemente carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio. Preferiblemente, dicho compuesto de benzoheterodiazol disustituido fluorado de fórmula general (II) y dicha base orgánica débil, se pueden usar en relaciones molares en el intervalo de 1:1 a 1:10, preferiblemente en el intervalo de 1:2 a 1:5.

25 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho procedimiento se puede llevar a cabo en presencia de al menos una disolvente orgánico que se puede seleccionar, por ejemplo, de: éteres tales como, por ejemplo, 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, o sus mezclas; hidrocarburos tales como, por ejemplo, tolueno, xileno, o sus mezclas; disolventes apróticos dipolares tales como, por ejemplo, *N,N*-dimetilformamida, *N*-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, o sus mezclas; preferiblemente *N,N*-dimetilformamida.

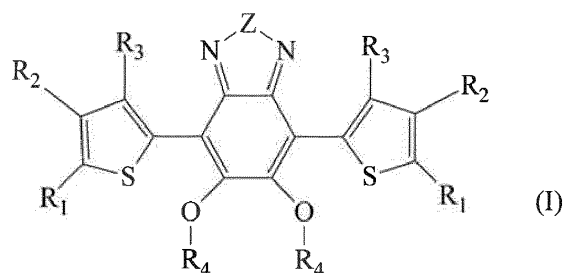
30 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho compuesto de benzoheterodiazol disustituido fluorado de fórmula general (II) se puede usar en dicho disolvente orgánico en cantidades para así tener una concentración molar en dicho disolvente orgánico en el intervalo de 0,05 M a 2 M, preferiblemente en el intervalo de 0,1 M a 1 M.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho procedimiento se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de 60°C a 150°C, preferiblemente en el intervalo de 80°C a 100°C.

35 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho procedimiento se puede llevar a cabo en un tiempo en el intervalo de 1 hora a 24 horas, preferiblemente en el intervalo de 2 horas a 12 horas.

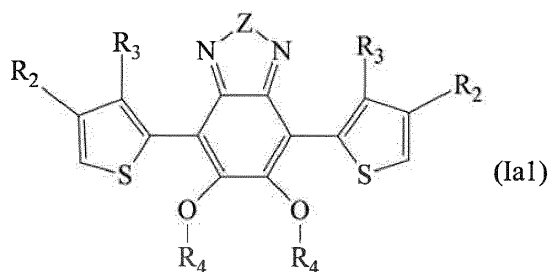
40 En general, se añade agua destilada a la mezcla obtenida al final de dicho procedimiento, obteniéndose un precipitado que se recupera por filtración. Posteriormente, en el caso en el que se use un alcohol que sea muy soluble en agua tal como, por ejemplo, fenol, el precipitado obtenido se purifica simplemente lavando con agua destilada. A la inversa, en el caso en el que se use un alcohol que no sea muy soluble en agua, tal como por ejemplo, fenol sustituido, el precipitado obtenido se purifica por métodos normales de purificación tales como, por ejemplo, elución en una columna de cromatografía en gel de sílice y/o cristalización en disolventes orgánicos tales como, por ejemplo: hidrocarburos (p. ej., *n*-heptano, hexano, tolueno, o sus mezclas); disolventes clorados (p. ej., diclorometano, cloroformo o sus mezclas); disolventes ésteres (p. ej., acetato de etilo, acetato de metilo, propionato de metilo, o sus mezclas); disolventes éteres (p. ej., éter etílico, tetrahidrofurano, éter de *t*-butilo y metilo, o sus mezclas); alcoholes (p. ej., metanol, etanol, propanol, o sus mezclas); o sus mezclas.

Un objeto adicional de la presente invención es también un segundo procedimiento para la preparación de un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I):

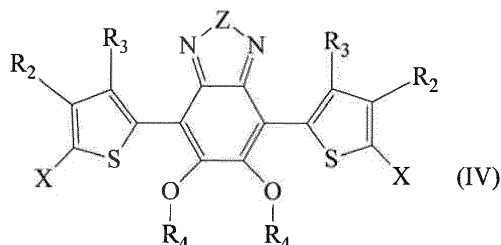


- 5 en la que Z tiene los mismos significados descritos antes, R₁, R₂ y R₃, son iguales o diferentes y al menos uno de R₁, R₂ y R₃, preferiblemente al menos dos, más preferiblemente los dos sustituyentes R₁ no son hidrógeno, que comprende las siguientes etapas:

(a) hacer reaccionar al menos un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (Ia1):



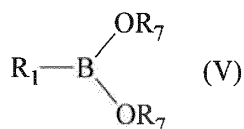
- 10 en la que Z, R₂, R₃ y R₄, tienen los mismos significados descritos antes, preferiblemente R₂ y R₃ representan un átomo de hidrógeno, con al menos un compuesto seleccionado de *N*-halogenoimidazoles tales como, por ejemplo, *N*-bromosuccinimida, *N*-bromoftalimida, *N*-yodosuccinimida, *N*-yodoftalimida, obteniéndose un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (IV):



- 15 en la que Z, R₂, R₃ y R₄, tienen los mismos significados descritos antes, preferiblemente R₂ y R₃ representan un átomo de hidrógeno, y X es un átomo de halógeno seleccionado de bromo, yodo, preferiblemente bromo;

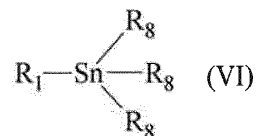
(b) hacer reaccionar el compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (IV) obtenido en la etapa (a) con:

(i) al menos un compuesto de aril-boro de general formula (V):



- 20 en la que R₁ tiene los mismos significados descritos antes, con la condición de que el sustituyente R₁ no representa un átomo de hidrógeno, y los sustituyentes R₇ representan un átomo de hidrógeno, o se pueden seleccionar de grupos alquilo C₁-C₁₀ lineales o ramificados, o grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, o los dos sustituyentes R₇ pueden estar opcionalmente unidos entre sí para así formar, junto con los otros átomos a los que están unidos, un anillo cíclico, como en el caso de los ésteres de pinacol del ácido borónico o de los ésteres de 1,3-propanodiol del ácido borónico; o
- 25

(ii) con al menos un compuesto aril-estannilado de fórmula general (VI):



en la que R_1 tiene los mismos significados descritos antes, con la condición de que el sustituyente R_1 no representa un átomo de hidrógeno, y los sustituyentes R_8 se pueden seleccionar de grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ lineales o ramificados;

5 preferiblemente con al menos un compuesto de aril-boro de fórmula general (V).

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (a) dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (Ia1) y dicho compuesto seleccionado de *N*-halogenoimidazidas se puede usar en relaciones molares en el intervalo de 1:2 a 1:3, preferiblemente en el intervalo de 1:2 a 1:2,5.

10 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (a) se puede llevar a cabo en presencia de al menos un disolvente orgánico que se puede seleccionar, por ejemplo, de: éteres tales como, por ejemplo, 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, o sus mezclas; disolventes clorados tales como, por ejemplo, diclorometano, cloroformo, o sus mezclas; disolventes apróticos dipolares tales como, por ejemplo, *N,N*-dimetilformamida, *N*-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido; o sus mezclas; preferiblemente tetrahidrofurano.

15 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (Ia1) se puede usar en dicho disolvente orgánico en cantidades tales para así tener una concentración molar en dicho disolvente orgánico en el intervalo de 0,01 M a 5 M, preferiblemente en el intervalo de 0,1 M a 2 M.

20 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (a) se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de 20°C a 50°C, preferiblemente en el intervalo de 20°C a 30°C.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (a) se puede llevar a cabo en un tiempo en el intervalo de 1 hora a 24 horas, preferiblemente en el intervalo de 4 horas a 18 horas.

25 En general, al final de dicha etapa (a) la mezcla obtenida, después de la adición de agua destilada, se filtra obteniéndose un residuo que se lava con agua destilada con el fin de eliminar totalmente la *N*-imida que se forma durante la reacción y el producto obtenido se puede usar como está en la etapa (b).

Para los fines de la presente invención, dicha etapa (b) se puede llevar a cabo de acuerdo con la reacción de Suzuki.

