

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 789 400**

51 Int. Cl.:

**C07D 495/04** (2006.01)

**H01G 9/20** (2006.01)

**H01L 51/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.05.2016 PCT/EP2016/060935**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2016 WO16180988**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.05.2016 E 16725066 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.04.2020 EP 3294744**

54 Título: **Derivados de indacen-4-ona, procedimiento para su preparación y polímeros que los contienen**

30 Prioridad:

**14.05.2015 IT MI20150676**

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

**26.10.2020**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PO, RICCARDO y  
BIANCHI, GABRIELE**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 789 400 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

Derivados de indacen-4-ona, procedimiento para su preparación y polímeros que los contienen

La presente invención se refiere a un derivado de indacen-4-ona.

Más en particular, la presente invención se refiere a un derivado de indacen-4-ona que contiene heteroátomos.

- 5 La presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de dicho derivado de indacen-4-ona, a través de un procedimiento de varias etapas descrito posteriormente.

Dicho derivado de indacen-4-ona puede ser usado ventajosamente en la síntesis de polímeros donadores de electrones, en el que dichos polímeros son un objetivo adicional de la presente invención.

- 10 Como una consecuencia, la presente invención se refiere también a un polímero que comprende un derivado de indacen-4-ona, en el que dicho polímero tiene las fórmulas generales (IX), (X) o (XI), reportadas posteriormente.

Dicho polímero puede ser usado ventajosamente en la construcción de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares), tales como por ejemplo celdas fotovoltaicas (o celdas solares), módulos fotovoltaicos (o módulos solares), sobre un soporte rígido o flexible.

- 15 El documento US2014151680 (A1) divulga un compuesto de polímero que comprende una unidad estructural representada por la fórmula (1) y en el que en particular (4) son derivados de indacen-4-ona.

M. L. KESHTOV ET AL, "New narrow-band-gap conjugated copolymers based on benzodithiophene: Synthesis and photovoltaic properties", POLYMER SCIENCE SERIES B, (20140101), vol. 56, no. 1, es una revisión que reporta nuevos copolímeros conjugados con brecha de banda estrecha, para los cuales se dan datos, incluyendo también valores de "brecha de banda", que resultan siendo inferiores a 2 eV.

- 20 Los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) son dispositivos capaces de convertir la energía de la radiación de luz, en energía eléctrica. Al día de hoy, la mayoría de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) que pueden ser usados para aplicaciones prácticas, hacen uso de las propiedades físicas y químicas de materiales fotoactivos de un tipo inorgánico, en particular silicio cristalino de alta pureza. Debido a los elevados costes de fabricación del silicio, sin embargo la investigación científica ha orientado sus esfuerzos desde hace tiempo al desarrollo de materiales alternativos de un tipo orgánico, que tengan una estructura de oligómero o polímero  
25 conjugado, con el propósito de obtener dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) orgánicos tales como, por ejemplo, celdas fotovoltaicas (o celdas solares) orgánicas. En efecto, a diferencia del silicio cristalino de alta pureza, dichos materiales de un tipo orgánico se caracterizan por una relativa facilidad de síntesis, bajo coste de producción, bajo peso en los correspondientes dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) orgánicos, y también dichos  
30 materiales de un tipo orgánico permiten ser reciclados al final del ciclo de vida del dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) orgánico en el cual son usados.

Las ventajas mencionadas anteriormente hacen energética y económicamente atractivo el uso de dichos materiales de un tipo orgánico, a pesar de posibles menores eficiencias ( $\eta$ ) en los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) orgánicos así obtenidos, en comparación con dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) inorgánicos.

- 35 El funcionamiento de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) orgánicos tales como, por ejemplo, celdas fotovoltaicas (o celdas solares) orgánicas, se basa en el uso combinado de un compuesto que acepta electrones y un compuesto donador de electrones. Los compuestos que aceptan electrones más ampliamente usados en el estado de la técnica en dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) orgánicos, son los derivados de fullereno, en particular PC61BM (éster de ácido 6,6-fenil-C<sub>61</sub>-metil butírico) o PC71BM (éster de ácido 6,6-fenil-C<sub>71</sub>-metil butírico),  
40 que han rendido mayores eficiencias cuando se mezclan con compuestos donadores de electrones seleccionados de polímeros que tienen conjugación  $\pi$ , tales como por ejemplo derivados de politiofenos ( $\eta > 5\%$ ), de policarbazoles ( $\eta > 6\%$ ), de poli(tienotiofeno)benzoditiofeno (PTB) ( $\eta > 8\%$ ).

Se sabe que el proceso elemental de conversión de luz en corriente eléctrica en una celda fotovoltaica (o celda solar) orgánica, tiene lugar a través de las siguientes etapas:

- 45 1. Absorción de un fotón por parte del compuesto donador de electrones con la formación de un excitón, que es un par de "electrón-brecha (o hueco) electrónica" transportador de carga;
2. difusión del excitón en una región del compuesto donador de electrones hasta la interfaz con el compuesto que acepta electrones;
3. Disociación del excitón en dos transportadores de carga: electrón (-) en la fase que acepta (es decir en el

compuesto que acepta electrones) y brecha electrónica [(o hueco) (+)] en la fase de donador (es decir en el compuesto donador de electrones);

4. Transporte de las cargas así formadas al cátodo (electrón vía el compuesto que acepta electrones) y al ánodo [brecha (o hueco) electrónica vía el compuesto donador de electrones], con la generación de una corriente eléctrica en el circuito de la celda fotovoltaica (o celda solar) orgánica.

El proceso de fotoabsorción con formación del excitón y subsiguiente transferencia del electrón al compuesto que acepta electrones, comprende la excitación de un electrón desde el HOMO ("Orbital Molecular con la Más Alta Ocupación") hasta el LUMO ("Orbital Molecular con la Más Baja Desocupación") del compuesto donador de electrones y, a continuación, el paso desde el último al LUMO del compuesto que acepta electrones.

- 10 Dado que la eficiencia de una celda fotovoltaica (o celda solar) orgánica depende del número de electrones libres que se generan a través de la disociación de los excitones, lo cual a su vez tiene correlación directa con el número de fotones absorbidos, una de las características estructurales de los compuestos donadores de electrones que tiene el más grande efecto sobre tal eficiencia, es la diferencia en energía entre los orbitales HOMO y LUMO del compuesto donador de electrones, que es la denominada "brecha de banda". El valor de longitud de onda máxima al cual el compuesto donador de electrones es capaz de recolectar y convertir efectivamente fotones en energía eléctrica, que es el proceso conocido como "cosecha del luz" o "cosecha de fotones", depende de esta diferencia, en particular. Con objeto de obtener corrientes eléctricas aceptables, la "brecha de banda", que es la diferencia en energía entre los HOMO y LUMO del compuesto donador, por un lado no debería ser demasiado alta de modo que el número más grande de fotones pueda ser absorbido, pero por otro lado no debería ser demasiado baja, porque esto podrían reducir el voltaje en los electrodos del dispositivo.

- 25 En la manera más simple de operación, las celdas fotovoltaicas (o celdas solares) orgánicas son manufacturadas mediante la introducción de una capa delgada (aproximadamente 100 nanómetros) de una mezcla del compuesto que acepta electrones y el compuesto donador de electrones, entre dos electrodos que usualmente consisten en óxido de indio-estaño (ITO) (ánodo) y aluminio (Al) (cátodo) (una arquitectura conocida como "heterounión a granel"). En general, con objeto de producir una capa de este tipo, se prepara una solución de los dos compuestos y entonces se crea una película fotoactiva sobre el ánodo [óxido de indio-estaño (ITO)] partiendo de dicha solución, usando técnicas adecuadas de deposición tales como, por ejemplo, recubrimiento con giro, recubrimiento por atomización, impresión con chorro de tinta y similares. Finalmente, el electrodo opuesto [es decir el cátodo de aluminio (Al)] es depositado sobre la película seca. Opcionalmente, entre los electrodos y la película fotoactiva pueden introducirse otras capas adicionales capaces de ejecutar funciones específicas de una naturaleza eléctrica, óptica o mecánica.

- 35 En general, con objeto de promover que las brechas (o huecos) electrónicas alcancen al ánodo [óxido de indio-estaño (ITO)] y al mismo tiempo bloqueen el transporte de electrones, mejorando así la cosecha de carga por el electrodo e inhibiendo el fenómeno de recombinación, antes de que se cree la película fotoactiva de la mezcla de compuesto que acepta y compuesto donador como se describió anteriormente, se deposita una película partiendo de una suspensión acuosa de PEDOT:PSS [poli(3,4- etilen dióxido tiofeno) poliestireno sulfonato], usando técnicas adecuadas de deposición tales como, por ejemplo, recubrimiento por giro, recubrimiento por atomización, impresión con chorro de tinta y similares.

- 40 El compuesto donador de electrones más comúnmente usado en la construcción de celdas fotovoltaicas (o celdas solares) orgánicas es poli(3-hexiltiofeno) (P3HT) regiorregular. Este polímero tiene características ópticas y electrónicas óptimas (buenos valores para los orbitales HOMO y LUMO, un buen coeficiente de absorción polar), buena solubilidad en los solventes que se usan para fabricar celdas fotovoltaicas (o celdas solares), y discreta movilidad para la brecha electrónica.

- 45 Otros ejemplos de polímeros que puede ser usados ventajosamente como compuestos donadores de electrones son: polímero de PCDTBT {poli[N-9"-heptadecanil-2,7-carbazol-alt-5,5-(4',7'-di-2-tienil-2',1',3'-benzotiadiazol]}}, polímero de PCPDTBT {poli[2,6-(4,4-bis-(2-etilhexil)-4H-ciclopenta[2,1-b;3,4-b']-ditiófeno)-alt-4,7-(2,1,3-benzotiadiazol)}}.

- 50 También se conocen los compuestos donadores de electrones que contienen unidades de benzoditiofenilo, que tienen una estructura similar a poli(3-hexiltiofeno) (P3HT), en los cuales sin embargo las unidades de tiofeno están transformadas en forma plana mediante anillos de benceno. Adicionalmente a la reducción del potencial de oxidación de dichos compuestos donadores de electrones, esta característica mejora su estabilidad en el aire y asegura que ellos se empaquen fácilmente y, como una consecuencia, tienen un elevado orden molecular durante la producción de la película fotoactiva: esto se refleja en excelentes propiedades de transporte de carga [electrones o brechas (huecos) electrónicas]. Como una consecuencia, pueden producirse dispositivos fotovoltaicos del más alto desempeño, a través del uso de compuestos donadores de electrones que contienen unidades de benzoditiofenilo.

Por ejemplo, los compuestos donadores de electrones que contienen unidades de benzoditiofeno son descritos por Huo L. et al. en el artículo: "Synthesis of a polythieno[3,4-b]thiophene derivative with a low-lying HOMO level and its application in polymer celda solars", "Chemical Communication" (2011), vol. 47, pp. 8850-8852. Dicho artículo describe la preparación de un derivado de politieno[3,4-b]tiofeno mediante copolimerización entre un benzoditiofeno plano que tiene un bajo valor HOMO y una unidad de tieno[3,4-b]tiofenilo.

Se sabe que el benzoditiofeno y/o sus isómeros [por ejemplo benzo[1,2-b:4,5-b]ditiofeno, o (BDT), y benzo[2,1-b:3,4-b]ditiofeno, o (BDP)] son compuestos de interés significativo, cuya síntesis ha sido objeto de varias investigaciones.

En general, los materiales donadores de electrones usados en celdas fotovoltaicas de alta eficiencia están representados casi exclusivamente por polímeros, en los cuales una unidad rica en electrones se alterna con una unidad pobre en electrones. Por ejemplo, pueden hallarse detalles adicionales respecto a dichos polímeros, en los siguientes artículos: Yu L. et al., "How to design low bandgap polymers for highly efficient organic celda solars", "Materials Today" (2014), vol. 17, no. 1, pp. 11-15; You W. et al., "Structure-Property Optimizations in Donor Polymers via Electronics, Substituents, and Side Chains Toward High Efficiency Celda solars", "Macromolecular Rapid Communications" (2012), vol. 33, pp. 1162-1177; Havinga E. E. et al., "A new class of small band-gap organic polymer conductors", "Polymer Bulletin" (1992), vol. 29, pp. 119-126.

Sin embargo, no siempre dichos polímeros donadores de electrones han probado ser los mejores. En efecto, dado que el flujo de fotones de radiación solar que alcanza la superficie de la tierra tiene un máximo para valores de energía alrededor de 1.8 eV (correspondientes a una radiación que tiene una longitud de onda de aproximadamente 700 nm), el proceso conocido como "cosecha de luz" o "cosecha de fotones" no es muy eficiente debido a los elevados valores de brecha de banda (en general mayores a 2 eV - 3 eV), que caracterizan muchos de los previamente mencionados polímeros donadores de electrones, y sólo parte de la totalidad de la radiación solar es convertida en energía eléctrica.

Con objeto de mejorar el rendimiento del proceso conocido como "cosecha del luz" o "cosecha de fotones" y, en consecuencia, la eficiencia de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) orgánicos, por ello es esencial identificar nuevos polímeros donadores de electrones capaces de capturar y convertir las longitudes de onda de radiación solar que tienen la más baja energía, esto es polímeros donadores de electrones caracterizados por valores de brecha de banda menores que aquellos de los polímeros usados típicamente como donadores de electrones.

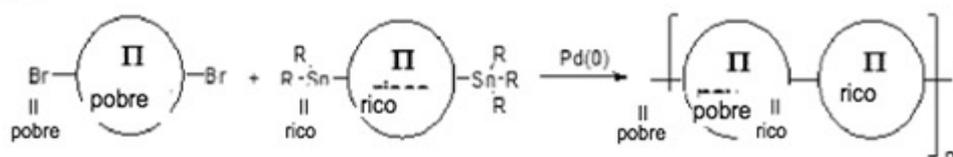
Por ello, se han hecho esfuerzos en la técnica para identificar polímeros donadores de electrones, que tengan un bajo valor de brecha de banda (es decir un valor de brecha de banda inferior a 2 eV).

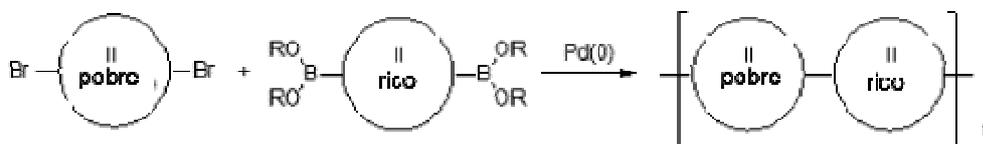
Por ejemplo, una de las estrategias más comúnmente usada para obtener polímeros donadores de electrones que tienen un bajo valor de brecha de banda, es sintetizar polímeros conjugados de modo alternante, que comprenden unidades ricas en electrones (donadores) y pobres en electrones (que aceptan). Por ejemplo Chen J. et al. en el artículo "Development of Novel Conjugated Donor Polymers for High-Efficiency Bulk-Heterojunction Photovoltaic Devices", "Account of Chemical Research" (2009), vol. 42(11), pp. 1709-1718, describen una síntesis de dicho tipo.