30 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (b) dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol halogenado disustituido de fórmula general (IV) y dicho compuesto de aril-boro de fórmula general (V), o dicho compuesto de aril-estannilato de fórmula general (VI), se pueden usar en relaciones molares en el intervalo de 1:2 a 1:5, preferiblemente en el intervalo de 1:2 a 1:4.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (b) se puede llevar a cabo en presencia de al menos un catalizador que contiene paladio que se puede seleccionar de compuestos de paladio en estado de oxidación (0) o (II) tales como, por ejemplo, paladio-tetrakis(trifenilfosfina) $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4]$, dicloruro de bis(trifenilfosfina)-paladio $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$. Preferiblemente, dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol halogenado disustituido de fórmula general (IV) y dicho catalizador, se pueden usar en relaciones molares en el intervalo de 1:0,15 a 1:0,01, preferiblemente en el intervalo de 1:0,02 a 1:0,12. De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (b) se puede llevar a cabo en presencia de al menos una base orgánica débil que se puede seleccionar, por ejemplo, de: carboxilatos de metal alcalino (p. ej., sodio, potasio, cesio) o metal alcalinotérreo (p. ej., magnesio, calcio) tales como, por ejemplo, acetato de potasio, acetato de sodio, acetato de cesio, acetato de magnesio, acetato de calcio, propionato de potasio, propionato de sodio, propionato de cesio, propionato de magnesio, propionato de calcio, o sus mezclas; carbonatos de metal alcalino (p. ej., litio, sodio, potasio, cesio) o metal alcalinotérreo (p. ej., magnesio, calcio) tales como, por ejemplo, carbonato de litio, carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio, o sus mezclas; bicarbonatos de metal alcalino (p. ej., litio, sodio, potasio, cesio) o metal alcalinotérreo (p. ej., magnesio, calcio) tales como, por ejemplo, bicarbonato de litio, bicarbonato de potasio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de cesio, bicarbonato de magnesio, bicarbonato de calcio, o sus mezclas; preferiblemente carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio. En dicha etapa (b), dicha base se puede usar como tal, o en disolución acuosa. Preferiblemente, dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol halogenado disustituido de fórmula general (IV) y dicha base orgánica débil, se pueden usar en relaciones molares en el intervalo de 1:1 a 1:20, preferiblemente en el intervalo de 1:2 a 1:10.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (b) se puede llevar a cabo en presencia de al menos una disolvente orgánico que se puede seleccionar, por ejemplo, de: éteres tales como, por ejemplo, 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, o sus mezclas; hidrocarburos tales como, por ejemplo, tolueno, xileno, o sus mezclas; disolventes apróticos dipolares tales como, por ejemplo, *N,N*-dimetilformamida, *N*-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, o sus mezclas; preferiblemente 1,4-dioxano. En dicha etapa (b), dicho disolvente orgánico también se puede usar mezclado con al menos un alcohol, tal como, por ejemplo, metanol, etanol, *n*-propanol, *iso*-propanol, o sus mezclas.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol halogenado disustituido de fórmula general (IV) se puede usar en dicho disolvente orgánico en cantidades tales para así tener una concentración molar en dicho disolvente orgánico en el intervalo de 0,01 M a 2 M, preferiblemente en el intervalo de 0,02 M a 1 M.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (b) se puede llevar a cabo a una temperatura en el intervalo de 50°C a 140°C, preferiblemente en el intervalo de 60°C a 120°C.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (b) se puede llevar a cabo en un tiempo en el intervalo de 2 horas a 36 horas, preferiblemente en el intervalo de 4 horas a 18 horas.

En general, al final de dicho procedimiento, la mezcla obtenida después de la adición de agua destilada, se extrae con un disolvente orgánico (por ejemplo, diclorometano) obteniéndose una fase orgánica que se lava hasta neutralidad (por ejemplo, con agua destilada) y se seca (por ejemplo, sobre sulfato sódico). Posteriormente, se separa el disolvente residual (por ejemplo, por destilación a presión reducida) y el residuo obtenido se purifica mediante técnicas de laboratorio normales (por ejemplo, elución en una columna de cromatografía y/o cristalización, por tratamiento como se ha descrito antes).

Los compuestos de benzoheterodiazol disustituido fluorado de fórmula general (II) se pueden obtener de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica, como describen, por ejemplo, Kularatne R. S. et al. en "*Journal of Materials Chemistry A*" (2013), Vol. 1(48), pág. 15535-15543, o Wang N. et al. en "*Journal of the American Chemical Society*" (2013), Vol. 135(45), pág. 17060-17068, o Zhou H. et al. en "*Angewandte Chemie International Edition*" (2011), Vol. 50(13), pág. 2995-2998, o están disponibles en el mercado (en particular en el caso en el que $R_2 = R_3 =$ hidrógeno).

Los compuestos de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (Ia1) se pueden obtener de acuerdo con el primer procedimiento que es el objeto de la presente invención descrita antes.

Los alcoholes arílicos de fórmula general (III), las *N*-halogenoimididas, los compuestos de aril-boro de fórmula general (V) y los compuestos de aril-estannilo de fórmula general (VI), están disponibles en el mercado.

Como se ha descrito antes, dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) se puede usar ventajosamente como un convertidor de espectro en concentradores solares luminiscentes (LSC) que a su vez son capaces de mejorar el rendimiento de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) tales como, por ejemplo, células fotovoltaicas (o células solares), módulos fotovoltaicos (o módulos solares) en un sustrato rígido o un sustrato flexible.

Los concentradores solares luminiscentes (LSC) se pueden preparar, por ejemplo, por dispersión en el estado fundido de dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) en materiales poliméricos tales como, por ejemplo, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poliestireno (PS) o poli(acetato de vinilo) (PVA).

Como consecuencia, un objeto adicional de la presente invención es un concentrador solar luminiscente (LSC) que incluye al menos un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I).

El compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) se puede usar en dicho concentrador solar luminiscente (LSC) en las siguientes formas: disperso en el polímero o en vidrio, químicamente unido al polímero o vidrio, en disolución o en forma de gel.

Por ejemplo, el concentrador solar luminiscente (LSC) puede contener una matriz transparente, en el que por la expresión matriz transparente se entiende cualquier material transparente usado en forma de un soporte, aglutinante o material en el que está disperso o incorporado al menos un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol de fórmula general (I). El material usado para la matriz es transparente, como tal, a la radiación de interés y en particular a la radiación que tiene frecuencias dentro del espectro efectivo del dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) tal como, por ejemplo, la célula fotovoltaica (o célula solar) en el que se usa. Los materiales adecuados para los fines de la presente invención se pueden seleccionar, por lo tanto, de materiales que son transparentes al menos a las radiaciones que tienen una longitud de onda en el intervalo de 250 nm a 1100 nm.

La matriz transparente que se puede usar para los fines de la presente invención se puede seleccionar, por ejemplo, de materiales poliméricos o materiales vítreos. Dicha matriz se caracteriza por alta transparencia y alta durabilidad

en relación con el calor y la luz. Los materiales poliméricos que se pueden usar ventajosamente para los fines de la presente invención son, por ejemplo, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), resinas epoxídicas, resinas de silicona, poli(tereftalatos de alquileño), policarbonatos, poliestireno, polipropileno. Los materiales vítreos que se pueden usar ventajosamente para los fines de la presente invención son, por ejemplo, sílices.

- 5 En el caso donde la matriz es del tipo polímero, dicho al menos un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) se puede dispersar en el polímero de dicha matriz, por ejemplo, por dispersión en el estado fundido, con la posterior formación de una lámina que comprende dicho polímero y dicho al menos un compuesto de benzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I), trabajando, por ejemplo, de acuerdo con la técnica conocida como "colada". Alternativamente, dicho al menos un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol
- 10 disustituido de fórmula general (I) y el polímero de dicha matriz se pueden disolver en al menos un disolvente, obteniéndose una disolución que se deposita sobre una lámina de dicho polímero formando una película que comprende dicho al menos un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) y dicho polímero, trabajando, por ejemplo, mediante el uso de un aplicador de película de tipo cuchilla ("*Doctor Blade*"):
- 15 después dicho disolvente se deja evaporar.
- En el caso en el que la matriz es de tipo vítreo, dicho al menos un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) se puede disolver en al menos un disolvente, obteniéndose una disolución que se deposita sobre una lámina de dicha matriz de tipo vítreo formando una película que comprende dicho al menos un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I), trabajando, por ejemplo, mediante el uso de un aplicador de película de tipo cuchilla ("*Doctor Blade*"):
- 20 después dicho disolvente se deja evaporar. Otro objeto más de la presente invención es un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) que comprende al menos una célula fotovoltaica (o célula solar) y al menos un concentrador solar luminiscente (LSC) que incluye al menos un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I).

Dicho dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) se puede obtener, por ejemplo, ensamblando dicho concentrador solar luminiscente con una célula fotovoltaica (o célula solar).

- 25 De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho concentrador solar luminiscente (LSC) se puede hacer en forma de una lámina transparente obtenida disolviendo dicho al menos un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) y el polímero de la matriz de tipo polímero en al menos un disolvente, obteniéndose una disolución que se deposita sobre una lámina de dicho polímero formando una película que comprende dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) y dicho
- 30 polímero, trabajando, por ejemplo, usando un aplicador de película de tipo cuchilla ("*Doctor Blade*"):
- después dicho disolvente se deja evaporar. En dichos dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) dichas láminas después se pueden acoplar con una célula fotovoltaica (o célula solar).

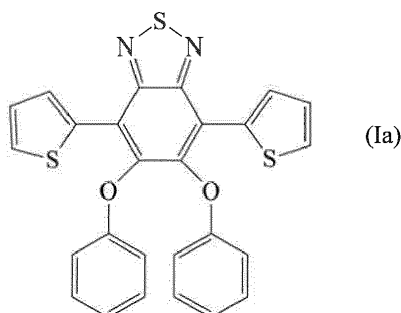
- De acuerdo con una realización preferida adicional de la presente invención, dicho concentrador solar luminiscente (LSC) se puede hacer en forma de una lámina transparente obtenida de acuerdo con la técnica llamada colada, mezclando al menos un monómero polimerizable [por ejemplo, metacrilato de metilo (MMA)] y al menos un iniciador de radicales [por ejemplo, azo-bis-iso-butironitrilo (AIBN)] obteniéndose un jarabe del polímero prepolimerizado de la matriz del tipo polímero. Después, a dicho jarabe se le añade una disolución que comprende al menos un iniciador de radicales diferente (por ejemplo, peróxido de lauroilo), al menos un monómero polimerizable, preferiblemente el mismo monómero usado para obtener el jarabe, y el compuesto de benzoheterodiazol de fórmula general (I),
- 35 obteniéndose una disolución que se vierte en un molde de dimensiones adecuadas y se polimeriza: al final de la polimerización, la lámina obtenida se retira del molde. En dichos dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) la lámina así obtenida después se puede acoplar a una célula fotovoltaica (o célula solar).
- 40

Con el propósito de una mejor comprensión de la presente invención y para su implementación, se ilustran a continuación una serie de ejemplos ilustrativos y no limitantes de la misma.

- 45 El 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) se obtuvo como se describe en el ejemplo 1 de la solicitud de patente internacional WO 2012/007834 en el nombre del solicitante.

Ejemplo 1

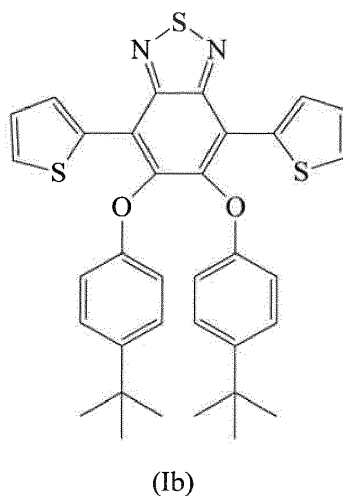
Síntesis de 5,6-difenoxi-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Ia)



5 En un matraz de 100 ml, equipado con un agitador magnético, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadieron fenol (Aldrich) (742 mg; 7,9 mmoles) y carbonato potásico (Aldrich) (700 mg; 5,1 mmoles) a una suspensión de 5,6-difluoro-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol (Sunatech) (630 mg; 1,9 mmoles) en *N,N*-dimetilformamida (Aldrich) (6 ml); la mezcla de reacción obtenida se calentó a 92°C y se mantuvo a esa temperatura, con agitación, durante 12 horas. Posteriormente, después de añadir 20 ml de agua destilada, se obtuvo un precipitado que se recuperó por filtración y se lavó con agua destilada (30 ml), obteniéndose 865 mg de 5,6-difenoxi-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Ia) [DTB(OPh)₂] (rendimiento = 94%).

Ejemplo 2

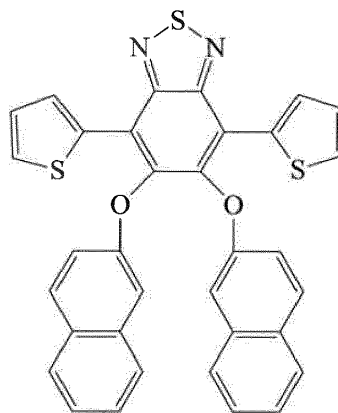
Síntesis de 5,6-di(4-*t*-butilfenoxi)-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Ib)



15 En un matraz de 100 ml, equipado con un agitador magnético, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadieron 4-*t*-butilfenol (Aldrich) (1,2 g; 7,9 mmoles) y carbonato potásico (Aldrich) (700 mg; 5,1 mmoles) a una suspensión de 5,6-difluoro-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol (Sunatech) (630 mg; 1,9 mmoles) en *N,N*-dimetilformamida (Aldrich) (6 ml); la mezcla de reacción obtenida se calentó a 92°C y se mantuvo a esa temperatura, con agitación, durante 12 horas. Posteriormente, después de añadir 20 ml de agua destilada, se obtuvo un precipitado que se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada (30 ml), y se purificó por elución en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de *n*-heptano (Aldrich)/acetato de etilo (Aldrich) en una relación 9/1 (v/v)], obteniéndose 1 g de 5,6-di(4-*t*-butilfenoxi)-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Ib) [DTB(OPhBu^{*t*})₂] (rendimiento = 88%).

Ejemplo 3

Síntesis de 5,6-di(2-naftoxi)-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Ic)

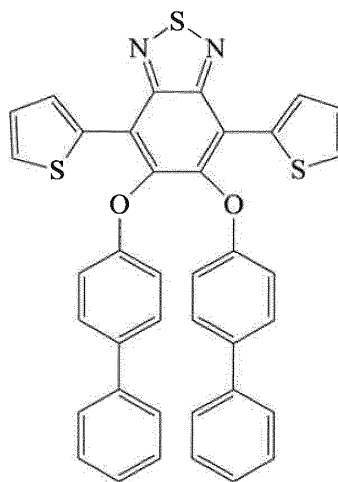


(Ic)

- 5 En un matraz de 100 ml, equipado con un agitador magnético, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadieron 2-naftol (Aldrich) (300 mg; 2,08 mmoles) y carbonato potásico (Aldrich) (290 mg; 2,1 mmoles) a una suspensión de 5,6-difluoro-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol (Sunatech) (160 mg; 0,48 mmoles) en *N,N*-dimetilformamida (Aldrich) (2 ml): la mezcla de reacción obtenida se calentó a 92°C y se mantuvo a esa temperatura, con agitación, durante 12 horas. Posteriormente, después de añadir 10 ml de agua destilada, se obtuvo un precipitado que se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada (15 ml), y se purificó por elución en una
- 10 columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de *n*-heptano (Aldrich)/acetato de etilo (Aldrich) en una relación 85/15 (v/v)], obteniéndose 220 mg de 5,6-di(2-naftoxi)-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Ic) [DTB(O-2-Naph)₂] (rendimiento = 75%).

Ejemplo 4

Síntesis de 5,6-di(4-fenilfenoxi)-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Id)



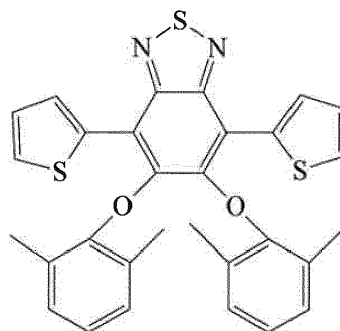
(Id)

- 15 En un matraz de 100 ml, equipado con un agitador magnético, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadieron 4-fenifenol (Aldrich) (300 mg; 2,08 mmoles) y carbonato potásico (Aldrich) (290 mg; 2,1 mmoles) a una suspensión de 5,6-difluoro-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol (Sunatech) (160 mg; 0,48 mmoles) en *N,N*-dimetilformamida (Aldrich) (2 ml): la mezcla de reacción obtenida se calentó a 92°C y se mantuvo a esa temperatura, con agitación, durante 12 horas. Posteriormente, después de añadir 10 ml de agua destilada, se obtuvo un precipitado que se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada (15 ml), y se purificó por elución en una
- 20 columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de *n*-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich) en una relación 95/5 (v/v)], obteniéndose 230 mg de 5,6-di(4-fenilfenoxi)-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Id) [DTB(OBPh)₂] (rendimiento = 75%).

25

Ejemplo 5

Síntesis de 5,6-di(2,6-dimetilfenoxi)-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Ie)

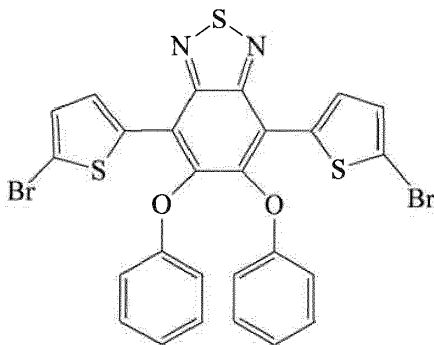


(Ie)

- 5 En un matraz de 100 ml, equipado con un agitador magnético, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadieron 2,6-dimetilfenol (Aldrich) (253 mg; 2,08 mmoles) y carbonato potásico (Aldrich) (290 mg; 2,1 mmoles) a una suspensión de 5,6-difluoro-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol (Sunatech) (160 mg; 0,48 mmoles) en *N,N*-dimetilformamida (Aldrich) (2 ml): la mezcla de reacción obtenida se calentó a 92°C y se mantuvo a esa temperatura, con agitación, durante 12 horas. Posteriormente, después de añadir 20 ml de agua destilada, se obtuvo un precipitado que se recuperó por filtración, se lavó con agua destilada (15 ml), y se purificó por elución en una
- 10 columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de *n*-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich) en una relación 85/15 (v/v)], obteniéndose 230 mg de 5,6-di(2,6-dimetilfenoxi)-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Ie) [DTB(OPh-2,6-Me₂)₂] (rendimiento = 81%).