Generalmente, los procesos para la preparación de los polímeros conjugados alternantes mencionados anteriormente prevén el uso de dos monómeros, es decir un monómero rico en electrones (rico en  $\pi$ ) y un monómero pobre en electrones (pobre en  $\pi$ ), suministrados adecuada y selectivamente con grupos funcionales que reaccionan juntos para formar el polímero final. Por ello, la estrategia de síntesis prevé dos rutas de síntesis separadas, de varias etapas (síntesis del monómero rico en electrones y síntesis del monómero pobre en electrones), que pueden ser también muy complejas y comprenden diferentes etapas (por ejemplo, hasta 22 etapas), antes de obtener el polímero deseado. La etapa final prevé generalmente una reacción de polimerización (en particular, en el caso de polímeros de alta eficiencia) a base de la reacción "de *acoplamiento cruzado*" catalizada por complejos de paladio, que trabaja de acuerdo con una reacción de Stille (diagrama 1) o una reacción de Suzuki (diagrama 2):

en la cual R, que pueden ser los mismos o diferentes, representan un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado;

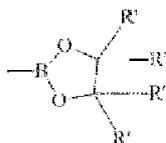
**Diagrama 1**



**Diagrama 2**

en el cual R, que son los mismos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, o los grupos OR junto con otros átomos a los cuales están enlazados, pueden formar un anillo heterocíclico que tiene la siguiente fórmula:

5



en la cual los sustituyentes R', que son los mismos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno, o un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, y B es boro.

- 10 Generalmente, las reacciones de Stille y Suzuki mencionadas anteriormente son catalizadas por cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (II) [PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], como tal o preparado in situ a partir de cloruro de paladio (PdCl<sub>2</sub>) y trifenilfosfina, o de paladio(0)-tetrakis(trifenilfosfina) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], o de acetato de paladio(II) [Pd(OAc)<sub>2</sub>], o de otras fosfinas tales como, por ejemplo, tri-orto-toluil fosfina o tri-para-toluil fosfina.

- 15 Las reacciones de Stille y Suzuki pueden ser llevadas a cabo en solventes seleccionados, por ejemplo, de éteres (por ejemplo, 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano); hidrocarburos (por ejemplo, tolueno, xileno); solventes apróticos dipolares [por ejemplo, N,N-dimetilformamida (DMF), N-metil-2-pirrolidona (NMP), dimetilsulfóxido (DMSO)]. Generalmente, las temperaturas de reacción varían de 80°C a 160°C.

En el caso de la reacción de Suzuki, tiene que añadirse una solución acuosa saturada de bicarbonato de sodio o de bicarbonato de potasio, o una solución acuosa saturada de carbonato de sodio o carbonato de potasio.

- 20 Generalmente, el producto obtenido al final de las reacciones mencionadas anteriormente, es decir el polímero, es precipitado en alcohol tal como, por ejemplo, metanol, el precipitado obtenido es lavado con un solvente tal como, por ejemplo, heptano o etil éter, obteniendo un residuo que es disuelto nuevamente en un solvente tal como, por ejemplo, cloroformo o clorobenceno y precipitado nuevamente en alcohol tal como, por ejemplo, metanol.

Sin embargo, los procedimientos descritos anteriormente pueden mostrar algunas desventajas.

- 25 Por ejemplo, en el caso de la reacción de Stille (diagrama 1), los compuestos de estanilato usados en la reacción no pueden ser purificados fácilmente usando técnicas normales de laboratorio. Como una consecuencia, se obtienen bajos rendimientos de los compuestos de estanilato, porque durante la purificación se pierden cantidades significativas de los mismos. Además, los procesos reportados en los diagramas mencionados anteriormente, requieren el uso de sustancias altamente inflamables y peligrosas tales como, por ejemplo, alquilos de litio, y condiciones de trabajo perfectamente anhidras. Además, los derivados orgánicos de estaño son sustancias que son altamente tóxicas al hombre y perjudiciales para el ambiente.

- 30 En el caso de la reacción de Suzuki (diagrama 2), se usan los correspondientes derivados de ácido o éster de boro, en lugar de derivados de boro. Sin embargo, también los derivados de boro pueden mostrar algunas desventajas. En efecto, incluso en este caso su purificación no es simple y está acompañada frecuentemente por degradación parcial de los derivados de boro.

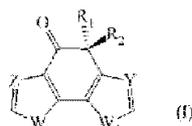
- 35 A diferencia de los compuestos de estanilato, los ésteres de boro no son sustancias que sean tóxicas y perjudiciales para el ambiente. Sin embargo, como los compuestos de estanilato, su preparación requiere el uso de sustancias altamente inflamables y peligrosas tales como alquilos de litio, y condiciones de trabajo perfectamente anhidras.

- 40 Además, todavía es de gran interés el estudio de nuevos compuestos donadores de electrones y/o de nuevos polímeros que tienen un bajo valor de brecha de banda (es decir un valor de brecha de banda de menor a 2 eV).

Por ello, se ha fijado el problema de hallar un compuesto capaz de ser usado como una unidad de monómero en la síntesis de polímeros donadores de electrones, que a su vez pueda ser usado en la construcción de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) y que sea capaz de superar las desventajas mencionadas anteriormente.

5 Se ha hallado ahora un proceso para la preparación de un derivado de indacen-4-ona que puede ser usado ventajosamente como una unidad de monómero en la síntesis de polímeros donadores de electrones, que tiene un bajo valor de brecha de banda (es decir un valor de brecha de banda menor a 2 eV), que a su vez puede ser usado en la construcción de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares).

Por ello, un objetivo de la presente invención se refiere a un proceso para la preparación de un derivado de indacen-4-ona que tiene la fórmula general (I):



en la cual W, W<sub>1</sub>, Z, Y, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen los significados como sigue:

- W y W<sub>1</sub>, que son los mismos o diferentes, preferiblemente los mismos, representan un átomo de oxígeno; un átomo de azufre; un grupo N-R<sub>3</sub> en el cual R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, o es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, lineales o ramificados;

15 - Z y Y, que son los mismos o diferentes, preferiblemente los mismos, representan un átomo de nitrógeno; o un grupo C-R<sub>4</sub> en el cual R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno, o es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, lineales o ramificados; grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos, grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, grupos polietilenoóxido R<sub>5</sub>-O-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub>- en los cuales R<sub>5</sub> es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, lineales o ramificados, y n es un entero que varía de 1 a 4, grupos -R<sub>6</sub>-OR<sub>7</sub> en los cuales R<sub>6</sub> es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, lineales o ramificados y R<sub>7</sub> representa un átomo de hidrógeno o es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, lineales o ramificados, o es seleccionado de entre grupos polietilenoóxido R<sub>5</sub>-[OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]<sub>n</sub>- en los cuales R<sub>5</sub> tiene los mismos significados como se reportaron anteriormente y n es un entero que varía de 1 a 4, grupos -COR<sub>8</sub> en los cuales R<sub>8</sub> es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, lineales o ramificados, grupos -COOR<sub>9</sub> en los que R<sub>9</sub> es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, lineales o ramificados; o representan un grupo -CHO, o un grupo ciano (-CN);

20

25

- R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que son los mismos o diferentes, son seleccionados de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, lineales o ramificados; grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos arilo opcionalmente sustituidos; grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos; grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>, lineales o ramificados; grupos polietilenoóxido R<sub>5</sub>-O-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub>- en los cuales R<sub>5</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente y n es un entero que varía de 1 a 4;

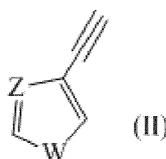
30

- grupos R<sub>6</sub>-OR<sub>7</sub> en los cuales R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> tienen los mismos significados reportados anteriormente; grupos -COR<sub>8</sub> en los cuales R<sub>8</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente; grupos -COOR<sub>9</sub> en los cuales R<sub>9</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente; o representa un grupo -CHO, o un grupo (-CN);

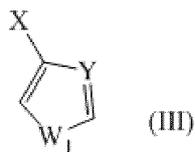
35

que comprende las siguientes etapas:

(a) causar que por lo menos un compuesto de heteroarilo que incorpora un grupo alquino terminal, que tiene la fórmula general (II):

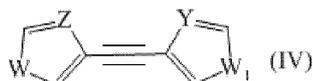


en la cual W y Z tienen los mismos significados reportados anteriormente, reaccione con por lo menos un compuesto de heteroarilo halogenado que tiene la fórmula general (III):



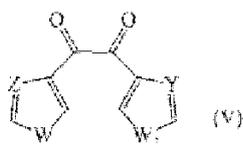
en la cual  $W_1$  y Y tienen los mismos significados reportados anteriormente y X representa un átomo de halógeno seleccionado de entre cloro, bromo, yodo, para obtener un compuesto que tiene la fórmula general (IV):

5



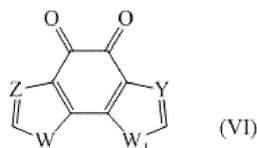
en la cual W, Z,  $W_1$  y Y tienen los mismos significados reportados anteriormente;

10 (b) causar que por lo menos un compuesto que tiene la fórmula general (IV) obtenido en la etapa (a) reaccione en presencia de por lo menos un catalizador que contiene paladio y de por lo menos un catalizador que contiene cobre, para obtener un compuesto que tiene la fórmula general (V):



15 en la cual W, Z,  $W_1$  y Y tienen los mismos significados reportados anteriormente;

(c) causar que por lo menos un compuesto que tiene la fórmula general (V) obtenido en la etapa (b) reaccione con por lo menos una sal de hierro para obtener un compuesto que tiene la fórmula general (VI):



20

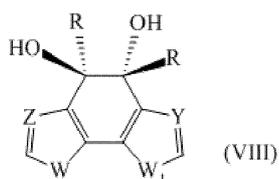
en la cual W, Z,  $W_1$  y Y tienen los mismos significados reportados anteriormente;

(d) causar que por lo menos un compuesto que tiene la fórmula general (VI) obtenido en la etapa (c) reaccione con por lo menos un bromuro de alquil magnesio que tiene la fórmula general (VII):

25



en la cual R representa un grupo alquilo  $C_1$ - $C_{20}$  lineal o ramificado, para obtener un compuesto que tiene la fórmula general (VIII):



30

en la cual R, W, Z,  $W_1$  y Y tienen los mismos significados reportados anteriormente;

(e) causar que por lo menos un compuesto que tiene la fórmula general (VIII) obtenido en la etapa (d) reaccione con

por lo menos un ácido orgánico fuerte, para obtener un derivado de indacen-4-ona que tiene la fórmula general (I).

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

- W y W<sub>1</sub>, que son los mismos, representan un átomo de azufre;

- Z y Y, que son los mismos, representan un grupo C-R<sub>4</sub>, en el cual R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno;

5 - R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que son los mismos, representan un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente son un grupo n-octilo.

Dicho proceso hace posible evitar el uso de compuestos de estanilato o boronato, con un ahorro consecuente de tiempos de proceso y costes, así como efectos adversos sobre el ambiente y/o la salud de los operadores. Además, dicho proceso hace posible reducir la cantidad de residuos de metal presentes en los copolímeros obtenidos, así como obtener copolímeros libres de estaño.

10 Para el propósito de la presente memoria y de las siguientes reivindicaciones, las definiciones de intervalos numéricos incluirá siempre los extremos, a menos que se especifique de otra forma.

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

15 Por el término "grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>" se indican grupos alquilo lineales o ramificados, saturados o insaturados, que tienen de 1 a 20 átomos de carbono. Son ejemplos específicos de grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquilo: metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, t-butilo, pentilo, etil-hexilo, hexilo, heptilo, n-octilo, nonilo, decilo, dodecilo.

20 Por el término "grupos cicloalquilo" se entienden grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 30 átomos de carbono. dichos grupos cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, que son los mismos o diferentes, seleccionados de entre átomos de halógeno tal como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, preferiblemente flúor; grupos hidroxilo, grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; grupos tioalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; grupos tri-alquil C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> sililo; grupos polietileno; grupos ciano; grupos amino; grupos mono- o dialquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> amina; grupos nitro. Son ejemplos específicos de grupos cicloalquilo: ciclopropilo, 2,2-difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, metoxiciclohexilo, fluorociclohexilo, fenilciclohexilo, decaleno, abietilo.

25 Por el término "grupos arilo" se indican grupos aromáticos carbocíclicos que tienen de 6 a 60 átomos de carbono. Dichos grupos arilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, que son los mismos o diferentes, seleccionados de átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, preferiblemente flúor; grupos hidroxilo, grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; grupos tioalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; grupos tri-alquil C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub> sililo; grupos polietileno; grupos ciano; grupos amino; grupos mono- o dialquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> amina; grupos nitro. Son ejemplos específicos de grupos arilo: fenilo, metilfenilo, trimetilfenilo, metoxifenilo, hidroxifenilo, feniloxifenilo, fluorofenilo, pentafluorofenilo, fluorofenilo, bromofenilo, nitrofenilo, dimetilaminofenilo, naftilo, fenilnaftilo, fenantreno, antraceno.

35 Por el término "grupos heteroarilo" se entienden grupos heterocíclicos aromáticos con cinco o seis átomos, incluyendo benzocondensados y grupos heterobicíclicos contienen de 4 a 60 átomos de carbono y de 1 a 4 heteroátomos seleccionados de nitrógeno, oxígeno, azufre, silicio, selenio, fósforo. Dichos grupos heteroarilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, que son los mismos o diferentes, seleccionados de átomo de halógeno tal como, por ejemplo, flúor, cloro, bromo, preferiblemente flúor; grupos hidroxilo, grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; grupos tioalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; grupos tri-alquil C<sub>3</sub>-C<sub>24</sub>; grupos polietileno; grupos ciano; grupos amino; grupos mono- o dialquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> amina; grupos nitro. Son ejemplos específicos de grupos heteroarilo: piridina, metilpiridina, metoxipiridina, fenilpiridina, fluoropiridina, pirimidina, piridazina, pirazina, triazina, tetrazina, quinolina, quinoxalina, quinazolina, furano, tiofeno, hexiltiofeno, bromotiofeno, dibromotiofeno, pirroles, oxazoles, tiazoles, isooxazoles, isotiazol, oxadiazoles, tiadiazoles, pirazoles, imidazoles, triazoles, tetrazoles, indoles, benzofurano, benzotiofeno, benzooxazoles, benzotiazoles, benzooxadiazoles, benzotiadiazoles, benzopirazoles, benzomidazoles, benzotriazoles, triazolpiridina, triazolpirimidina, cumarina. Por el término "grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>" se entienden grupos que comprenden un átomo de oxígeno al cual está enlazado un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, saturado o insaturado. Los ejemplos específicos de grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> son: metoxilo, etoxilo, n-propoxilo, iso-propoxilo, n-butoxilo, iso-butoxilo, t-butoxilo, pentoxilo, hexiloxilo, 2-etilsiloxilo, heptiloxilo, octiloxilo, noniloxilo, deciloxilo, dodeciloxilo.