Ejemplo 6

Síntesis de 5,6-difenoxi-4,7-bis(5-bromo-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (a)

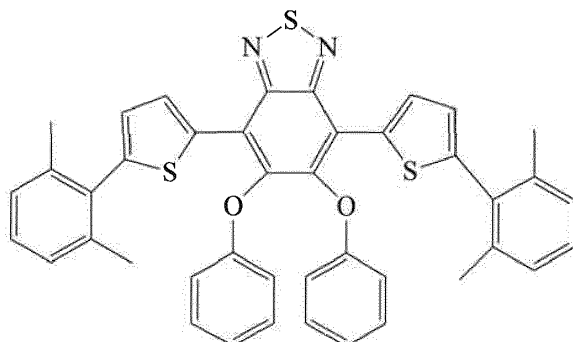


(a)

- 15 En un matraz de 100 ml, equipado con un agitador magnético, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadieron *N*-bromosuccinimida (Aldrich) (665,3 mg; 3,8 mmoles) a una suspensión de 5,6-difenoxi-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Ia) obtenida como se ha descrito en el ejemplo 1 (865 mg; 1,8 mmol) en tetrahidrofurano (Aldrich) (10 ml): la mezcla de reacción obtenida se dejó en la oscuridad, con agitación, a
- 20 temperatura ambiente (25°C), durante 12 horas. Posteriormente, después de añadir 20 ml de agua destilada, se obtuvo un precipitado que se recuperó por filtración y se lavó con agua destilada (30 ml), obteniéndose 1 g de 5,6-difenoxi-4,7-bis(5-bromo-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (a) (rendimiento = 90%).

Ejemplo 7

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

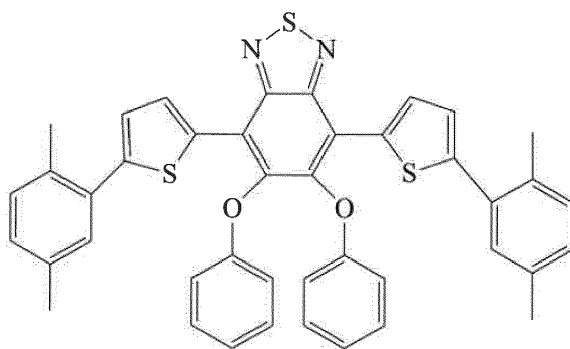


(If)

- En un matraz de 100 ml, equipado con un agitador magnético, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadieron ácido 2,6-dimetilfenilborónico (Aldrich) (158 mg; 1,05 mmoles) y una disolución acuosa 2,17 M de carbonato potásico (Aldrich) (480 mg en 1,6 ml de agua; 3,47 mmoles) a una disolución de 5,6-difenoxi-4,7-bis(5-bromo-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (a) obtenido como se describe en el ejemplo 6 (270 mg; 0,4 mmoles) en 1,4-dioxano (Aldrich) (5 ml). Después de haber eliminado el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió paladio-tetrakis(trifenilfosfina) (Aldrich) (22 mg; 0,02 mmoles), obteniéndose una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a dicha temperatura, con agitación, durante 14 horas. Después, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3 x 25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta neutralidad con agua destilada (3 x 25 ml), y después se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El disolvente residual se separó por destilación a presión reducida. El residuo obtenido se purificó por elución en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich) en una relación 9/1 (v/v)], obteniéndose 250 mg de 5,6-difenoxi-4,7-bis[5-(2,6-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (If) [5-(2,6-Me₂Ph)₂DTB(OPh)₂] (rendimiento = 90%).

Ejemplo 8

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

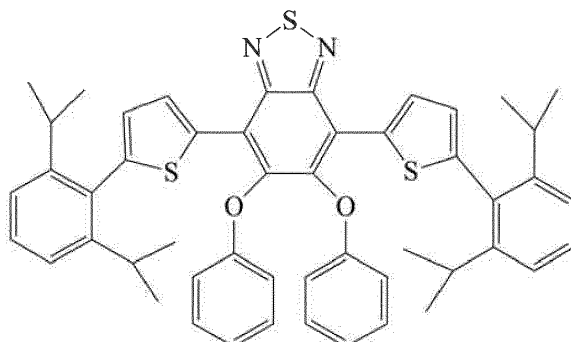


(Ig)

- En un matraz de 100 ml, equipado con un agitador magnético, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadieron ácido 2,5-dimetilfenilborónico (Aldrich) (158 mg; 1,05 mmoles) y una disolución acuosa 2,17 M de carbonato potásico (Aldrich) (480 mg en 1,6 ml de agua; 3,47 mmoles) a una disolución de 5,6-difenoxi-4,7-bis(5-bromo-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (a) obtenido como se describe en el ejemplo 6 (270 mg; 0,4 mmoles) en 1,4-dioxano (Aldrich) (5 ml). Después de haber eliminado el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió paladio-tetrakis(trifenilfosfina) (Aldrich) (22 mg; 0,02 mmoles), obteniéndose una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a dicha temperatura, con agitación, durante 14 horas. Después, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3 x 25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta neutralidad con agua destilada (3 x 25 ml) y después se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El disolvente residual se separó por destilación a presión reducida. El residuo obtenido se purificó por elución en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich) en una relación 9/1 (v/v)], obteniéndose 250 mg de 5,6-difenoxi-4,7-bis[5-(2,5-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ig) [5-(2,5-Me₂Ph)₂DTB(OPh)₂] (rendimiento = 90%).

Ejemplo 9

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

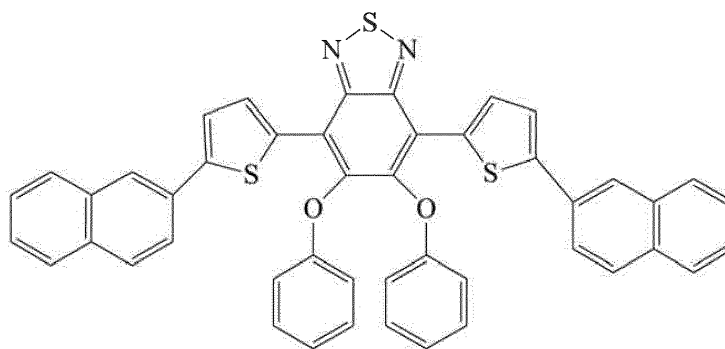


(Ih)

- En un matraz de 100 ml, equipado con un agitador magnético, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadieron ácido 2,6-diisopropilfenilborónico (Aldrich) (387 mg; 1,8 mmoles) y carbonato de cesio (Aldrich) (940 mg; 2,88 mmoles) a una disolución de 5,6-difenoxi-4,7-bis(5-bromo-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (a) obtenido como se describe en el ejemplo 6 (300 mg; 0,47 mmoles) en 1,4-dioxano (Aldrich) (5 ml). Después de haber eliminado el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió dicloruro de bis-trifenilfosfina-paladio (Aldrich) (34 mg; 0,048 mmoles), obteniéndose una mezcla de reacción que se calentó a 85°C y se mantuvo a dicha temperatura, con agitación, durante 14 horas. Después, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3 x 25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta neutralidad con agua destilada (3 x 25 ml), y después se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El disolvente residual se separó por destilación a presión reducida. El residuo obtenido se purificó por elución en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich) en una relación 9/1 (v/v)], obteniéndose 270 mg de 5,6-difenoxi-4,7-bis[5-(2,6-di-iso-propilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ih) [5-(2,6-Prⁱ₂Ph)₂DTB(OPh)₂] (rendimiento = 71%).

Ejemplo 10

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



(Ii)

- En un matraz de 100 ml, equipado con un agitador magnético, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadieron ácido 2-naftilborónico (Aldrich) (178 mg; 1,03 mmoles) y una disolución acuosa 2,1 M de carbonato potásico (Aldrich) (419 mg en 1,44 ml de agua; 3,04 mmoles) a una disolución de 5,6-difenoxi-4,7-bis(5-bromo-2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (a) obtenido como se describe en el ejemplo 6 (245,8 mg; 0,38 mmoles) en 1,4-dioxano (Aldrich) (15 ml). Después de haber eliminado el aire presente mediante 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió paladio-tetrakis(trifenilfosfina) (Aldrich) (22 mg; 0,02 mmoles) (Aldrich), obteniéndose una mezcla de reacción que se calentó a 95°C y se mantuvo a dicha temperatura, con agitación, durante 14 horas. Después, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 ml) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3 x 25 ml). La fase orgánica obtenida se lavó hasta neutralidad con agua destilada (3 x 25 ml) y después se secó sobre sulfato sódico (Aldrich). El disolvente residual se separó por destilación a presión reducida. El residuo obtenido se purificó por elución en una columna de cromatografía de gel de sílice [eluyente: mezcla de n-heptano (Aldrich)/acetato de etilo (Aldrich) en una relación 85/15 (v/v)], obteniéndose 250 mg de 5,6-difenoxi-4,7-bis[5-(2-naftil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ii) [5-(2-Naph)₂DTB(OPh)₂] (rendimiento = 89%).

Ejemplo 11 (comparativo)

Se disolvieron 6 g de poli(metacrilato de metilo) Altuglas VSUVT 100 (PMMA) y 49,5 mg de 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB), en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). Después, la disolución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de poli(metacrilato de metilo) (dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) usando un aplicador de película tipo cuchilla ("*Doctor Blade*") y el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente (25°C), en un flujo de aire suave, durante 24 horas. Esto daba una lámina transparente de un color amarillo impartido por la película, cuyo espesor estaba en el intervalo de 100 µm a 50 µm.

Después se aplicó una célula fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 que tenía un área superficial de 1,2 cm² a uno de los bordes de la lámina de polímero.