45 Por el término "grupos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquileno" se entienden grupos alquileno lineales o ramificados que tienen 1 a 20 átomos de carbono. son ejemplos específicos de grupos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> alquileno metileno, etileno, n-propileno, iso-propileno, n-butileno, iso-butileno, t-butileno, pentileno, etil-hexileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno, decileno, dodecileno.

50 Por el término "grupos polietileno" se entienden grupos que tienen unidades de oxietileno en la molécula. Son ejemplos específicos de grupos polietileno, metiloxi-etileno, metiloxi-dietileno, 3-oxatetraoxilo, 3,6-

dioxaheptiloxilo, 3,6,9-trioxadeciloxilo, 3,6,9,12-tetraoxahexadeciloxilo.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (a) pueden usarse dicho compuesto heteroarilo que contiene un grupo alquino terminal que tiene la fórmula general (II), y dicho compuesto de heteroarilo halogenado que tiene la fórmula general (III), en relaciones molares que varían de 1:2 a 1:10, preferiblemente varían de 1:2 a 1:5.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (a) puede ser llevada a cabo en presencia de por lo menos un catalizador que contiene paladio.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (a), dicho catalizador que contiene paladio puede ser seleccionado de entre compuestos de paladio que tienen estados de oxidación de (0) o (II) tal como, por ejemplo, cloruro de paladio(II)  $[PdCl_2]$ , acetato de paladio(II)  $[Pd(OAc)_2]$ , tris(dibenciliden)dipaladio(0)  $[Pd_2(dba)_3]$  en el cual  $dba = C_6H_5CH=CHCOCH=CHC_6H_5$ , cloruro de bis(acetonitrilo)paladio(II)  $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$ , cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II)  $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ , acetato de bis(trifenilfosfina)-paladio(II)  $[Pd(PPh_3)_2(OAc)_2]$ , tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0)  $[Pd(PPh_3)_4]$ , o mezclas de ellos. Preferiblemente, dicho catalizador que contiene paladio puede ser seleccionado de entre acetato de paladio (II)  $[Pd(OAc)_2]$ , cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II)  $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ , o mezclas de ellos.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (a) dicho compuesto de heteroarilo halogenado que tiene la fórmula general (III) y dicho catalizador que contiene paladio pueden ser usados en relaciones molares que varían de 100:0.1 a 100:8, preferiblemente varían de 100:0.4 a 100:6.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (a) puede ser llevada a cabo en presencia de un catalizador que contiene cobre en estado de oxidación (I) tal como por ejemplo yoduro de cobre (I) (CuI), cloruro de cobre (I) (CuCl), bromuro de cobre (I) (CuBr). Preferiblemente, dicho catalizador que contiene cobre en estado de oxidación (I) es yoduro de cobre (I) (CuI).

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en la etapa (a) dicho compuesto halogenado de heteroarilo que tiene la fórmula general (III) y dicho catalizador que contiene cobre en estado de oxidación (I), pueden ser usados en relaciones molares que varían de 100:0.5 a 100:20, preferiblemente que varían de 100:1 a 100:10.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (a) puede ser llevada a cabo en presencia de por lo menos un solvente orgánico aprótico dipolar.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (a) puede ser llevada a cabo en presencia de por lo menos un solvente orgánico aprótico dipolar.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (a) dicho solvente orgánico aprótico dipolar puede ser seleccionado, por ejemplo, de entre trietilamina, N,N-dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), o mezclas de ellas. Preferiblemente, dicho solvente orgánico aprótico dipolar puede ser seleccionado de entre trietilamina, N,N-dimetilformamida (DMF), o mezclas de ellas.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (a) dicho compuesto halogenado de heteroarilo que tiene la fórmula general (III) puede ser usado en dicho solvente orgánico aprótico dipolar en una concentración molar que varía de 0.05 mmol/ml a 2 mmol/ml, preferiblemente que varía de 0.1 mmol/ml a 1.5 mmol/ml.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (a) puede ser llevada a cabo a una temperatura que varía de 40°C a 130°C, preferiblemente que varía de 50°C a 100°C.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (a) puede ser llevada a cabo por un tiempo que varía de 30 minutos a 12 horas, preferiblemente que varía de 1 hora a 6 horas.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el catalizador que contiene paladio usado en dicha etapa (b) puede ser seleccionado de entre compuestos de paladio en estado de oxidación (II) tales como, por ejemplo, cloruro de paladio(II)  $[PdCl_2]$ , acetato de paladio(II)  $[Pd(OAc)_2]$ , bromuro de paladio(II)  $[PdBr_2]$ , cloruro de bis(acetonitrilo)paladio(II)  $[Pd(CH_3CN)_2Cl_2]$ , cloruro de bis(trifenilfosfina) paladio (II)  $[Pd(PPh_3)_2Cl_2]$ , acetato de bis(trifenilfosfina)paladio(II)  $[Pd(PPh_3)_2(OAc)_2]$ , o mezclas de ellos. Preferiblemente, dicho catalizador que contiene paladio es seleccionado de acetato de paladio(II)  $[Pd(OAc)_2]$ , cloruro de paladio(II)  $[PdCl_2]$ , o mezclas de ellos.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (b) dicho compuesto que tiene la fórmula general (IV) y dicho catalizador que contiene paladio tienen que ser usados en relaciones molares que

varían de 100:0.1 a 100:8, preferiblemente que varían de 100:0.4 a 100:6.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el catalizador que contiene cobre usado en la etapa (b) puede ser seleccionado de compuestos de cobre en estado de oxidación (II) tales como, por ejemplo, cloruro de cobre (II) [CuCl<sub>2</sub>], bromuro de cobre (II) [CuBr<sub>2</sub>], acetato de cobre (II) [Cu(OAc)<sub>2</sub>]. Preferiblemente, dicho catalizador que contiene cobre en estado de oxidación (II) es seleccionado de cloruro de cobre (II) [CuCl<sub>2</sub>], bromuro de cobre (II) [CuBr<sub>2</sub>], o mezclas de ellos.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en la etapa (b) dicho compuesto que tiene la fórmula general (IV) y dicho catalizador que contiene cobre en estado de oxidación (II), pueden ser usados en relaciones molares que varían de 100:0.5 a 100:20, preferiblemente que varían de 100:1 a 100:15.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (b) puede ser llevada a cabo en presencia de por lo menos un solvente orgánico aprótico dipolar.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (b) dicho solvente orgánico aprótico dipolar puede ser seleccionado, por ejemplo, de N,N-dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), o mezclas de ellos. Preferiblemente, dicho solvente orgánico aprótico dipolar puede ser seleccionado de dimetilsulfóxido (DMSO), N,N-dimetilformamida (DMF), o mezclas de ellos.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (b) dicho compuesto que tiene la fórmula general (IV) puede ser usado en dicho solvente orgánico aprótico dipolar en una concentración molar que varía de 0.05 mmol/l a 2 mmol/l, preferiblemente que varía de 0.1 mmol/l a 1.5 mmol/l.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (b) puede ser llevada a cabo a una temperatura que varía de 60°C a 140°C, preferiblemente varía de 80°C a 130°C.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (b) puede ser llevada a cabo por un tiempo que varía de 30 minutos a 12 horas, preferiblemente varía de 1 hora a 6 horas.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, la sal de hierro usada en dicha etapa (c) puede ser seleccionada, por ejemplo, de compuestos de hierro en estado de oxidación (III) tales como, por ejemplo, cloruro de hierro (III) [FeCl<sub>3</sub>], bromuro de hierro (III) [FeBr<sub>3</sub>], nitrato de hierro (III) [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], sulfato de hierro (III) [Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]. Preferiblemente, dicha sal de hierro puede ser seleccionada de cloruro de hierro (III) [FeCl<sub>3</sub>], bromuro de hierro (III) [FeBr<sub>3</sub>], o mezclas de ellos.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (c) dicho compuesto que tiene la fórmula general (V) y dicha sal de hierro pueden ser usados en relaciones molares que varían de 1:1 a 1:10, preferiblemente que varían de 1:2 a 1:5.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (c) puede ser llevada a cabo en presencia de por lo menos un solvente orgánico apolar.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (c) dicho solvente orgánico polar puede ser seleccionado, por ejemplo, de diclorometano (DCM), cloroformo (CHCl<sub>3</sub>), clorobenceno (CB), diclorobenceno (DCB), o mezclas de ellos. Preferiblemente, dicho solvente orgánico aprótico dipolar puede ser seleccionado de diclorometano (DCM), cloroformo (CHCl<sub>3</sub>), o mezclas de ellos.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (c) dicho compuesto que tiene la fórmula general (V) puede ser usado en dicho solvente orgánico apolar en una concentración molar que varía de 0.05 mmol/l a 2 mmol/l, preferiblemente que varía de 0.1 mmol/l a 1.5 mmol/l.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (c) puede ser llevada a cabo a una temperatura que varía de 15°C a 60°C, preferiblemente que varía de 20°C a 30°C, incluso más preferiblemente a temperatura ambiente (25°C).

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (c) puede ser llevada a cabo por un tiempo que varía de 30 minutos a 12 horas, preferiblemente que varía de 1 hora a 6 horas.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (d) dicho compuesto que tiene la fórmula general (VI) y dicho bromuro de alquilmagnesio que tiene la fórmula general (VII) pueden ser usados en relaciones molares que varían de 1:0.5 a 1:10, preferiblemente que varían de 1:2 a 1:7.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (d) puede ser llevada a cabo en

presencia de por lo menos un solvente orgánico apolar.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (d) dicho solvente orgánico apolar puede ser seleccionado, por ejemplo, de tetrahidrofurano (THF), dietil éter, dioxano, o mezclas de ellos. Preferiblemente, dicho solvente orgánico apolar puede ser seleccionado de tetrahidrofurano (THF), dietil éter, o mezclas de ellos.

5

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (d) dicho compuesto que tiene la fórmula general (VI) puede ser usado en dicho solvente orgánico apolar en una concentración molar que varía de 0.01 mmol/l a 2 mmol/l, preferiblemente que varía de 0.02 mmol/l a 1 mmol/l.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (d) puede ser llevada a cabo a una temperatura que varía de -20°C a 30°C, preferiblemente que varía de -10°C a 24°C.

10

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (d) puede ser llevada a cabo por un tiempo varía de 30 minutos a 12 horas, preferiblemente que varía de 1 hora a 6 horas.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el ácido orgánico fuerte usado en dicha etapa (e) puede ser seleccionado, por ejemplo, de ácido para-toluenosulfónico (p-TsOH), ácido 2-naftalenosulfónico, ácido metanosulfónico, o mezclas de ellos. Preferiblemente, dicho ácido orgánico fuerte puede ser seleccionado de ácido para-toluenosulfónico (p-TsOH), ácido 2-naftalenosulfónico, o mezclas de ellos.

15

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (e) dicho compuesto que tiene la fórmula general (VIII) y dicho ácido orgánico fuerte puede ser usado en relaciones molares que varían de 1:0.1 a 1:1, preferiblemente que varían de 1:0.2 a 1:0.5.

20

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (e) puede ser llevada a cabo en presencia de por lo menos un solvente orgánico apolar.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (e) dicho solvente orgánico apolar puede ser seleccionado, por ejemplo, de tetrahidrofurano (THF), dietil éter, dioxano, tolueno, o mezclas de ellos. Preferiblemente, dicho solvente orgánico apolar puede ser seleccionado de dioxano, tolueno, o mezclas de ellos.

25

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicha etapa (e) dicho compuesto que tiene la fórmula general (VIII) puede ser usado en el mismo solvente orgánico apolar en una concentración molar que varía de 0.01 mmol/l a 2 mmol/l, preferiblemente varía de 0.02 mmol/l a 1.5 mmol/l.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (e) puede ser llevada a cabo a una temperatura que varía de 80°C a 170°C, preferiblemente varía de 100°C a 150°C.

30

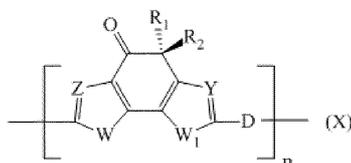
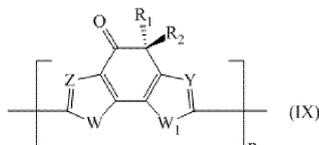
De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicha etapa (e) puede ser llevada a cabo por un tiempo que varía de 10 minutos a 3 horas, preferiblemente que varía de 20 minutos a 2 horas.

El compuesto de heteroarilo que incluye un grupo alquino terminal que tiene la fórmula general (II) y compuesto halogenado de heteroarilo que tiene la fórmula general (III), están fácilmente disponibles en el comercio.

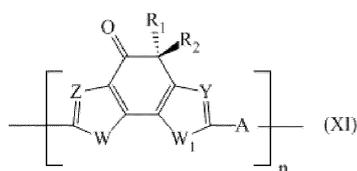
Como se mencionó anteriormente, dicho derivado de indacen-4-ona puede ser usado ventajosamente en la síntesis de polímeros donadores de electrones, en los que dichos polímeros son objeto adicional de la presente invención.

35

Como una consecuencia, la presente invención se refiere también a un polímero que comprende un derivado de indacen-4-ona, en la que dicho polímero tiene la fórmula general (IX), (X) o (XI):



40



en la cual:

- W, Z, W1, R1, R2 y Y, tienen los mismos significados reportados anteriormente;

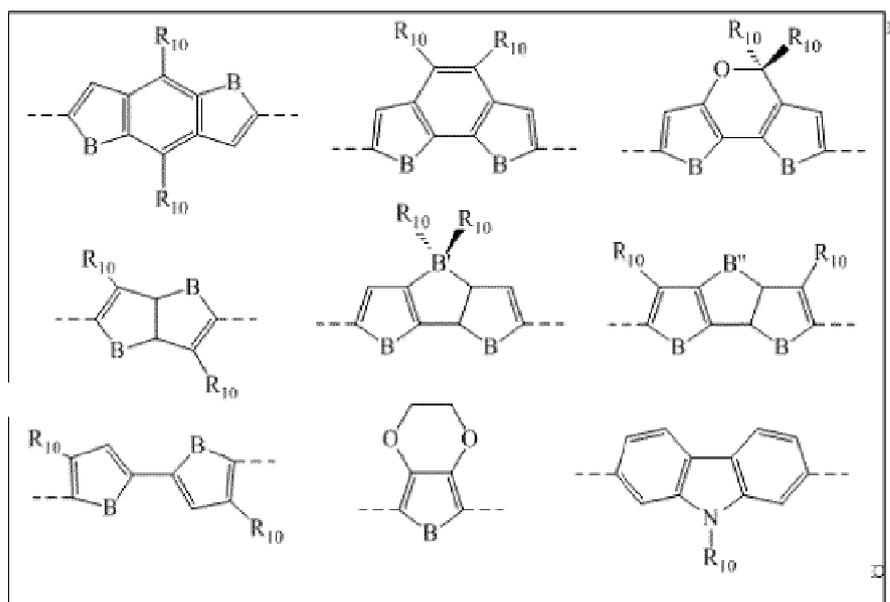
5 - D representa un grupo donador de electrones;

- A representa un grupo que acepta electrones;

- n es un entero que varía de 10 a 500, preferiblemente que varía de 20 a 300.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho grupo D puede ser seleccionado, por ejemplo, de los grupos reportados en la tabla 1:

Tabla 1



10

en la cual:

- B representa un átomo de azufre; un átomo de oxígeno; un átomo de selenio; o un grupo N-R11 en el cual R11 representa un átomo de hidrógeno, o es seleccionado de grupos alquilo C1-C30, preferiblemente C6-C26 lineales o ramificados;

15

- B' representa un átomo de carbono; un átomo de silicio; o un átomo de germanio;

- B'' representa un átomo de azufre; o un grupo N-R11 en el cual R11 tiene los mismos significados reportados anteriormente;

- R10, que son los mismos o diferentes, son seleccionados de grupos alquilo C1-C20, preferiblemente C2-C10 lineales o ramificados; grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos alcoxilo C1-C20, preferiblemente C2-C10 lineales o ramificados; grupos polietilenoxilo R12-[-OCH2-CH2-]n en los cuales R12 es seleccionado de grupos alquilo C1-C20, preferiblemente C2-C10 lineales o ramificados y n es un entero que varía de 1 a 4; grupos -R13-OR14 en los cuales R13 es seleccionado de grupos alquilo C1-C20, preferiblemente C2-C10 lineales o ramificados y R14 representa un átomo de hidrógeno o es seleccionado de grupos alquilo C1-C20, preferiblemente C2-C10 lineales o ramificados, o es

20



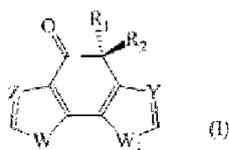
un grupo ciano (-CN);

- R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub>, que son los mismos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de flúor; o son seleccionados de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> lineales o ramificados, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> lineales o ramificados, grupos polietileno R<sub>12</sub>-[OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub> en los cuales R<sub>12</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente y n es un entero que varía de 1 a 4, grupos -R<sub>13</sub>-OR<sub>14</sub> en los cuales R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub> tienen los mismos significados reportados anteriormente, grupos -COR<sub>15</sub> en los cuales R<sub>15</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente, grupos -COOR<sub>16</sub> en los cuales R<sub>16</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente, o representa un grupo -CHO, o un grupo ciano (-CN);

- o, R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> pueden opcionalmente estar enlazados juntos de modo que forman, junto con los átomos de carbono a los cuales están enlazados, un ciclo o un sistema policíclico que contiene de 3 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, saturado o insaturado o aromático, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio.

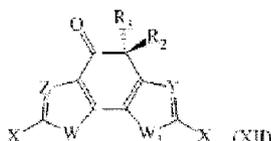
Los polímeros que comprenden un derivado de indacen-4-ona, en los que dichos polímeros tienen la fórmula general (IX), (X) o (XI), pueden ser obtenidos mediante procedimientos conocidos en la técnica.

Por ejemplo, en el caso de un polímero que tiene la fórmula general (IX), dicho polímero puede ser obtenido por medio de un procedimiento que comprende la reacción de por lo menos un derivado de indacen-4-ona que tiene la fórmula general (I):



20

en la cual W, W<sub>1</sub>, Z, Y, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, tienen los mismos significados reportados anteriormente, con por lo menos un derivado halogenado de indacen-4-ona que tiene la fórmula general (XII):



25

en la cual W, W<sub>1</sub>, Z, Y, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, tienen los mismos significados reportados anteriormente y X representa un átomo de halógeno seleccionado de entre cloro, bromo, yodo, preferiblemente bromo. Dicho proceso puede ser llevado a cabo de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica como se describe, por ejemplo, por Kanbara T. et al., en el artículo "The effect of a solvent on direct arylation polycondensation of substituted thiophenes", "Polymer Chemistry" (2015), vol. 6, pp. 891-895. Dicho derivado halogenado de indacen-4-ona que tiene la fórmula general (XII) puede ser obtenido por medio de procesos conocidos en la técnica como se describen, por ejemplo, por Huo L. et al., en el artículo "Synthesis of a polythieno[3,4-b]thiophene derivative with a low-lying HOMO level and its application in polymer celda solars", "Chemical Communication" (2011), vol. 47, pp. 8850-8852, reportado anteriormente.

30

En el caso de un polímero que tiene la fórmula general (X), dicho polímero puede ser obtenido por medio de un procedimiento que comprende la reacción de por lo menos un compuesto halogenado que tiene la fórmula general (XIII):

35



40

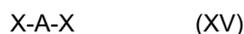
en la cual D representa un grupo donador de electrones seleccionado de entre los grupos reportados en la tabla 1, y X representa un átomo de halógeno seleccionado de entre cloro, bromo y yodo, preferiblemente bromo, con por lo menos un derivado de indacen-4-ona que tiene la fórmula general (I). Dicho proceso puede ser llevado a cabo de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica como son descritos, por ejemplo, por Huo L. et al., en el artículo "Synthesis of a polythieno[3,4-b]thiophene derivative with a low-lying HOMO level and its application in polymer celda solars", "Chemical Communication" (2011), vol. 47, pp. 8850-8852, reportado anteriormente.

45

En el caso de un polímero que tiene la fórmula general (XI), dicho polímero puede ser obtenido por medio de un procedimiento que comprende la reacción de por lo menos un compuesto que tiene la fórmula general (XIV):



5 en la cual A representa un grupo que acepta electrones, seleccionado de entre los grupos reportados en la tabla 2, con por lo menos un derivado halogenado de indacen-4-ona que tiene la fórmula general (XII) reportada anteriormente, o por lo menos un compuesto que tiene la fórmula general (XV):



10 en la cual A representa un grupo que acepta electrones, seleccionado de entre los grupos reportados en la tabla 2 y X representa un átomo de halógeno seleccionado de entre cloro, bromo, yodo, preferiblemente bromo, con por lo menos un derivado de indacen-4-ona que tiene la fórmula general (I).

15 Dicho proceso puede ser llevado a cabo de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica como son descritos, por ejemplo, por Ozawa F. et al., en el artículo "A Highly Efficient Catalyst for the Synthesis of Alternating Copolymers with Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione Units via Direct Arylation Polymerization", "Macromolecules" (2014), vol. 47, pp. 626-631. Dicho derivado halogenado de indacen-4-ona que tiene la fórmula general (XII) puede ser obtenido de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica como se reportó anteriormente.

20 Como se reportó anteriormente, dicho polímero que tiene la fórmula general (IX), (X) o (XI), puede ser usado ventajosamente en la construcción de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) tal como, por ejemplo, celdas fotovoltaicas (o celdas solares), módulos fotovoltaicos (o módulos solares), sobre un soporte que sea rígido o flexible.

25 Un objeto adicional de la presente invención es por ello un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) tal como, por ejemplo, una celda fotovoltaica (o celda solar), un módulo fotovoltaico (o módulo solar), sea sobre un soporte rígido o flexible, que comprende por lo menos un polímero que tiene la fórmula general (IX), (X) o (XI).

Abajo se describen algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes de la presente invención, con objeto de que pueda ser mejor entendida y puesta en práctica.

### Ejemplos

30 Caracterización de los polímeros obtenidos

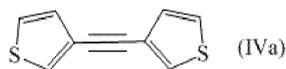
Determinación del peso molecular

El peso molecular de los polímeros obtenidos mediante trabajo de acuerdo con los ejemplos reportados posteriormente, fue determinado usando cromatografía de permeación en gel (GPC) en el instrumento WATERS 150C, usando columnas HT5432, con eluyente triclorobenceno, a 80°C.

35 Se reportan el promedio ponderado de peso molecular ( $M_w$ ), el promedio aritmético de peso molecular ( $M_n$ ) y el índice de polidispersión (PDI) correspondiente a la relación  $M_w/M_n$ .

### Ejemplo 1

Preparación de 3,3'-etinilditiofeno que tiene la fórmula (IVa)



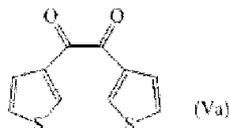
40 Se colocó lo siguiente en orden en un frasco de 100 ml equipado con un agitador magnético, un termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo una atmósfera inerte: 2.163 g (20.0 mmol) de 3-etiniltiofeno (Aldrich), 40 ml de trietilamina (Aldrich), 3.912 g (24.0 mmol) de 3-bromotiofeno (Aldrich), 0.076 g (0.40 mmol) de yoduro de cobre (I) (CuI) (Aldrich), 0.140 g (0.20 mmol) de cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) [ $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ] (Aldrich): se calentó a 80°C la mezcla de reacción obtenida y se mantuvo a dicha temperatura, bajo agitación, por 3 horas. A continuación, después de enfriar a temperatura ambiente (25°C), se colocó la mezcla de reacción en un embudo de separación de 500 ml: a dicha mezcla de reacción se añadió una solución de ácido clorhídrico 0.1 M (HCl) (Aldrich) (3 x 100 ml) y se realizó extracción a la totalidad con acetato de etilo (Aldrich) (3 x 100 ml), dando como resultado una fase acuosa ácida y una fase orgánica. Con acetato de etilo (Aldrich) se realizó nuevamente extracción a la totalidad de la fase acuosa ácida (obtenida mediante combinación de las fases acuosas ácidas que se derivan de las tres extracciones)

50

(3 x 50 ml), dando como resultado una fase acuosa ácida adicional y una fase orgánica adicional. A continuación se secó sobre sulfato de sodio (Aldrich) la totalidad de la fase orgánica (obtenida mediante combinación de las fases orgánicas que se derivan de las tres extracciones precedentes y las fases orgánicas adicionales que se derivan de las tres extracciones adicionales), y se evaporó. El residuo obtenido fue purificado mediante elución sobre una columna de cromatografía de gel de sílice [(eluyente: 9/1 n-heptano/acetato de etilo) (Carlo Erba)], rindiendo 3.045 g de 3,3'-etinilditiofeno que tiene la fórmula (IVa), como un sólido blanco (rendimiento 80%).

### Ejemplo 2

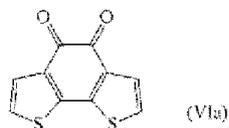
#### Preparación de 1,2-di-tiofen-3-il-etan-1,2-diona que tiene la fórmula (Va)



Se añadió lo siguiente, en orden, a un frasco de 100 ml equipado con un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento bajo una atmósfera inerte: 3,3'-etinilditiofeno obtenido como se describió en el Ejemplo 1 (3.020 g; 15.9 mmol), 120 ml de dimetil sulfóxido (Aldrich), acetato de paladio(II) [Pd(OAc)<sub>2</sub>] (Aldrich) (0.357 g; 1.59 mmol), bromuro de cobre (II) [Cu(Br)<sub>2</sub>] (Aldrich) (0.355 g; 1.59 mmol): se calentó a 120°C la mezcla de reacción obtenida y se la mantuvo a dicha temperatura, bajo agitación, por 3 horas. A continuación, después de enfriar a temperatura ambiente (25°C), se colocó la mezcla de reacción en un embudo de separación de 500 ml: a dicha mezcla de reacción se añadió una solución acuosa saturada de cloruro de sodio (Aldrich) (3 x 100 ml) y se realizó extracción a la totalidad con acetato de etilo (Aldrich) (3 x 100 ml), dando como resultado una fase acuosa ácida y una fase orgánica. La totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) fue lavada con agua hasta reacción neutra (3 x 50 ml) y a continuación se le secó sobre sulfato de sodio (Aldrich) y se le evaporó. El residuo obtenido fue purificado mediante elución sobre una columna de cromatografía de gel de sílice [(eluyente: 9/1 n-heptano/acetato de etilo) (Carlo Erba)], dando como resultado 3.045 g de 1,2-di-tiofen-3-etil-etano-1,2-diona que tiene la fórmula (Va) como un sólido blanco (rendimiento 80%).

### Ejemplo 3

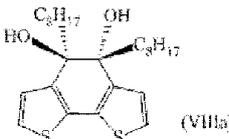
#### Preparación de benzo[1,2-b:6,5-b']ditiófen-4,5-diona que tiene la fórmula (VIa)



Se añadió lo siguiente, en orden, a un frasco Pyrex de 250 ml de doble cuello, equipado con un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo una atmósfera inerte: 1,2-di-tiofen-3-il-etano-1,2-diona que tiene la fórmula (Va) obtenida como se describió en el Ejemplo 2 (2.890 g; 13.0 mmol), 80 ml de diclorometano (DCM) y cloruro anhidro de hierro (III) [FeCl<sub>3</sub>] (Aldrich) (4.922 g; 39 mmol): se mantuvo la mezcla de reacción por 2 horas, a temperatura ambiente (25°C), bajo agitación. A continuación, se enfrió bruscamente la mezcla de reacción con 50 ml de agua destilada y se evaporó el solvente. Se recolectó el residuo obtenido y se le lavó con agua destilada (300 ml) y dietil éter (Aldrich) (300 ml), dando como resultado 2.606 g de benzo[1,2-b:6,5-b']ditiófen-4,5-diona que tiene la fórmula (VIa) como un sólido negro (rendimiento 91%).

### Ejemplo 4

#### Preparación de 4,5-dioctil-4,5-dihidro-1,8-ditio-as-indacen-4,5-diol que tiene la fórmula (VIIa)

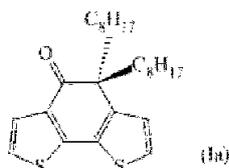


Se añadió lo siguiente, en orden, a un frasco Pyrex de 250 ml de doble cuello, equipado con un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo una atmósfera inerte: 100 ml de tetrahidrofurano anhidro (THF) (Aldrich), bromuro de n-octil-magnesio (Aldrich) (15.655 g; 72.0 mmol), benzo[1,2-b:6,5-b']ditiófen-4,5-diona que tiene la fórmula (VIa) obtenida como se describió en el Ejemplo 3 (2.643 g; 12.0 mmol): se enfrió la mezcla de reacción a 0°C, y se le mantuvo a esta temperatura por 1 hora, bajo agitación. A continuación, se elevó la temperatura de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente (25°C), y se le mantuvo a esta temperatura por 3

horas, bajo agitación. A continuación, se colocó la mezcla de reacción en un embudo de separación de 500 ml, se la diluyó con una solución acuosa saturada de cloruro de amonio (Aldrich) (50 ml), se la concentró, nuevamente se la diluyó con una solución acuosa saturada de cloruro de amonio (Aldrich) (100 ml) y se realizó extracción con acetato de etilo (Aldrich) (3 x 100 ml), dando como resultado una fase acuosa ácida y una fase orgánica. La totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) fue lavada con agua hasta reacción neutra (3 x 50 ml) y a continuación se le secó sobre sulfato de sodio (Aldrich) y se le evaporó. El residuo obtenido fue purificado mediante elución sobre una columna de cromatografía de gel de sílice [(eluyente: 9/1 n-heptano/acetato de etilo) (Carlo Erba)], dando como resultado 2.420 g de 4,5-dioctil-4,5-dihidro-1,8-ditio-as-indacen-4,5-diol que tiene la fórmula (Villa) como un aceite amarillento (rendimiento 45%).