La superficie principal de la lámina de polímero [la recubierta con la película fina que contenía el 4,7-di-(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB)] se iluminó con una fuente de luz que tenía una potencia de 1 sol (1000 W/m²) y después se midió la energía eléctrica generada por la iluminación.

Después, se midió la potencia (P) iluminando una porción de lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia creciente (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable desde la célula fotovoltaica ayudan a cuantificar las contribuciones de efectos de guía de ondas, borde y autoabsorción.

La figura 1 muestra la gráfica de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en el eje de ordenadas), en función de la distancia (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica, expresado en cm (mostrado en el eje de abscisas).

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

La figura 2 muestra el valor obtenido de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrado en el eje de ordenadas), (el número del ejemplo se muestra en el eje de abscisas).

Ejemplo 12

Se disolvieron 6 g de poli(metacrilato de metilo) Altuglas VSUVT 100 (PMMA) y 87,1 mg de 5,6-difenoxi-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Ia) [DTB(OPh)₂] obtenido como se describe en el ejemplo 1, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). Después, la disolución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de poli(metacrilato de metilo) (dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) usando un aplicador de película tipo cuchilla ("*Doctor Blade*") y el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente (25°C), en un flujo de aire suave, durante 24 horas. Esto daba una lámina transparente de un color rojo impartido por la película, cuyo espesor estaba en el intervalo de 100 µm a 50 µm.

Después se aplicó una célula fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 que tenía un área superficial de 1,2 cm² a uno de los bordes de la lámina de polímero.

Después, la superficie principal de la lámina de polímero (la recubierta con la película fina) se iluminó con una fuente de luz que tenía una potencia de 1 sol (1000 W/m²) y se midió la energía eléctrica generada por la iluminación.

Después, se midió la potencia (P) iluminando una porción de lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia creciente (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable desde la célula fotovoltaica ayudan a cuantificar las contribuciones de efectos de guía de ondas, borde, difusión y autoabsorción.

La figura 1 muestra la gráfica de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en el eje de ordenadas), en función de la distancia (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica, expresado en cm (mostrado en el eje de abscisas).

Se verá cómo en ausencia de efectos de borde la potencia media generada era 8,49 mW (Figura 1).

La figura 2 muestra el valor obtenido de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrado en el eje de ordenadas), (el número del ejemplo se muestra en el eje de abscisas).

Ejemplo 13

Se disolvieron 6 g de poli(metacrilato de metilo) Altuglas VSUVT 100 (PMMA) y 105 mg de 5,6-di(4-*t*-butilfenoxi)-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Ib) [DTB(OPh-Bu^t)₂] obtenido como se describe en el ejemplo 2, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). Después, la disolución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de poli(metacrilato de metilo) (dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) usando un aplicador de película tipo cuchilla ("*Doctor Blade*") y el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente (25°C), en un flujo de aire suave, durante 24 horas. Esto daba una lámina transparente de un color naranja impartido por la película, cuyo espesor estaba en el intervalo de 100 µm a 50 µm.

Después se aplicó una célula fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 que tenía un área superficial de 1,2 cm² a uno de los bordes de la lámina de polímero.

Después, la superficie principal de la lámina de polímero (la recubierta con la película fina) se iluminó con una fuente de luz que tenía una potencia de 1 sol (1000 W/m²) y se midió la energía eléctrica generada por la iluminación.

- 5 Después, se midió la potencia (P) iluminando una porción de lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia creciente (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable desde la célula fotovoltaica ayudan a cuantificar las contribuciones de efectos de guía de ondas, borde, difusión y autoabsorción.

- 10 La figura 1 muestra la gráfica de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en el eje de ordenadas), en función de la distancia (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica, expresado en cm (mostrado en el eje de abscisas).

Se verá cómo en ausencia de efectos de borde la potencia media generada era 5,98 mW (Figura 1).

La figura 2 muestra el valor obtenido de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrado en el eje de ordenadas), (el número del ejemplo se muestra en el eje de abscisas).

- 15 Ejemplo 14

- 20 Se disolvieron 6 g de poli(metacrilato de metilo) Altuglas VSUVT 100 (PMMA) y 105,2 mg de 5,6-di(2-naftoxi)-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Ic) [DTB(O-2-Naph)₂] obtenido como se describe en el ejemplo 3, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). Después, la disolución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de poli(metacrilato de metilo) (dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) usando un aplicador de película tipo cuchilla ("Doctor Blade") y el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente (25°C), en un flujo de aire suave, durante 24 horas. Esto daba una lámina transparente de un color naranja impartido por la película, cuyo espesor estaba en el intervalo de 100 µm a 50 µm.

Después se aplicó una célula fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 que tenía un área superficial de 1,2 cm² a uno de los bordes de la lámina de polímero.

- 25 Después, la superficie principal de la lámina de polímero (la recubierta con la película fina) se iluminó con una fuente de luz que tenía una potencia de 1 sol (1000 W/m²) y se midió la energía eléctrica generada por la iluminación.

- 30 Después, se midió la potencia (P) iluminando una porción de lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia creciente (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable desde la célula fotovoltaica ayudan a cuantificar las contribuciones de efectos de guía de ondas, borde, difusión y autoabsorción.

La figura 1 muestra la gráfica de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en el eje de ordenadas), en función de la distancia (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica, expresado en cm (mostrado en el eje de abscisas).

Se verá cómo en ausencia de efectos de borde la potencia media generada era 7,48 mW (Figura 1).

- 35 La figura 2 muestra el valor obtenido de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrado en el eje de ordenadas), (el número del ejemplo se muestra en el eje de abscisas).

Ejemplo 15

- 40 Se disolvieron 6 g de poli(metacrilato de metilo) Altuglas VSUVT 100 (PMMA) y 82,6 mg de 5,6-di(4-fenilfenoxi)-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Id) [DTB(OBPh)₂] obtenido como se describe en el ejemplo 4, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). Después, la disolución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de poli(metacrilato de metilo) (dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) usando un aplicador de película tipo cuchilla ("Doctor Blade") y el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente (25°C), en un flujo de aire suave, durante 24 horas. Esto daba una lámina transparente de un color naranja impartido por la película, cuyo espesor estaba en el intervalo de 100 µm a 50 µm.

- 45 Después, se aplicó una célula fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 que tenía un área superficial de 1,2 cm² a uno de los bordes de la lámina de polímero.

Después, la superficie principal de la lámina de polímero (la recubierta con la película fina) se iluminó con una fuente de luz que tenía una potencia de 1 sol (1000 W/m²) y se midió la energía eléctrica generada por la iluminación.

- 50 Después, se midió la potencia (P) iluminando una porción de lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia creciente (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable desde la célula fotovoltaica ayudan a cuantificar las contribuciones de efectos de guía de ondas, borde,

difusión y autoabsorción.

La figura 1 muestra la gráfica de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en el eje de ordenadas), en función de la distancia (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica, expresado en cm (mostrado en el eje de abscisas).

- 5 Se verá cómo en ausencia de efectos de borde la potencia media generada era 7,06 mW (Figura 1).

La figura 2 muestra el valor obtenido de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrado en el eje de ordenadas), (el número del ejemplo se muestra en el eje de abscisas).

Ejemplo 16

- 10 Se disolvieron 6 g de poli(metacrilato de metilo) Altuglas VSUVT 100 (PMMA) y 97,2 mg de 5,6-di(2,6-dimetilfenoxi)-4,7-bis(2-tienil)-2,1,3-benzotiadiazol de fórmula (Ie) [DTB(OPh-2,6-Me₂)₂] obtenido como se describe en el ejemplo 5, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). Después, la disolución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de poli(metacrilato de metilo) (dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) usando un aplicador de película tipo cuchilla ("Doctor Blade") y el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente (25°C), en un flujo de aire suave, durante 24 horas. Esto daba una lámina transparente de un color naranja impartido por la película, cuyo espesor estaba en el intervalo de 100 µm a 50 µm.

Después se aplicó una célula fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 que tenía un área superficial de 1,2 cm² a uno de los bordes de la lámina de polímero.

Después, la superficie principal de la lámina de polímero (la recubierta con la película fina) se iluminó con una fuente de luz que tenía una potencia de 1 sol (1000 W/m²) y se midió la energía eléctrica generada por la iluminación.

- 20 Después, se midió la potencia (P) iluminando una porción de lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia creciente (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable desde la célula fotovoltaica ayudan a cuantificar las contribuciones de efectos de guía de ondas, borde, difusión y autoabsorción.

- 25 La figura 1 muestra la gráfica de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en el eje de ordenadas), en función de la distancia (d) al borde al que estaba unida la célula fotovoltaica, expresado en cm (mostrado en el eje de abscisas).

Se verá cómo en ausencia de efectos de borde la potencia media generada era 6,73 mW (Figura 1).

La figura 2 muestra el valor obtenido de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrado en el eje de ordenadas), (el número del ejemplo se muestra en el eje de abscisas).