## 10 Ejemplo 5

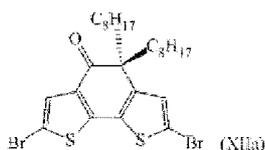
### Preparación de 5,5-dioctil-5H-1,8-ditio-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (Ia)



Se añadió lo siguiente, en orden, a un frasco de 100 ml equipado con un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo una atmósfera inerte: 4,5-dioctil-4,5-dihidro-1,8-ditio-as-indacen-4,5-diol que tiene la fórmula (VIIIa) obtenido como se describió en el Ejemplo 4 (2.241 g; 5.00 mmol), 50 ml de tolueno (Aldrich), ácido paratoluenosulfónico (Aldrich) (0.162 g; 0.85 mmol): se calentó bajo reflujo la mezcla de reacción y se la mantuvo bajo reflujo, por 1.5 horas, bajo agitación. A continuación, después de enfriar a temperatura ambiente (25°C), se colocó la mezcla de reacción en un embudo de separación de 500 ml, se le diluyó con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio (Aldrich) (100 ml) y se realizó extracción con acetato de etilo (Aldrich) (3 x 50 ml) dando como resultado una fase acuosa ácida y una fase orgánica. La totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) fue lavada con agua hasta reacción neutra (3 x 50 ml), a continuación se le secó sobre sulfato de sodio (Aldrich) y se le evaporó. El residuo obtenido fue purificado mediante elución sobre una columna de cromatografía de gel de sílice [(eluyente: 99/1 n-heptano/acetato de etilo) (Carlo Erba)], dando como resultado 2.044 g de 5,5-dioctil-5H-1,8-ditio-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (Ia) como un aceite amarillento (rendimiento 95%).

## Ejemplo 6

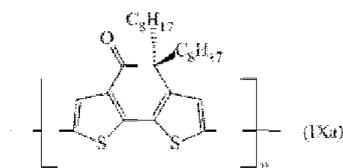
### Preparación de 2,7-dibromo-5,5-dioctil-5H-1,8-ditio-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (XIa)



Se añadió lo siguiente, en orden, a un frasco de 100 ml equipado con un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo una atmósfera inerte: 5,5-dioctil-5H-1,8-ditio-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (Ia) obtenida como se describió en el Ejemplo 5 (2.0 g; 4.65 mmol), 40 ml de N,N-dimetilformamida (Aldrich), N-bromosuccinimida (Aldrich) (1.673 g; 9.40 mmol): la mezcla de reacción fue protegida contra la luz y se la mantuvo a temperatura ambiente (25°C), por 16 horas, bajo agitación. A continuación, se colocó la mezcla de reacción en un embudo de separación de 500 ml: se diluyó dicha mezcla de reacción con una solución 0.1 M de tiosulfato de sodio (Aldrich) (100 ml) y se realizó extracción con dietil éter (Aldrich) (3 x 50 ml) dando como resultado una fase acuosa ácida y una fase orgánica. La totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) fue lavada con agua hasta reacción neutra (3 x 50 ml) y a continuación se le secó sobre sulfato de sodio (Aldrich) y se le evaporó. El residuo obtenido fue purificado mediante elución sobre una columna de cromatografía de gel de sílice [(eluyente: 99/1 n-heptano/acetato de etilo) (Carlo Erba)], dando como resultado 2.517 g de 2,7-dibromo-5,5-dioctil-5H-1,8-ditio-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (XIa) como un sólido verdoso (rendimiento 92%).

## Ejemplo 7

### Preparación del polímero que tiene la fórmula (IXa)



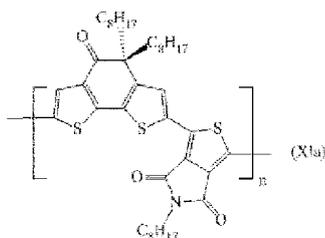
Se añadió lo siguiente, en orden, a un tubo de ensayo con cola Pyrex de vidrio de 30 ml equipado con una tapa de rosca, un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo atmósfera inerte: 5,5-dioctil-5H-1,8-ditias-indacen-4-ona que tiene la fórmula (Ia), obtenida en el Ejemplo 5 (0.216 g, 0.50 mmol), 2,7-dibromo-5,5-dioctil-5H-1,8-ditias-indacen-4-ona que tiene la fórmula (XIa) obtenida en el Ejemplo 6 (0.294 g, 0.50 mmol), carbonato de cesio (Aldrich) (0.489 g, 1.50 mmol), ácido pivalico (0.051 g, 0.50 mmol) y tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0) [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (Aldrich) (0.0023 g, 0.0025 mmol). A continuación, el reactor soportó 3 ciclos de vacío-argón y finalmente se añadió orto-xileno (Aldrich) (1 ml) bajo un flujo de argón. Se colocó entonces el reactor en un baño de aceite calentado previamente a 100°C y se le mantuvo a dicha temperatura por 24 horas, bajo agitación magnética. El color de la mezcla de reacción se tornó púrpura después de 3 horas y se tornó púrpura oscuro al final de la reacción (es decir después de 24 horas). A continuación, después de enfriar a temperatura ambiente (25°C), la mezcla de reacción obtenida fue colocada en metanol (100 ml) y el precipitado obtenido soportó extracción secuencial en un aparato Soxhlet, con metanol (Aldrich), acetona (Aldrich), n-heptano (Aldrich) y, finalmente, cloroformo (Aldrich). Bajo atmósfera reducida se concentró la fase orgánica obtenida (50 ml) y se precipitó desde metanol (100 ml) (Aldrich). Se colectó el precipitado obtenido y se le secó bajo vacío, por 16 horas, a 50°C, dando como resultado 0.182 g de un producto sólido rojo oscuro (rendimiento 85%) correspondiente al polímero que tiene la fórmula (IXa).

El peso molecular de dicho producto sólido fue determinado mediante cromatografía de permeación por gel (GPC) trabajando como se reportó anteriormente, con la obtención de los siguientes datos:

- (M<sub>w</sub>) = 4621 Dalton;
- (M<sub>n</sub>) = 2809 Dalton;
- (PDI) = 1.7868.

### Ejemplo 8

#### Preparación del copolímero que tiene la fórmula (XIa)



Se añadió lo siguiente, en orden, a un tubo de ensayo de vidrio Pyrex de 30 ml con cola, equipado con una tapa de rosca, un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo atmósfera inerte: 5,5-dioctil-5H-1,8-ditias-indacen-4-ona que tiene la fórmula (Ia) obtenida como se describió en el Ejemplo 5 (0.216 g, 0.50 mmol), 1,3-dibromo-5-octil-4H-tieno[3,4-c]pirrol-4,6(5H)-diona (Aldrich) (0.212 g, 0.50 mmol), carbonato de cesio (Aldrich) (0.489 g, 1.50 mmol), ácido pivalico (Aldrich) (0.051 g, 0.50 mmol) y tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0) [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (Aldrich) (0.0023 g, 0.0025 mmol). A continuación, el reactor soportó 3 ciclos de vacío-argón y finalmente se añadió orto-xileno (Aldrich) (1 ml) bajo un flujo de argón. Se colocó entonces el reactor en un baño de aceite calentado previamente a 100°C, y se le mantuvo a esta temperatura por 24 horas, bajo agitación magnética. El color de la mezcla de reacción se tornó púrpura después de 3 horas y se tornó púrpura oscuro al final de la reacción (es decir después de 24 horas). A continuación, después de enfriar a temperatura ambiente (25°C), la mezcla de reacción obtenida fue colocada en metanol (100 ml) y el precipitado obtenido soportó extracción secuencial en aparato Soxhlet con metanol (Aldrich), acetona (Aldrich), n-heptano (Aldrich) y finalmente cloroformo (Aldrich). La fase orgánica obtenida (50 ml) fue concentrada en una atmósfera reducida y fue precipitada desde metanol (100 ml) (Aldrich). El precipitado obtenido fue colectado y secado bajo vacío a 50°C por 16 horas, dando como resultado 0.277 g de un producto sólido púrpura oscuro (rendimiento 80%), correspondiente al copolímero que tiene la fórmula (XIa). El peso molecular de dicho producto sólido fue determinado mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) operando como se reportó anteriormente, dando como resultado los siguientes datos:

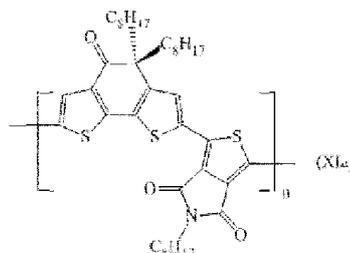
- ( $M_w$ ) = 8380 Dalton;

- ( $M_n$ ) = 6111 Dalton;

- (PDI) = 1.4512.

### Ejemplo 9

#### 5 Preparación del copolímero que tiene la fórmula (XIa)



Se añadió lo siguiente, en orden, a un tubo de ensayo de vidrio Pyrex de 30 ml con cola equipado con una tapa de rosca, un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo atmósfera inerte: 2,7-dibromo-5,5-dioctil-5H-1,8-ditía-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (XIa) obtenido como se describió en el Ejemplo 6 (1.766 g, 3.00 mmol), 5-octiltieno[3,4-c]pirrole-4,6-diona (Aldrich) (0.796 g, 3.00 mmol), carbonato de cesio (Aldrich) (2.933 g, 15.00 mmol), ácido piválico (Aldrich) (0.306 g, 3.00 mmol) y tris(dibencilidenacetona)-dipaladio(0) [ $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ] (Aldrich) (0.014 g, 0.015 mmol). A continuación, el reactor soportó 3 ciclos de vacío-argón y finalmente se añadió orto-xileno (Aldrich) (6 ml) bajo un flujo de argón. Se colocó entonces el reactor en un baño de aceite calentado previamente a 100°C, y se le mantuvo a esta temperatura por 24 horas, bajo agitación magnética. El color de la mezcla de reacción se tornó púrpura después de 3 horas y se tornó púrpura oscuro al final de la reacción (es decir después de 24 horas). A continuación, después de enfriar a temperatura ambiente (25°C), la mezcla de reacción obtenida fue colocada en metanol (300 ml) y el precipitado obtenido soportó extracción secuencial en aparato Soxhlet con metanol (Aldrich), acetona (Aldrich), n-heptano (Aldrich) y finalmente cloroformo (Aldrich). A la fase orgánica obtenida (50 ml) se añadieron 50 ml de una solución acuosa concentrada al 30% de amoníaco (Aldrich) y se colocó la totalidad, bajo agitación, a 60°C, por 30 minutos. A continuación, se permitió que la totalidad se enfriara a temperatura ambiente (25°C) y se realizó extracción con agua destilada (3 x 50 ml). Se añadieron 50 ml de una solución acuosa concentrada al 30% de amoníaco (Aldrich) a la totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) (50 ml) y se colocó la totalidad bajo agitación, a 60°C, por 30 minutos. A continuación, se permitió que la totalidad se enfriara a temperatura ambiente (25°C) y se realizó extracción con agua destilada (3 x 50 ml). La totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) (50 ml) fue concentrada en una atmósfera reducida y precipitada desde metanol (300 ml) (Aldrich). Se colectó el precipitado obtenido y se le secó bajo vacío, por 16 horas, a 50°C, dando como resultado 1.557 g de un producto sólido púrpura oscuro (rendimiento 75%) correspondiente al copolímero que tiene la fórmula (XIa).

El peso molecular de dicho producto sólido fue determinado mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) trabajando como se reportó anteriormente, y obteniéndose los siguientes datos:

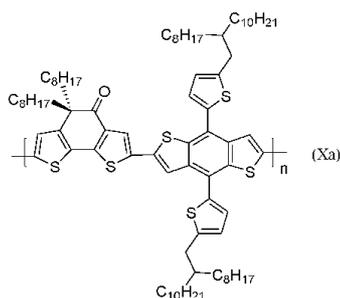
- ( $M_w$ ) = 203585 Dalton;

35 - ( $M_n$ ) = 56340 Dalton;

- (PDI) = 3.6135.

### Ejemplo 10

#### Preparación del copolímero que tiene la fórmula (Xa)



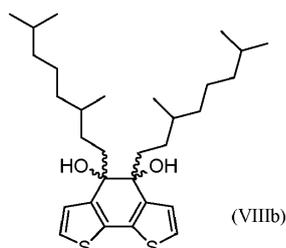
Se añadió lo siguiente, en orden, a un tubo de ensayo de vidrio Pyrex de 30 ml con cola, equipado con una tapa de rosca, un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo atmósfera inerte: 2,7-dibromo-5,5-dioctil-5H-1,8-ditio-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (XIIa) obtenida como se describió en el Ejemplo 6 (1.766 g, 3.00 mmol), 4,8-bis(2-(5-(2-octildodecil)tienil)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiófen) (SunaTech) (3.083 g, 3.00 mmol), carbonato de cesio (Aldrich) (2.933 g, 15.00 mmol), ácido píválico (Aldrich) (0.306 g, 3.00 mmol) y tris(dibencilidenacetona)dipaladio(0) [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (Aldrich) (0.014 g, 0.015 mmol). A continuación, el reactor soportó 3 ciclos de vacío-argón y finalmente se añadió orto-xileno (Aldrich) (6 ml) bajo un flujo de argón. Se colocó entonces el reactor en un baño de aceite calentado previamente a 100°C, y se le mantuvo a esta temperatura por 24 horas, bajo agitación magnética. El color de la mezcla de reacción se tornó rojo después de 3 horas y se tornó rojo oscuro al final de la reacción (es decir después de 24 horas). A continuación, después de enfriar a temperatura ambiente (25°C), la mezcla de reacción obtenida fue colocada en metanol (300 ml) y el precipitado obtenido soportó extracción secuencial en aparato Soxhlet con metanol (Aldrich), acetona (Aldrich), n-heptano (Aldrich) y finalmente cloroformo (Aldrich). A la fase orgánica obtenida (50 ml) se añadieron 50 ml de una solución acuosa concentrada de amoníaco al 30% (Aldrich) y se colocó la totalidad bajo agitación, a 60°C, por 30 minutos. A continuación, se permitió que la totalidad enfriara a temperatura ambiente (25°C) y se realizó extracción con agua destilada (3 x 50 ml). A la totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) (50 ml) se añadieron 50 ml de una solución acuosa de amoníaco concentrada al 30% (Aldrich) y se colocó la totalidad bajo agitación, a 60°C, por 30 minutos. A continuación, se permitió que la totalidad enfriara a temperatura ambiente (25°C) y se realizó extracción con agua destilada (3 x 50 ml). La totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) (50 ml) fue concentrada en una atmósfera reducida y precipitada desde metanol (300 ml) (Aldrich). Se colectó el precipitado obtenido y se le secó bajo vacío, por 16 horas, a 50°C, dando como resultado 2.610 g de un producto sólido rojo oscuro (rendimiento 65%) correspondiente al copolímero que tiene la fórmula (Xa).