- 30 Ejemplo 17

- 35 Se disolvieron 6 g de poli(metacrilato de metilo) Altuglas VSUVT 100 (PMMA) y 124,6 mg de 5,6-difenoxi-4,7-bis[5-(2,6-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (If) [5-(2,6-Me₂Ph)₂DTB(OPh)₂] obtenido como se describe en el ejemplo 7, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). Después, la disolución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de poli(metacrilato de metilo) (dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) usando un aplicador de película tipo cuchilla ("Doctor Blade") y el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente (25°C), en un flujo de aire suave, durante 24 horas. Esto daba una lámina transparente de un color naranja impartido por la película, cuyo espesor estaba en el intervalo de 100 µm a 50 µm.

Después se aplicó una célula fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 que tenía un área superficial de 1,2 cm² a uno de los bordes de la lámina de polímero.

- 40 Después, la superficie principal de la lámina de polímero (la recubierta con la película fina) se iluminó con una fuente de luz que tenía una potencia de 1 sol (1000 W/m²) y se midió la energía eléctrica generada por la iluminación.

- 45 Después, se midió la potencia (P) iluminando una porción de lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia creciente (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable desde la célula fotovoltaica ayudan a cuantificar las contribuciones de efectos de guía de ondas, borde, difusión y autoabsorción.

La figura 1 muestra la gráfica de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en el eje de ordenadas), en función de la distancia (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica, expresado en cm (mostrado en el eje de abscisas).

Se verá cómo en ausencia de efectos de borde la potencia media generada era 10,58 mW (Figura 1).

- 50 La figura 2 muestra el valor obtenido de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrado en el eje de

ordenadas), (el número del ejemplo se muestra en el eje de abscisas).

Ejemplo 18

Se disolvieron 6 g de poli(metacrilato de metilo) Altuglas VSUVT 100 (PMMA) y 124,6 mg de 5,6-difenoxi-4,7-bis[5-(2,5-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ig) [5-(2,5-Me₂Ph)₂DTB(OPh)₂] obtenido como se describe en el ejemplo 8, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). Después, la disolución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de poli(metacrilato de metilo) (dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) usando un aplicador de película tipo cuchilla ("*Doctor Blade*") y el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente (25°C), en un flujo de aire suave, durante 24 horas. Esto daba una lámina transparente de un color naranja impartido por la película, cuyo espesor estaba en el intervalo de 100 µm a 50 µm.

Después se aplicó una célula fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 que tenía un área superficial de 1,2 cm² a uno de los bordes de la lámina de polímero.

Después, la superficie principal de la lámina de polímero (la recubierta con la película fina) se iluminó con una fuente de luz que tenía una potencia de 1 sol (1000 W/m²) y se midió la energía eléctrica generada por la iluminación.

Después, se midió la potencia (P) iluminando una porción de lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia creciente (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable desde la célula fotovoltaica ayudan a cuantificar las contribuciones de efectos de guía de ondas, borde, difusión y autoabsorción.

La figura 1 muestra la gráfica de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en el eje de ordenadas), en función de la distancia (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica, expresado en cm (mostrado en el eje de abscisas).

Se verá cómo en ausencia de efectos de borde la potencia media generada era 13,17 mW (Figura 1).

La figura 2 muestra el valor obtenido de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrado en el eje de ordenadas), (el número del ejemplo se muestra en el eje de abscisas).

Ejemplo 19

Se disolvieron 6 g de poli(metacrilato de metilo) Altuglas VSUVT 100 (PMMA) y 144,7 mg de 5,6-difenoxi-4,7-bis[5-(2,6-di-iso-propilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ih) [5-(2,6-Pr₂Ph)₂DTB(OPh)₂] obtenido como se describe en el ejemplo 9, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). Después, la disolución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de poli(metacrilato de metilo) (dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) usando un aplicador de película tipo cuchilla ("*Doctor Blade*") y el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente (25°C), en un flujo de aire suave, durante 24 horas. Esto daba una lámina transparente de un color naranja impartido por la película, cuyo espesor estaba en el intervalo de 100 µm a 50 µm.

Después se aplicó una célula fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 que tenía un área superficial de 1,2 cm² a uno de los bordes de la lámina de polímero.

Después, la superficie principal de la lámina de polímero (la recubierta con la película fina) se iluminó con una fuente de luz que tenía una potencia de 1 sol (1000 W/m²) y se midió la energía eléctrica generada por la iluminación.

Después, se midió la potencia (P) iluminando una porción de lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia creciente (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable desde la célula fotovoltaica ayudan a cuantificar las contribuciones de efectos de guía de ondas, borde, difusión y autoabsorción.

La figura 1 muestra la gráfica de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en el eje de ordenadas), en función de la distancia (d) al borde al que estaba unida la célula fotovoltaica, expresado en cm (mostrado en el eje de abscisas).

Se verá cómo en ausencia de efectos de borde la potencia media generada era 5,28 mW (Figura 1).

La figura 2 muestra el valor obtenido de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrado en el eje de ordenadas), (el número del ejemplo se muestra en el eje de abscisas).

Ejemplo 20

Se disolvieron 6 g de poli(metacrilato de metilo) Altuglas VSUVT 100 (PMMA) y 49,5 mg de 5,6-difenoxi-4,7-bis[5-(2-naftil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ii) [5-(2-Naph)₂DTB(OPh)₂] obtenido como se describe en el ejemplo 10, en 30 ml de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). Después, la disolución obtenida se depositó uniformemente sobre una lámina de poli(metacrilato de metilo) (dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) usando un aplicador de película tipo cuchilla ("*Doctor Blade*") y el disolvente se dejó evaporar a temperatura ambiente (25°C), en un flujo de

aire suave, durante 24 horas. Esto daba una lámina transparente de un color naranja impartido por la película, cuyo espesor estaba en el intervalo de 100 μm a 50 μm .

Después se aplicó una célula fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 que tenía un área superficial de 1,2 cm^2 a uno de los bordes de la lámina de polímero.

- 5 Después, la superficie principal de la lámina de polímero (la recubierta con la película fina) se iluminó con una fuente de luz que tenía una potencia de 1 sol (1000 W/m^2) y se midió la energía eléctrica generada por la iluminación.

Después, se midió la potencia (P) iluminando una porción de lámina de dimensiones 100 mm x 90 mm a una distancia creciente (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable desde la célula fotovoltaica ayudan a cuantificar las contribuciones de efectos de guía de ondas, borde, 10 difusión y autoabsorción.

La figura 1 muestra la gráfica de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrada en el eje de ordenadas), en función de la distancia (d) desde el borde al que estaba unida la célula fotovoltaica, expresado en cm (mostrado en el eje de abscisas).

Se verá cómo en ausencia de efectos de borde la potencia media generada era 9,09 mW (Figura 1).

- 15 La figura 2 muestra el valor obtenido de la potencia (P) generada, expresada en mW (mostrado en el eje de ordenadas), (el número del ejemplo se muestra en el eje de abscisas).

Ejemplo 21 (comparativo) 22-24 (invención)

- 20 Se calentaron 400 ml de metacrilato de metilo (MMA) (Aldrich 99%), previamente destilado, a 80°C, en 2 horas, con agitación magnética, en un matraz de 1 litro. Posteriormente, se añadieron 40 mg de azo-bis-iso-butironitrilo (AIBN) (Aldrich 98%) disueltos en 40 ml de metacrilato de metilo (MMA) (Aldrich 99%), previamente destilado: la mezcla obtenida se calentó, con agitación magnética, a 94°C, en 1 hora, se dejó a dicha temperatura durante 2 minutos, y posteriormente se enfrió en un baño de hielo, obteniéndose un jarabe de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) prepolidimerizado.

- 25 400 ml del jarabe prepolidimerizado obtenido como se ha descrito antes, se cargaron en un matraz de 1 litro, y se añadieron 25 mg de peróxido de lauroilo (Acros 99%) disuelto en metacrilato de metilo (MMA) (Aldrich 99%), previamente destilado, y una cantidad de 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) [en el ejemplo 21 (comparativo)] o del compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I), obtenido como se describe en los ejemplos descritos antes [en ejemplos 22 (invención): compuesto (Ia) del ejemplo 1; en el ejemplo 23 (invención): compuesto (If) del ejemplo 7; y en el ejemplo 24 (invención): compuesto (Ig) del ejemplo 8], de modo que el 30 porcentaje molar de dicho 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) o de dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I), con respecto al metacrilato de metilo (MMA) es igual a 0,3. La mezcla obtenida se desgaseificó, con agitación magnética, con un vacío de 10 mm de mercurio (Hg), durante 45 minutos, a temperatura ambiente (25°C), obteniéndose una disolución que se vertió en el molde descrito a continuación.

- 35 Dicho molde estaba formado por dos láminas de vidrio con dimensiones de 40 x 40 cm y espesor de 6 mm - 10 mm, separadas por juntas de poli(cloruro de vinilo) (PVC) (10 cm de diámetro). Dichas láminas de vidrio se montaron entre mordazas y se presionaron entre sí, hasta que el espacio entre las dos láminas era aproximadamente 6 mm. Después de cerrar la abertura a través de la cual se vertió la disolución mencionada antes con la junta, el molde se sumergió en un baño de agua, a 55°C, durante 48 horas, y después se puso en la estufa y se calentó a 95°C 40 durante 24 horas. Posteriormente, el molde se enfrió a temperatura ambiente (25°C), las mordazas y la junta se retiraron, las láminas de vidrio del molde se separaron, y se recogió la lámina de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) obtenida. La lámina de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) después se cortó en láminas con dimensiones de 30 x 7,5 cm con el fin de llevar a cabo los ensayos de envejecimiento descritos a continuación. Las diferentes láminas obtenidas como se ha descrito antes, se sometieron a envejecimiento acelerado en un ATLAS XenoTest Beta+, 45 equipado con una lámpara de xenón enfriada en aire y con filtro Xenochrome 300, que funciona de acuerdo con el estándar DIN EN ISO 4892-2-A1 2003-11.

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

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

- 50 Por lo tanto, mediante dicha espectroscopía de UV-visible, se determinó la cantidad de compuesto fluorescente presente en las láminas midiendo la absorbancia característica de cada compuesto fluorescente, se sometió a calibración mediante las láminas de referencia que contenían cantidades conocidas de compuesto fluorescente disperso en la propia matriz polimérica.

En las láminas sometidas a envejecimiento acelerado, la espectrofotometría de absorción UV-vis permitía controlar

la reducción de absorbancia en la región visible midiendo el porcentaje de absorbancia relativo (A%) definido como $(A_t)/(A_0)$, es decir, la relación de la absorbancia en el tiempo t (A_t) a la absorbancia en el tiempo 0 (A_0): en particular, los valores de absorbancia (A_t) y (A_0) son la media de los valores de absorbancia medidos en cada lámina en diferentes puntos, en el tiempo t y el tiempo cero, respectivamente.

- 5 La tabla 2 da los valores de porcentaje de absorbancia relativa (A%) $[(A_t)/(A_0)]$ según el tiempo de envejecimiento [t (h)].

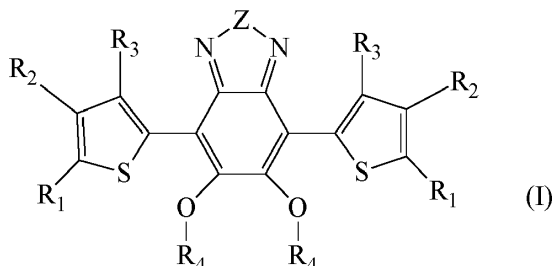
Tabla 2

	(A%) $[(A_t)/(A_0)]$			
t (h)	Ejemplo 21 (DTB)	Ejemplo 22 [compuesto (Ia)]	Ejemplo 23 [compuesto (If)]	Ejemplo 24 [compuesto (Ig)]
0	100	100	100	100
300	84	93	98	96
500	66	87	100	95
900	-	79	96	91
1000	51	-	-	-
1500	32	64	93	85
1800	17	-	92	82
2000	-	-	-	-

- 10 A partir de los datos dados en la tabla 2, se puede inferir que los compuestos fluorescentes según la presente invención (Ejemplos 22 y 24) tienen un porcentaje de absorbancia relativa mayor (A%) incluso después de una serie de horas de envejecimiento, con respecto al 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) conocido en la técnica [Ejemplo 21 (comparativo)].

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I):



en la que:

5 - Z representa un átomo de azufre, un átomo de oxígeno, un átomo de selenio; o un grupo NR_5 en el que R_5 se selecciona de grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineales o ramificados, o de grupos arilo opcionalmente sustituidos;

- R_1 , R_2 y R_3 , que son iguales o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineales o ramificados, que contienen opcionalmente heteroátomos, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos alcoxilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineales o ramificados opcionalmente sustituidos, grupos fenoxilo opcionalmente sustituidos, o grupos $-\text{OCOR}_6$ en los que R_6 se selecciona de grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ lineales o ramificados, o es un grupo ciano;

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

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

20 - R_4 , que son iguales o diferentes, se seleccionan de grupos arilo opcionalmente sustituidos.

2. Compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido según la reivindicación 1, en donde dicha fórmula general (I):

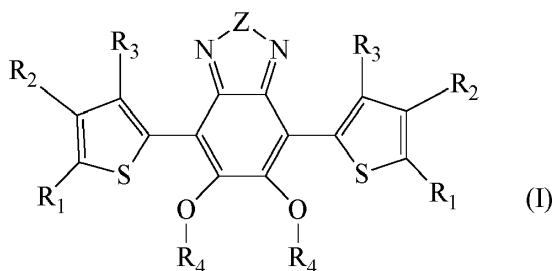
- Z representa un átomo de azufre;

25 - R_1 , que son iguales, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos arilo opcionalmente sustituidos, tales como 2,6-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-di-*iso*-propilfenilo, naftilo;

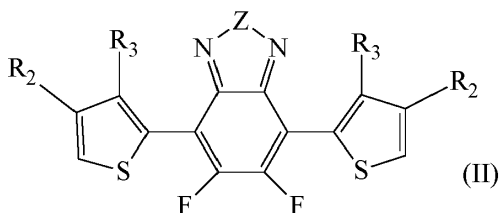
- R_2 y R_3 , que son iguales, representa un átomo de hidrógeno;

- R_4 , que son iguales, se seleccionan de grupos arilo opcionalmente sustituidos, tales como fenilo, *t*-butilfenilo, naftilo, 2,6-dimetilfenilo, difenilo.

30 3. Procedimiento para la preparación de un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I):



en la que Z tiene los mismos significados descritos antes, R_1 , que son iguales entre sí, representan un átomo de hidrógeno, R_2 y R_3 , tienen los mismos significados descritos antes, que comprende hacer reaccionar al menos un compuesto de benzoheterodiazol disustituido fluorado de fórmula (II):



en la que Z tiene los mismos significados descritos antes, R₂ y R₃, tienen los mismos significados descritos antes, con al menos un alcohol arílico de fórmula general (III):



- 5 en la que R₄ tiene los mismos significados descritos antes; usándose dicho compuesto de diarilbenzoheterodiazol disustituido fluorado de fórmula general (II) y dicho alcohol arílico de fórmula general (III) en relaciones molares en el intervalo de 1:2 a 1:10.

4. Procedimiento para la preparación de un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) según la reivindicación 3, en donde dicho procedimiento se lleva a cabo:

- 10 - en presencia de al menos una base orgánica débil seleccionada de:

carboxilatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, o sus mezclas;

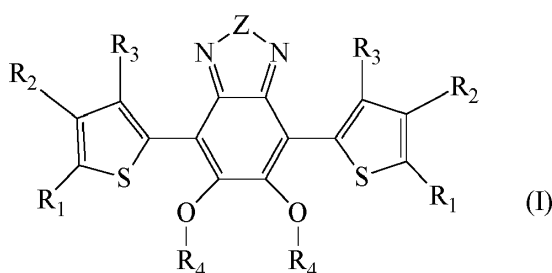
carbonatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, o sus mezclas;

- 15 bicarbonatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, o sus mezclas; usándose dicho compuesto de diarilbenzoheterodiazol disustituido fluorado de fórmula general (II) y dicha base orgánica débil en relaciones molares en el intervalo de 1:1 a 1:10; y/o

- 20 - en presencia de al menos un disolvente orgánico seleccionado de éteres tales como 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahydrofurano, o sus mezclas; hidrocarburos tales como tolueno, xileno, o sus mezclas; disolventes apróticos dipolares tales como, N,N-dimetilformamida, N-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido; o sus mezclas; usándose dicho compuesto de diarilbenzoheterodiazol disustituido fluorado de fórmula general (II) en dicho disolvente orgánico en una cantidad tal para así tener una concentración molar en dicho disolvente orgánico en el intervalo de 0,05 M a 2 M;

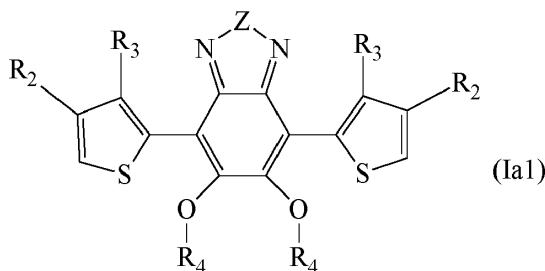
- a una temperatura en el intervalo de 60°C a 150°C, durante un tiempo en el intervalo de 1 hora a 24 horas.