El peso molecular de dicho producto sólido fue determinado mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) trabajando como se reportó anteriormente, y se obtuvieron los siguientes datos:

- (M<sub>w</sub>) = 36860 Dalton;
- (M<sub>n</sub>) = 17957 Dalton;
- (PDI) = 2.0527.

### Ejemplo 11

#### Preparación de 4,5-bis(3,7-dimetiloctil)-4,5-dihidro-1,8-ditio-as-indacen-4,5-diol que tiene la fórmula (VIIIb)

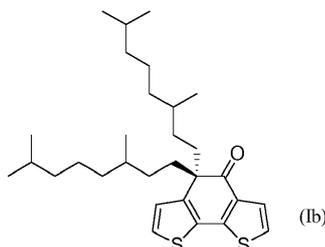


Se añadió lo siguiente, en orden, a un frasco Pyrex de 250 ml de doble cuello, equipado con un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo una atmósfera inerte: 100 ml de tetrahidrofurano anhidro (THF) (Aldrich), bromuro de 3,7-dimetil-octil-magnesio (Aldrich) (17.675 g; 72.0 mmol), benzo[1,2-b:6,5-b']ditiófen-4,5-diona que tiene la fórmula (VIa) obtenida como se describió en el Ejemplo 3 (2.643 g; 12.0 mmol): se enfrió la mezcla de reacción a 0°C, y se le mantuvo a esta temperatura por 1 hora, bajo agitación. A continuación, se elevó la

temperatura de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente (25°C), y se le mantuvo a esta temperatura por 3 horas, bajo agitación. A continuación, se colocó la mezcla de reacción en un embudo de separación de 500 ml, se la diluyó con una solución acuosa saturada de cloruro de amonio (Aldrich) (50 ml), se concentró, nuevamente se la diluyó con una solución acuosa saturada de cloruro de amonio (Aldrich) (100 ml) y se realizó extracción con acetato de etilo (Aldrich) (3 x 100 ml), dando como resultado una fase acuosa ácida y una fase orgánica. La totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) fue lavada con agua hasta reacción neutra (3 x 50 ml) y a continuación se le secó sobre sulfato de sodio (Aldrich) y se le evaporó. El residuo obtenido fue purificado mediante elución sobre una columna de cromatografía de gel de sílice [(eluyente: 9/1 n-heptano/acetato de etilo) (Carlo Erba)], dando como resultado 2.908 g de 4,5-bis(3,7-dimetiloctil)-4,5-dihidro-1,8-ditia-as-indacen-4,5-diol que tiene la fórmula (VIIIb) como un aceite amarillento (rendimiento 48%).

### Ejemplo 12

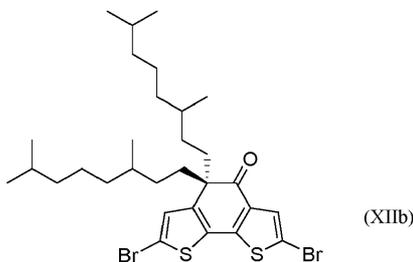
#### Preparación de 5,5-bis(3,7-dimetiloctil)-5H-1,8-ditia-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (Ib)



Se añadió lo siguiente, en orden, a un frasco de 100 ml equipado con un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo una atmósfera inerte: 4,5-bis(3,7-dimetiloctil)-4,5-dihidro-1,8-ditia-as-indacen-4,5-diol que tiene la fórmula (VIIIb) obtenido como se describió en el Ejemplo 11 (2.524 g; 5.00 mmol), 50 ml de tolueno (Aldrich), ácido para-toluenosulfónico (Aldrich) (0.162 g; 0.85 mmol): se calentó bajo reflujo la mezcla de reacción y se la mantuvo bajo reflujo por 1.5 horas, bajo agitación. A continuación, después de enfriar a temperatura ambiente (25°C), se colocó la mezcla de reacción en un embudo de separación de 500 ml, se la diluyó con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio (Aldrich) (100 ml) y se realizó extracción con acetato de etilo (Aldrich) (3 x 50 ml) dando como resultado una fase acuosa ácida y una fase orgánica. La totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) fue lavada con agua hasta reacción neutra (3 x 50 ml), a continuación se le secó sobre sulfato de sodio (Aldrich) y se le evaporó. El residuo obtenido fue purificado mediante elución sobre una columna de cromatografía de gel de sílice [(eluyente: 99/1 n-heptano/acetato de etilo) (Carlo Erba)], dando como resultado 2.312 g de 5,5-bis(3,7-dimetiloctil)-5H-1,8-ditia-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (Ib) como un aceite amarillento (rendimiento 95%).

### Ejemplo 13

#### Preparación de 2,7-dibromo-5,5-dioctil-5H-1,8-ditia-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (XIIb)

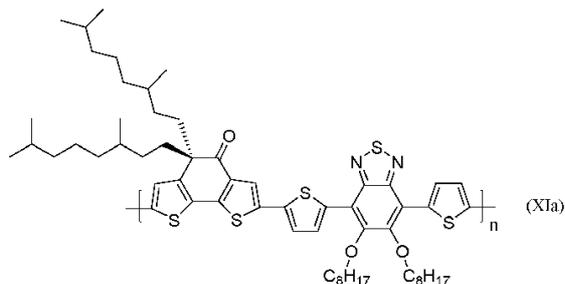


Se añadió lo siguiente, en orden, a un frasco de 100 ml equipado con un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo una atmósfera inerte: 5,5-bis(3,7-dimetiloctil)-5H-1,8-ditia-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (Ib) obtenido como se describió en el Ejemplo 12 (2.434 g; 5.00 mmol), 40 ml de N,N-dimetilformamida (Aldrich), N-bromosuccinimida (Aldrich) (1.797 g; 10.01 mmol): la mezcla de reacción fue protegida contra la luz y se la mantuvo a temperatura ambiente (25°C) por 16 horas, bajo agitación. A continuación, se colocó la mezcla de reacción en un embudo de separación de 500 ml: se diluyó dicha mezcla de reacción con una solución 0.1 M de tiosulfato de sodio (Aldrich) (100 ml) y se realizó extracción con dietil éter (Aldrich) (3 x 50 ml) dando como resultado

una fase acuosa ácida y una fase orgánica. La totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) fue lavada con agua hasta reacción neutra (3 x 50 ml) y a continuación se le secó sobre sulfato de sodio (Aldrich) y se le evaporó. El residuo obtenido fue purificado mediante elución sobre una columna de cromatografía de gel de sílice [(eluyente: 99/1 n-heptano/acetato de etilo) (Carlo Erba)], dando como resultado 2.965 g de 2,7-dibromo-5,5-bis(3,7-dimetiloctil)-5H-1,8-ditia-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (XIb) como un sólido verdoso (rendimiento 92%).

#### Ejemplo 14

##### Preparación del copolímero que tiene la fórmula (XIa)



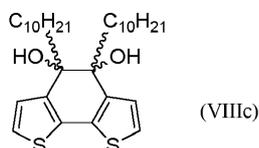
Se añadió lo siguiente, en orden, a un tubo de ensayo de vidrio Pyrex de 30 ml con cola equipado con una tapa de rosca, un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo atmósfera inerte: 2,7-dibromo-5,5-bis(3,7-dimetiloctil)-5H-1,8-ditia-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (XIb) obtenido como se describió en el Ejemplo 13 (1.934 g, 3.00 mmol), 5,6-bis(octiloxi)-4,7-bis(tiofen-2-il)-2,1,3-benzotiadiazol (CaLos) (1.670 g, 3.00 mmol), carbonato de cesio (Aldrich) (2.933 g, 15.00 mmol), ácido pivalico (Aldrich) (0.306 g, 3.00 mmol) y tris(dibencilidenacetone)dipaladio(0) [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (Aldrich) (0.014 g, 0.015 mmol). A continuación, el reactor soportó 3 ciclos de vacío-argón y finalmente se añadió orto-xileno (Aldrich) (6 ml) bajo un flujo de argón. Se colocó entonces el reactor en un baño de aceite calentado previamente a 100°C, y se le mantuvo a esta temperatura por 24 horas, bajo agitación magnética. El color de la mezcla de reacción se tornó rojo después de 3 horas y se tornó rojo oscuro al final de la reacción (es decir después de 24 horas). A continuación, después de enfriar a temperatura ambiente (25°C), la mezcla de reacción obtenida fue colocada en metanol (300 ml) y el precipitado obtenido soportó extracción secuencial en aparato Soxhlet con metanol (Aldrich), acetona (Aldrich), n-heptano (Aldrich) y finalmente cloroformo (Aldrich). A la fase orgánica obtenida (50 ml) se añadieron 50 ml de una solución acuosa concentrada de amoníaco al 30% (Aldrich) y se colocó la totalidad bajo agitación, a 60°C, por 30 minutos. A continuación, se permitió que la totalidad enfriara a temperatura ambiente (25°C) y se realizó extracción con agua destilada (3 x 50 ml). A la totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) se añadieron 50 ml de una solución acuosa concentrada de amoníaco al 30% (Aldrich) (50 ml) y se colocó la totalidad bajo agitación a 60°C, por 30 minutos. A continuación, se permitió que la totalidad enfriara a temperatura ambiente (25°C) y se realizó extracción con agua destilada (3 x 50 ml). La totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) (50 ml) fue concentrada en una atmósfera reducida y precipitada desde metanol (300 ml) (Aldrich). Se colectó el precipitado obtenido y se le secó bajo vacío, por 16 horas, a 50°C, dando como resultado 2.027 g de un producto sólido rojo oscuro (rendimiento 65%) correspondiente al copolímero que tiene la fórmula (XIa).

El peso molecular de dicho producto sólido fue determinado mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) trabajando como se reportó anteriormente, y se obtuvieron los siguientes datos:

- ( $M_w$ ) = 21075 Dalton;
- ( $M_n$ ) = 128779 Dalton;
- (PDI) = 1.6364.

#### Ejemplo 15

##### Preparación de 4,5-didecil-4,5-dihidro-1,8-ditio-as-indacen-4,5-diol que tiene la fórmula (VIIIc)

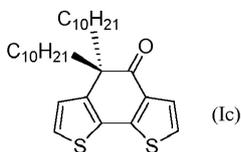


40

Se añadió lo siguiente, en orden, a un frasco Pyrex de 250 ml de doble cuello, equipado con un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo una atmósfera inerte: 100 ml de tetrahidrofurano (THF) anhidro (Aldrich), bromuro de n-decil-magnesio (Aldrich) (17.675 g; 72.0 mmol), benzo[1,2-b:6,5-b']ditiófen-4,5-diona que tiene la fórmula (VIa) obtenida como se describió en el Ejemplo 3 (2.643 g; 12.0 mmol): se enfrió la mezcla de reacción a 0°C, y se le mantuvo a esta temperatura por 1 hora, bajo agitación. A continuación, se elevó la temperatura de la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente (25°C), y se le mantuvo a esta temperatura por 3 horas, bajo agitación. A continuación, se colocó la mezcla de reacción en un embudo de separación de 500 ml, se la diluyó con una solución acuosa saturada de cloruro de amonio (Aldrich) (50 ml), se concentró, nuevamente se la diluyó con una solución acuosa saturada de cloruro de amonio (Aldrich) (100 ml) y se realizó extracción con acetato de etilo (Aldrich) (3 x 100 ml), dando como resultado una fase acuosa ácida y una fase orgánica. La totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) fue lavada con agua hasta reacción neutra (3 x 50 ml) y a continuación se le secó sobre sulfato de sodio (Aldrich) y se le evaporó. El residuo obtenido fue purificado mediante elución sobre una columna de cromatografía de gel de sílice [(eluyente: 9/1 n-heptano/acetato de etilo) (Carlo Erba)], dando como resultado 2.385 g de 4,5-didecil-4,5-dihidro-1,8-ditia-as-indacen-4,5-diol que tiene la fórmula (VIIIc) como un aceite amarillento (rendimiento 45%).

### Ejemplo 16

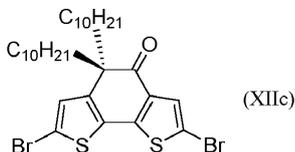
#### Preparación de 5,5-didecil-5H-1,8-ditia-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (Ic)



Se añadió lo siguiente, en orden, a un frasco de 100 ml equipado con un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo una atmósfera inerte: 4,5-didecil-4,5-dihidro-1,8-ditia-as-indacen-4,5-diol que tiene la fórmula (VIIIc) obtenido como se describió en el Ejemplo 15 (2.524 g; 5.00 mmol), 50 ml de tolueno (Aldrich), ácido para-toluenosulfónico (Aldrich) (0.162 g; 0.85 mmol): se calentó bajo reflujo la mezcla de reacción y se la mantuvo bajo reflujo, por 1.5 horas, bajo agitación. A continuación, después de enfriar a temperatura ambiente (25°C), se colocó la mezcla de reacción en un embudo de separación de 500 ml, se diluyó con una solución acuosa saturada de cloruro de sodio (Aldrich) (100 ml) y se realizó extracción con acetato de etilo (Aldrich) (3 x 50 ml) dando como resultado una fase acuosa ácida y una fase orgánica. La totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) fue lavada con agua hasta reacción neutra (3 x 50 ml), a continuación se le secó sobre sulfato de sodio (Aldrich) y se le evaporó. El residuo obtenido fue purificado mediante elución sobre una columna de cromatografía de gel de sílice [(eluyente: 99/1 n-heptano/acetato de etilo) (Carlo Erba)], dando como resultado 2.385 g de 5,5-didecil-5H-1,8-ditia-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (Ic), como un aceite amarillento (rendimiento 98%).

### Ejemplo 17

#### Preparación de 2,7-dibromo-5,5-didecil-5H-1,8-ditia-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (XIIc)

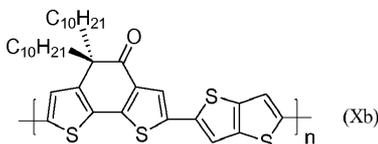


Se añadió lo siguiente, en orden, a un frasco de 100 ml equipado con un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo una atmósfera inerte: 5,5-didecil-5H-1,8-ditia-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (Ic) obtenida como se describió en el Ejemplo 16 (2.434 g; 5.00 mmol), 40 ml de N,N-dimetilformamida (Aldrich), N-bromosuccinimida (Aldrich) (1.797 g; 10.01 mmol): la mezcla de reacción fue protegida contra la luz y se la mantuvo, a temperatura ambiente (25°C), por 16 horas, bajo agitación. A continuación, se colocó la mezcla de reacción en un embudo de separación de 500 ml: se diluyó dicha mezcla de reacción con una solución 0.1 M de tiosulfato de sodio (Aldrich) (100 ml) y se realizó extracción con dietil éter (Aldrich) (3 x 50 ml) dando como resultado una fase acuosa ácida y una fase orgánica. La totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) fue lavada con agua hasta reacción neutra (3 x 50 ml) y a continuación se le secó sobre sulfato de sodio (Aldrich) y se le evaporó. El residuo obtenido fue purificado mediante elución sobre una columna de cromatografía de gel de sílice [(eluyente: 99/1 n-heptano/acetato de etilo) (Carlo Erba)], dando como resultado 3.062 g de 2,7-dibromo-5,5-didecil-5H-1,8-ditia-as-indacen-4-ona que tiene la fórmula (XIIc) como un

sólido amarillo-verde (rendimiento 95%).

#### Ejemplo 14

##### Preparación del copolímero que tiene la fórmula (Xb)



5 Se añadió lo siguiente, en orden, a un tubo de ensayo de vidrio Pyrex de 30 ml con cola equipado con una tapa de rosca, un agitador magnético, termómetro y chaqueta de enfriamiento, bajo atmósfera inerte: 2,7-dibromo-5,5-didecil-5H-1,8-ditiazas-indacen-4-ona que tiene la fórmula (XIc) obtenida como se describió en el Ejemplo 17 (1.934 g, 3.00 mmol), tieno[3,2-b]tiofeno (Aldrich) (0,421 g, 3.00 mmol), carbonato de cesio (Aldrich) (2.933 g, 15.00 mmol), ácido pivalico (Aldrich) (0.306 g, 3.00 mmol) y tris(dibenciliden-acetona)dipaladio(0) [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>] (Aldrich) (0.014 g, 0.015 mmol). A continuación, el reactor soportó 3 ciclos de vacío-argón y finalmente se añadió orto-xileno (Aldrich) (6 ml) bajo un flujo de argón. Se colocó entonces el reactor en un baño de aceite calentado previamente a 100°C, y se le mantuvo a esta temperatura por 24 horas, bajo agitación magnética. El color de la mezcla de reacción se tornó rojo después de 3 horas y se tornó rojo oscuro al final de la reacción (es decir después de 24 horas). A continuación, después de enfriar a temperatura ambiente (25°C), la mezcla de reacción obtenida fue colocada en metanol (300 ml) y el precipitado obtenido soportó extracción secuencial en aparato Soxhlet con metanol (Aldrich), acetona (Aldrich), n-heptano (Aldrich) y finalmente cloroformo (Aldrich). A la fase orgánica obtenida (50 ml) se añadieron 50 ml de una solución acuosa de amoníaco concentrada al 30% (Aldrich) y se colocó la totalidad bajo agitación a 60°C, por 30 minutos. A continuación, se permitió que la totalidad enfriara a temperatura ambiente (25°C) y se realizó extracción con agua destilada (3 x 50 ml). A la totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) (50 ml) se añadieron 50 ml de una solución acuosa de amoníaco concentrada al 30% (Aldrich) y se colocó la totalidad bajo agitación, a 60°C, por 30 minutos. A continuación, se permitió que la totalidad enfriara a temperatura ambiente (25°C) y se realizó extracción con agua destilada (3 x 50 ml). La totalidad de la fase orgánica (obtenida por combinación de las fases orgánicas que se derivan de estas tres extracciones) (50 ml) fue concentrada en una atmósfera reducida y precipitada desde metanol (300 ml) (Aldrich). Se colectó el precipitado obtenido y se le secó bajo vacío, por 16 horas, a 50°C, dando como resultado 1.495 g de un producto sólido rojo oscuro (rendimiento 80%) correspondiente al copolímero que tiene la fórmula (Xb).

30 El peso molecular de dicho producto sólido fue determinado mediante Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) trabajando como se reportó anteriormente, y se obtuvieron los siguientes datos:

- (M<sub>w</sub>) = 46674 Dalton;

- (M<sub>n</sub>) = 24961 Dalton;

- (PDI) = 1.8903.

#### Ejemplo 19

##### 35 Celda de referencia

La Figura 4 es una representación esquemática de un polímero celda solar de polímero invertido usada en Ejemplos 19-21.

40 Con este propósito, se preparó un dispositivo a base de polímero sobre un sustrato de vidrio (Kintec Company - Hong Kong) recubierto con ITO (óxido de indio estaño), sometido previamente a un procedimiento de limpieza que consiste en una limpieza manual, limpieza con un trapo libre de pelusa empapado con un detergente diluido en agua de grifo. Se enjuagaron entonces los sustratos con agua de grifo. Sucesivamente, se limpiaron completamente los sustratos, de acuerdo con los siguientes procedimientos en secuencia: baños ultrasónicos en (i) agua destilada más detergente (seguido por secado manual con una tela libre de pelusa); (ii) agua destilada (seguido por secado manual con una tela libre de pelusa); (iii) acetona y (iv) iso-propanol en secuencia. En particular, los sustratos fueron 45 dispuestos en un vaso que contenía el solvente, ubicados en un baño de ultrasonido, mantenidos a temperatura ambiente, para un tratamiento de 10 minutos. Después de los tratamientos (iii) y (iv), cada sustrato fue secado con un flujo de nitrógeno comprimido. A continuación el vidrio/ITO fue limpiado adicionalmente con un limpiador de plasma de aire (tipo Tucano - Gambetti), inmediatamente antes de proceder con la siguiente etapa. El sustrato así tratado estaba listo para la deposición de la primera capa. La capa de ZnO fue obtenida mediante un procedimiento

sol-gel, partiendo de la solución de precursor, preparada como se divulgó en el Ejemplo 1 del documento internacional WO 2015/068102 con el nombre del solicitante, que es incorporado en esta memoria como referencia. La solución fue depositada mediante giro sobre el sustrato que giraba a 600 rpm por 150 seg, seguido por rotación a 1500 rpm por 5 sec. Inmediatamente después de la deposición de la capa, se obtuvo la formación de ZnO, mediante tratamiento térmico del dispositivo a 140°C, por 5 min, sobre una placa caliente, al aire ambiente. La capa así obtenida tenía un espesor de 30 nm y fue retirada parcialmente con iso-propanol 0,1 M, dejando la capa sólo sobre el área deseada. Con objeto de obtener una deposición correcta, la temperatura ambiente tiene que variar de 18°C a 21°C y la humedad relativa del ambiente tiene que variar de 3% a 45%.

La capa activa, compuesta por poli-3- hexiltiofeno y metil éster de ácido [6,6]-fenil-C<sub>71</sub>-butírico (P3HT:PC[71]BM), fue depositado mediante giro a partir de una solución 1:0.8 (p/p) en clorobenceno con una concentración de P3HT de 10 mg/ml, la cual fue mantenida bajo agitación a 50°C durante la noche. La película delgada fue obtenida mediante rotación a 300 rpm (aceleración 255 rpm/seg) por 90 seg. El espesor de la capa resultó ser 250 nm (medido sobre una celda de prueba).

Sobre la capa así obtenida, se depositó una tercera capa, es decir la capa anódica de amortiguación, que fue obtenida mediante deposición de un óxido de molibdeno comercial (MoO<sub>3</sub>) a través de proceso térmico: el espesor de la capa fue de 10 nm. En la cima de la pila de capas, se evaporó un ánodo de plata (Ag) con espesor de 100 nm, enmascarando de manera adecuada el área del dispositivo para obtener un área activa de 25 mm<sup>2</sup>. Las deposiciones de las dos últimas capas fueron llevadas a cabo en una cámara térmica estándar de evaporación, que contenía el sustrato y dos recipientes de evaporación calentados con resistencia, que contenían 10 mg de un óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>) en forma de polvo y 10 perdigones de plata (Ag) (diámetro de 1-3 mm), respectivamente. El proceso de evaporación fue llevado a cabo bajo vacío a una presión de aproximadamente 1 x 10<sup>-6</sup> bar. El óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>) y plata (Ag) evaporados condensaron en las regiones no enmascaradas del sustrato. El espesor de las capas fue medido con el medidor de perfil Dektak 150 (Veeco Instruments Inc.).

La caracterización eléctrica del dispositivo fue ejecutada en atmósfera ambiente, justo al terminar la construcción del dispositivo.

Se registraron las curvas de corriente-voltaje (I-V) con un multímetro Keithley® 2600A conectado a un computador personal para la recolección de datos. Se midió la fotocorriente mediante exposición del dispositivo a la luz de un simulador ABET SUN® 2000-4 de sol, capaz de suministrar una irradiación AM 1.5G con una intensidad de 100 mW/cm<sup>2</sup> (1 sol), medida con un medidor Ofir Nova® II de potencia conectado a un sensor 3A-P térmico. El dispositivo, en particular, fue enmascarado para obtener un área efectiva igual a 0.16 mm<sup>2</sup>. En la tabla 3 se reportan los cuatro parámetros característicos, como promedios de valores.

Se registraron las curvas de eficiencia cuántica externa (EQE) bajo una luz monocromática (obtenida mediante un monocromador TMc300F-U (I/C) - monocromador de rejilla triple y una fuente doble con una lámpara de xenón y una lámpara de halógeno con cuarzo) dentro de una herramienta personalizada de Bentham Instrument Ltd. A menos que se mencionara de manera expresa, todas las etapas de preparación, así como todas las mediciones de caracterización del dispositivo, fueron ejecutadas en el aire.

## Ejemplo 20

### Celda que contiene copolímero que tiene la fórmula (Xb)

Se limpió el sustrato como se describe para la muestra de referencia (Ejemplo 19) y a continuación se trató con plasma de aire.

El sustrato estuvo entonces listo para la deposición de la primera capa, es decir la capa de ZnO, como se describe en el Ejemplo 19, teniendo un espesor de 30 nm. A continuación, se depositó mediante giro la capa activa compuesta por el copolímero que tiene la fórmula (Xb) obtenido como se describió en el Ejemplo 18 y metil éster de ácido [6,6]-fenil-C<sub>71</sub>-butírico (P3HT:PC[71]BM), desde una solución 1:2 (p/p) en clorobenceno + 2% cloronaftaleno con una concentración de 24 mg/ml de copolímero que tiene la fórmula (Xb). La película delgada fue obtenida mediante rotación a 5000 rpm (aceleración de 2500 rpm/seg) por 90 seg. El espesor de la capa resultó ser 60 nm (medido sobre una celda de prueba). Las capas remanentes fueron depositadas como se describió en el Ejemplo 19.

La caracterización eléctrica del dispositivo fue ejecutada en atmósfera ambiente, justo al terminar la construcción del dispositivo, operando como se describió en el Ejemplo 19: en la tabla 3 se dan los resultados obtenidos. En la figura 1 se reportó la curva de corriente-voltaje (I-V) obtenida [en la abscisa se reportó el voltaje en voltios (V); en la ordenada se reportó la corriente en amperios (A)].

## Ejemplo 21

**Celda que contiene copolímero que tiene la fórmula (XIa)**

El sustrato fue limpiado como se describió para la muestra de referencia (Ejemplo 19) y a continuación fue tratado con plasma de aire.

5 El sustrato estuvo entonces listo para la deposición de la primera capa, es decir la capa de ZnO, como se describió en el Ejemplo 19, con un espesor de 30 nm. A continuación, la capa activa compuesta por copolímero que tiene la fórmula (XIa) obtenido como se describió en el Ejemplo 14 y metil éster de ácido [6,6]-fenil-C71-butírico (P3HT:PC[71]BM), fue depositada por giro desde una solución 1:2 (p/p) en o-xileno + 1% anisaldehído con un copolímero que tiene la fórmula (XIa) y concentración de 24 mg/ml. La capa delgada fue obtenida mediante rotación a 800 rpm (aceleración de 400 rpm/seg) por 90 seg. El espesor de la capa resultó ser 100 nm (medido sobre una celda de prueba). Las capas remanentes fueron depositadas como se describió en el Ejemplo 19.

La caracterización eléctrica del dispositivo fue ejecutada en atmósfera ambiente, justo cuando se terminó la construcción del dispositivo, operando como se describió en el Ejemplo 19: en la tabla 3 se dan los resultados obtenidos. En la figura 2 se reportó la curva de corriente-voltaje (I-V) obtenida [en la abscisa se reportó el voltaje en voltios (V); en la ordenada se reportó la corriente en amperios (A)].

**15 Ejemplo 22****Celda que contiene copolímero que tiene la fórmula (XIa)**

La figura 5 es una representación esquemática de una celda solar de polímero convencional usada en el Ejemplo 22.

20 Con este propósito, se preparó un dispositivo a base del polímero, sobre un sustrato de vidrio recubierto con ITO (óxido de indio estaño) (Diamond Coating Ltd. - Reino Unido). Se enjuagó con agua destilada el sustrato y entonces se limpió con tratamiento de ultrasonido por 15 min en acetona y 15 min en iso-propanol. A continuación, se retiró el solvente con nitrógeno comprimido y se secó el sustrato en un horno a 110°C, durante la noche. A continuación, se colocó el sustrato en un limpiador UVO por 25 min antes de la deposición de una capa de poli(3,4-etilenedioxitiofeno)poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS - Clevious P VP Al 4083) mediante deposición por giro con rotación a 4000 rpm por 60 seg, a temperatura ambiente. El exceso de material fue retirado del borde del sustrato con agua destilada, con objeto de permitir la conexión eléctrica del ITO. El sustrato así obtenido fue secado en un horno, a 140°C, por 10 minutos y a continuación fue transferido en una caja de guantes llena con argón, para completar la estructura del dispositivo, con la deposición de la capa activa y de la cima del electrodo.

25 A continuación, se aplicó mediante giro la capa activa compuesta por copolímero que tiene la fórmula (XIa) obtenido como se describió en el Ejemplo 14 y metil éster de ácido [6,6]-fenil-C71-butírico (P3HT:PC[71]BM), desde una solución 1:2 (p/p) en clorobenceno con una concentración de 20 g/l de copolímero que tiene la fórmula (XIa). La película delgada fue obtenida mediante rotación a 800 rpm por 200 seg. El espesor de la capa resultó ser 94 nm (medido sobre una celda de prueba). El espesor de las capas fue medido con un medidor Alfa de perfiles, paso IQ (Tencor).

30 La estructura del dispositivo de polímero fue completada con una capa de aluminio de aproximadamente 80 nm, depositada mediante evaporación térmica en una cámara al vacío, a una presión de  $1 \times 10^{-6}$  mbar. El área activa de los dispositivos fue 8.5 mm<sup>2</sup> y fue definida mediante la máscara de sombra usada para la deposición del aluminio. Con objeto de obtener una deposición correcta, la temperatura ambiente tiene que variar de 18°C a 21°C y la humedad relativa del ambiente tiene que variar de 3% a 45%.

40 La caracterización eléctrica del dispositivo fue ejecutada en atmósfera ambiente, justo al terminar la construcción del dispositivo, operando como se describió en el Ejemplo 19: en la Tabla 3 se dan los resultados obtenidos. En la figura 3 se reportó la curva de corriente-voltaje (I-V) obtenida [en la abscisa se reportó el voltaje en voltios (V); en la ordenada se reportó la corriente en amperios (A)].