5. Procedimiento para la preparación de un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I):

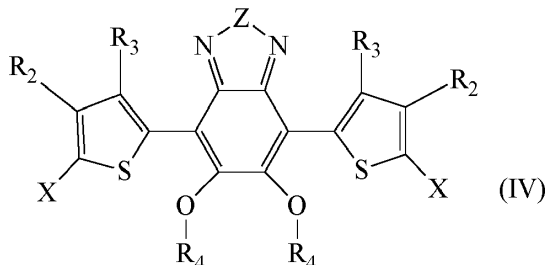


- 25 en la que Z tiene los mismos significados descritos antes, R₁, R₂ y R₃ son iguales o diferentes y al menos uno de R₁, R₂ y R₃ es/son diferentes de hidrógeno, que comprende las siguientes etapas:

(a) hacer reaccionar al menos un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (Ia1):



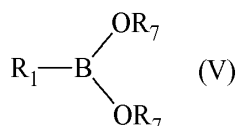
en la que Z, R₂, R₃ y R₄, tienen los mismos significados como se ha descrito antes, con al menos un compuesto seleccionado de *N*-halogenoimidazoles tales como *N*-bromosuccinimida, *N*-bromoftalimida, *N*-yodosuccinimida, *N*-yodoftalimida, obteniéndose un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol halogenado disustituido de fórmula general (IV):



en la que Z, R₂, R₃ y R₄, tienen los mismos significados como se han descrito antes, y X es un átomo de halógeno seleccionado de bromo, yodo; usándose dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (Ia1) y dicho compuesto seleccionado de *N*-halogenoimidazoles en relaciones molares en el intervalo de 1:2 a 1:3;

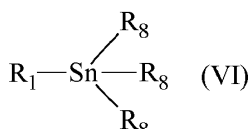
(b) hacer reaccionar el compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (IV) obtenido en la etapa (a) con:

(i) al menos un compuesto de aril-boro de general formula (V):



en la que R₁ tiene los mismos significados descritos antes, con la condición de que el sustituyente R₁ no representa un átomo de hidrógeno, y los sustituyentes R₇ representan un átomo de hidrógeno, o se pueden seleccionar de grupos alquilo C₁-C₁₀ lineales o ramificados, o grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, o los dos sustituyentes R₇ pueden estar opcionalmente unidos entre sí para así formar, junto con los otros átomos a los que están unidos, un anillo cíclico, como en el caso de los ésteres de pinacol del ácido borónico o de los ésteres de 1,3-propanodiol del ácido borónico; o

(ii) con al menos un compuesto aril-estannilado de fórmula general (VI):



en la que R₁ tiene los mismos significados descritos antes, con la condición de que el sustituyente R₁ no representa un átomo de hidrógeno, y los sustituyentes R₈ se pueden seleccionar de grupos alquilo C₁-C₈ lineales o ramificados;

usándose dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (IV) y dicho compuesto de aril-boro de fórmula general (V), o dicho compuesto aril-estannilado de fórmula general (VI), en relaciones molares en el intervalo de 1:2 a 1:5.

6. Procedimiento para la preparación de un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) según la reivindicación 5, en donde dicha etapa (a) se lleva a cabo en presencia de al menos un disolvente orgánico seleccionado de: éteres tales como 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, o sus mezclas; disolventes clorados tales como diclorometano, cloroformo, o sus mezclas; disolventes apróticos dipolares tales como, *N,N*-dimetilformamida, *N*-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido; o sus mezclas; usándose dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (Ia1) en dicho disolvente orgánico en una cantidad tal para así tener una concentración molar en dicho disolvente orgánico en el intervalo de 0,01 M a 5 M; a una temperatura en el intervalo de 20°C a 50°C, durante un tiempo en el intervalo de 1 hora a 24 horas.

7. Procedimiento para la preparación de un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) según la reivindicación 5 o 6, en donde dicha etapa (b) se lleva a cabo:

- en presencia de catalizador de paladio que contiene al menos un compuesto seleccionado de paladio en estado de oxidación (0) o (II) tal como paladio-tetrakis(trifenilfosfina) [Pd(PPh₃)₄], dicloruro de bis-trifenilfosfina-paladio [PdCl₂(PPh₃)₂]; usándose dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general

(IV) y dicho catalizador en relaciones molares en el intervalo de 1:0,15 a 1:0,01; y/o

- en presencia de al menos una base orgánica débil seleccionada de:

carboxilatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, o sus mezclas;

carbonatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, o sus mezclas;

- 5 bicarbonatos de metales alcalinos o de metales alcalinotérreos, o sus mezclas; usándose dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (IV) y dicha base orgánica débil en relaciones molares en el intervalo de 1:1 a 1:20; y/o

- 10 - en presencia de al menos un disolvente orgánico seleccionado de: éteres tales como 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, o sus mezclas; hidrocarburos tales como tolueno, xileno, o sus mezclas; disolventes apróticos dipolares tales como *N,N*-dimetilformamida, *N*-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, o sus mezclas; o sus mezclas; opcionalmente mezclado con al menos un alcohol tal como metanol, etanol, *n*-propanol, iso-propanol, o sus mezclas; usándose dicho compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (IV) en dicho disolvente orgánico en una cantidad tal para así tener una concentración molar en dicho disolvente orgánico en el intervalo de 0,01 M a 2 M;

- 15 - a una temperatura en el intervalo de 50°C a 140°C, durante un tiempo en el intervalo de 2 horas a 36 horas.

8. Concentrador solar luminiscente (LSC) que incluye al menos un compuesto de diariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) según la reivindicación 1 o 2.

9. Dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) que comprende al menos una célula fotovoltaica (o célula solar) y al menos un concentrador solar luminiscente (LSC) según la reivindicación 8.

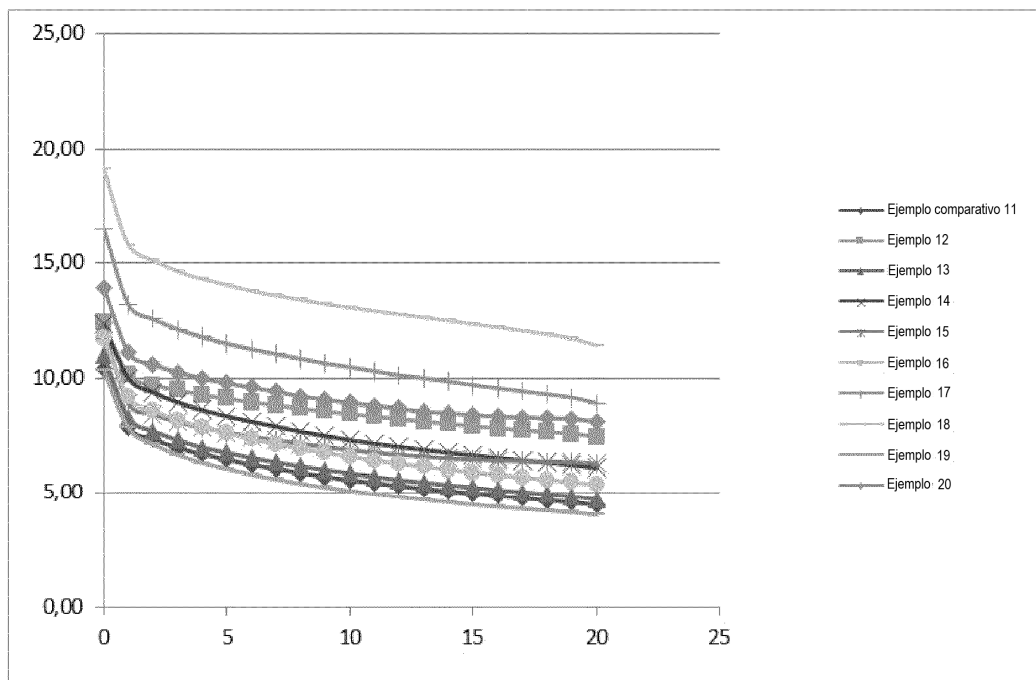


FIGURA 1

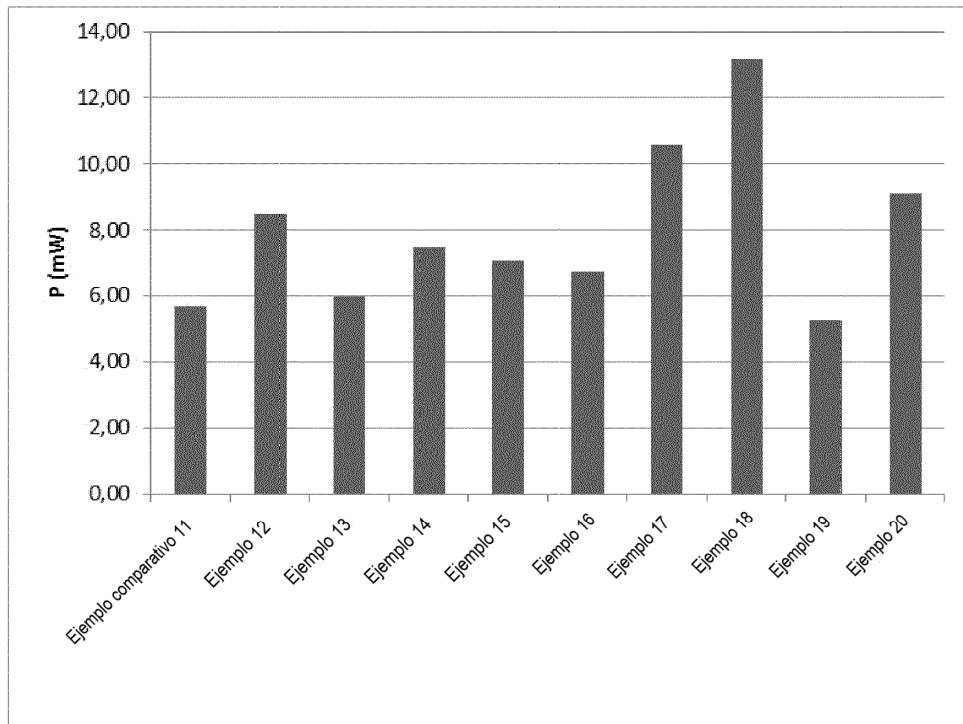


FIGURA 2