Tabla 3

Ejemplo <sup>(2)</sup>	FF <sup>(1)</sup>	V <sub>oc</sub> <sup>(2)</sup>	J <sub>sc</sub> <sup>(3)</sup>	PCE <sub>av</sub> <sup>(4)</sup>
		(V)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(%)
19	0.57	0.56	10.10	3.30

## ES 2 789 400 T3

Ejemplo <sup>(2)</sup>	FF <sup>(1)</sup>	V <sub>oc</sub> <sup>(2)</sup>	J <sub>sc</sub> <sup>(3)</sup>	PCE <sub>av</sub> <sup>(4)</sup>
		(V)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(%)
20	0.50	0.94	8.10	3.78
21	0.57	0.92	9.66	5.07
22	0.55	0.94	9.99	5.12

(\*): Promedio de valores;

(1): FF (factor de llenado) definido por la siguiente relación:

$$\frac{V_{MPP} \cdot J_{MPP}}{V_{OC} \cdot J_{SC}}$$

en la que V<sub>MPP</sub> y J<sub>MPP</sub> son voltaje y densidad de corriente, respectivamente, correspondientes al punto de máxima potencia, V<sub>oc</sub> y J<sub>sc</sub> tienen los significados reportados abajo;

(2): V<sub>oc</sub> es el voltaje de circuito abierto;

(3): J<sub>sc</sub> es la densidad de corriente de corto circuito;

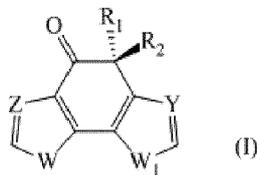
(4): PCE<sub>av</sub> es la eficiencia del dispositivo calculada mediante la siguiente fórmula:

$$\frac{V_{OC} \cdot J_{SC} \cdot FF}{P_{in}}$$

en la que V<sub>oc</sub>, J<sub>sc</sub> y FF tienen los significados reportados arriba y P<sub>in</sub> es la intensidad de la luz incidente sobre el dispositivo.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para la preparación de un derivado de indacen-4-ona que tiene la fórmula general (I):

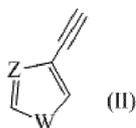


5 en la cual W, W<sub>1</sub>, Z, Y, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> tienen los significados como sigue:

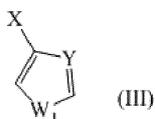
- W y W<sub>1</sub>, que son los mismos o diferentes, preferiblemente los mismos, representan un átomo de oxígeno; un átomo de azufre; un grupo N-R<sub>3</sub> en el cual R<sub>3</sub> representa un átomo de hidrógeno, o es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, lineales o ramificados;
- 10 - Z y Y, que son los mismos o diferentes, preferiblemente los mismos, representan un átomo de nitrógeno; o un grupo C-R<sub>4</sub> en el cual R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno, o es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, lineales o ramificados; grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos, grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, grupos polietileno xilo R<sub>5</sub>-O-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub>- en los cuales R<sub>5</sub> es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, y n es un entero que varía de 1 a 4, grupos -R<sub>6</sub>-OR<sub>7</sub> en los cuales R<sub>6</sub> es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados y R<sub>7</sub> representa un átomo de hidrógeno o es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, o es seleccionado de entre grupos polietileno xilo R<sub>5</sub>-[OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]<sub>n</sub>- en los cuales R<sub>5</sub> tiene los mismos significados como se reportaron anteriormente y n es un entero que varía de 1 a 4, grupos -COR<sub>8</sub> en los cuales R<sub>8</sub> es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, grupos
- 15 -COOR<sub>9</sub> en los que R<sub>9</sub> es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; o representan un grupo -CHO, o un grupo ciano (-CN);
- R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que son los mismos o diferentes, son seleccionados de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos arilo opcionalmente sustituidos; grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos; grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; grupos polietileno xilo R<sub>5</sub>-O-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O]<sub>n</sub>- en los cuales R<sub>5</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente y n es un entero que varía de 1 a 4;
- 20 - grupos R<sub>6</sub>-OR<sub>7</sub> en los cuales R<sub>6</sub> y R<sub>7</sub> tienen los mismos significados reportados anteriormente; grupos -COR<sub>8</sub> en los cuales R<sub>8</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente; grupos -COOR<sub>9</sub> en los cuales R<sub>9</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente; o representa un grupo -CHO, o un grupo ciano (-CN);

que comprende las siguientes etapas:

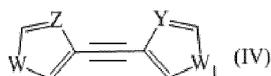
30 (a) causar que por lo menos un compuesto de heteroarilo que incorpora un grupo alquino terminal, que tiene la fórmula general (II):



35 en la cual W y Z tienen los mismos significados reportados anteriormente, reaccione con por lo menos un compuesto de heteroarilo halogenado que tiene la fórmula general (III):

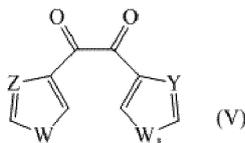


en la cual W<sub>1</sub> y Y tienen los mismos significados reportados anteriormente y X representa un átomo de halógeno seleccionado de entre cloro, bromo, yodo, para obtener un compuesto que tiene la fórmula general (IV):



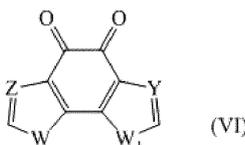
en la cual W, Z, W<sub>1</sub> y Y tienen los mismos significados reportados anteriormente;

- 5 (b) causar que por lo menos un compuesto que tiene la fórmula general (IV) obtenido en la etapa (a) reaccione en presencia de por lo menos un catalizador que contiene paladio y de por lo menos un catalizador que contiene cobre, para obtener un compuesto que tiene la fórmula general (V):



10 en la cual W, Z, W<sub>1</sub> y Y tienen los mismos significados reportados anteriormente;

- (c) causar que por lo menos un compuesto que tiene la fórmula general (V) obtenido en la etapa (b) reaccione con por lo menos una sal de hierro para obtener un compuesto que tiene la fórmula general (VI):

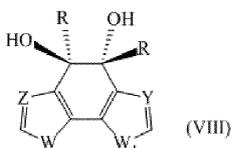


15 en la cual W, Z, W<sub>1</sub> y Y tienen los mismos significados reportados anteriormente;

- (d) causar que por lo menos un compuesto que tiene la fórmula general (VI) obtenido en la etapa (c) reaccione con por lo menos un bromuro de alquil magnesio que tiene la fórmula general (VII):



20 en la cual R representa un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineal o ramificado, para obtener un compuesto que tiene la fórmula general (VIII):



25 en la cual R, W, Z, W<sub>1</sub> y Y tienen los mismos significados reportados anteriormente;

- (e) causar que por lo menos un compuesto que tiene la fórmula general (VIII) obtenido en la etapa (d) reaccione con por lo menos un ácido orgánico fuerte, para obtener un derivado de indacen-4-ona que tiene la fórmula general (I).

2. Proceso para la preparación de un derivado de indacen-4-ona que tiene la fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1, en el cual en dicha general formula (I):

30 - W y W<sub>1</sub>, que son los mismos, representan un átomo de azufre;

- Z y Y, que son los mismos, representan un grupo C-R<sub>4</sub>, en el cual R<sub>4</sub> representa un átomo de hidrógeno;

- R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub>, que son los mismos, representan un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, preferiblemente son un grupo n-octilo.

3. Proceso de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en el cual:

- en dicha etapa (a) dicho compuesto de heteroarilo que contiene un grupo alquino terminal que tiene la fórmula

general (II) y dicho compuesto halogenado de heteroarilo que tiene la fórmula general (III), son usados en relaciones molares que varían de 1:2 a 1:10; y/o

- 5 - dicha etapa (a) es llevada a cabo en presencia de por lo menos un catalizador que contiene paladio, seleccionado de entre compuestos de paladio en estados de oxidación (0) o (II) tal como: cloruro de paladio(II) [PdCl<sub>2</sub>], acetato de paladio(II) [Pd(OAc)<sub>2</sub>], tris(dibenciliden)dipaladio(0) [Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> en el cual dba = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH=CHCOCH=CHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>], cloruro de bis(acetonitrilo)paladio(II) [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], acetato de bis(trifenilfosfina)-paladio(II) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>], tetrakis(trifenilfosfina)paladio(0) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>], o mezclas de ellos; y/o
- en dicha etapa (a) dicho compuesto halogenado de heteroarilo que tiene la fórmula general (III) y dicho catalizador que contiene paladio son usados en relaciones molares que varían de 100:0.1 a 100:8; y/o
- 10 - dicha etapa (a) es llevada a cabo en presencia de un catalizador que contiene cobre en estado de oxidación (I) tal como yoduro de cobre (CuI), cloruro de cobre (I) (CuCl), bromuro de cobre (I) (CuBr); y/o
- en dicha etapa (a) dicho compuesto halogenado de heteroarilo que tiene la fórmula general (III) y dicho catalizador que contiene cobre en estado de oxidación (I) son usados en relaciones molares que varían de 100:0.5 a 100:20; y/o
- 15 - dicha etapa (a) es llevada a cabo en presencia de por lo menos un solvente orgánico aprótico dipolar seleccionado de: trietilamina, N,N-dimetilacetamida (DMAc), dimetilsulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), o mezclas de ellos; y/o
- en dicha etapa (a) dicho compuesto halogenado de heteroarilo que tiene la fórmula general (III) es usado en dicho solvente orgánico aprótico dipolar en una concentración que varía de 0.05 mmol/ml to 2 mmol/ml; y/o
- dicha etapa (a) es llevada a cabo a una temperatura que varía de 40°C a 130°C; y/o
- 20 - dicha etapa (a) es llevada a cabo por un tiempo que varía de 30 minutos a 12 horas.
4. Un proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el cual:
- el catalizador que contiene paladio usado en dicha etapa (b) es seleccionado de entre compuestos de paladio en estado de oxidación (II) tal como cloruro de paladio(II) [PdCl<sub>2</sub>], acetato de paladio(II) [Pd(OAc)<sub>2</sub>], bromuro de paladio(II) [PdBr<sub>2</sub>], cloruro de bis-(acetonitrilo)paladio(II) [Pd(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], cloruro de bis(trifenilfosfina)-paladio(II) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>], acetato de bis(trifenilfosfina)paladio(II) [Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>], o mezclas de ellos; y/o
- 25 - en dicha etapa (b) dicho compuesto que tiene la fórmula general (IV) y dicho catalizador que contiene paladio son usados en relaciones molares que varían de 100:0.1 a 100:8; y/o
- el catalizador que contiene cobre usado en la etapa (b) es seleccionado de entre compuestos de cobre en estado de oxidación (II) tal como cloruro de cobre (II) [CuCl<sub>2</sub>], bromuro de cobre (II) [CuBr<sub>2</sub>], acetato de cobre (II) [Cu(OAc)<sub>2</sub>]; y/o
- 30 - en dicha etapa (b) dicho compuesto que tiene la fórmula general (IV) y dicho catalizador que contiene cobre son usados en relaciones molares que varían de 100:0.5 a 100:20; y/o
- dicha etapa (b) es llevada a cabo en presencia de por lo menos un solvente orgánico aprótico dipolar seleccionado de entre: N,N-dimetilacetamida (DMAc), dimetil-sulfóxido (DMSO), N-metil-2-pirrolidona (NMP), N,N-dimetilformamida (DMF), o mezclas de ellos; y/o
- 35 - en dicha etapa (b) dicho compuesto que tiene la fórmula general (IV) es usado en dicho solvente orgánico aprótico dipolar en una concentración molar que varía de 0.05 mmol/l a 2 mmol/l;
- dicha etapa (b) es llevada a cabo a una temperatura que varía de 60°C a 140 °C; y/o
- dicha etapa (b) es llevada a cabo por un tiempo que varía de 30 minutos a 12 horas.
- 40 5. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual:
- la sal de hierro usada en dicha etapa (c) es seleccionada de compuestos de hierro en estado de oxidación (III) tales como cloruro de hierro (III) [FeCl<sub>3</sub>], bromuro de hierro (III) [FeBr<sub>3</sub>], nitrato de hierro (III) [Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], sulfato de hierro (III) [Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>]; y/o
- 45 - en dicha etapa (c) dicho compuesto que tiene la fórmula general (V) y dicha sal de hierro son usados en relaciones molares que varían de 1:1 a 1:10; y/o
- dicha etapa (c) es llevada a cabo en la presencia de por lo menos un solvente orgánico apolar seleccionado de

entre: diclorometano (DCM), cloroformo (CHCl<sub>3</sub>), clorobenceno (CB), diclorobenceno (DCB), o mezclas de ellos; y/o

- en dicha etapa (c) dicho compuesto que tiene la fórmula general (V) es usado en dicho solvente orgánico apolar en una concentración molar que varía de 0.05 mmol/l a 2 mmol/l; y/o

- dicha etapa (c) es llevada a cabo a una temperatura que varía de 15°C a 60°C; y/o

5 - dicha etapa (c) es llevada a cabo por un tiempo que varía de 30 minutos to 12 horas.

6. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual:

- en dicha etapa (d), dicho compuesto que tiene la fórmula general (VI) y dicho bromuro de alquil magnesio que tiene la fórmula general (VII) son usados en relaciones molares que varían de 1:0.5 a 1:10; y/o

10 - dicha etapa (d) es llevada a cabo en la presencia de por lo menos un solvente orgánico apolar seleccionado de entre: tetrahidrofurano (THF), dietil éter, dioxano, o mezclas de ellos; y/o

- en dicha etapa (d) dicho compuesto que tiene la fórmula general (VI) es usado en dicho solvente orgánico apolar en una concentración molar que varía de 0.01 mmol/l a 2 mmol/l; y/o

- dicha etapa (d) es llevada a cabo a una temperatura que varía de -20°C a 30°C; y/o

- dicha etapa (d) es llevada a cabo por un tiempo que varía de 30 minutos a 12 horas.

15 7. Proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el cual:

- el ácido orgánico fuerte usado en dicha etapa (e) es seleccionado de entre: ácido paratoluenosulfónico (p-TsOH), ácido 2-naftalenosulfónico, ácido metanosulfónico, o mezclas de ellos; y/o

- en dicha etapa (e) dicho compuesto que tiene la fórmula general (VIII) y dicho ácido orgánico fuerte son usados en relaciones molares que varían de 1:0.1 a 1:1; y/o

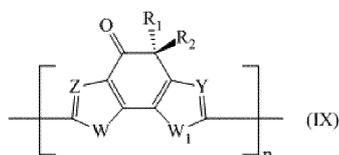
20 - dicha etapa (e) es llevada a cabo en la presencia de por lo menos un solvente orgánico apolar seleccionado de entre: tetrahidrofurano (THF), dietil éter, dioxano, tolueno o mezclas de ellos; y/o

- en dicha etapa (e) dicho compuesto que tiene la fórmula general (VIII) es usado en dicho solvente orgánico apolar en una concentración molar que varía de 0.01 mmol/l a 2 mmol/l; y/o

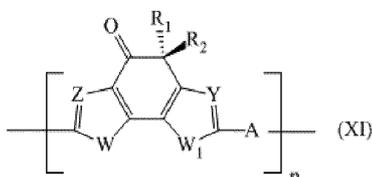
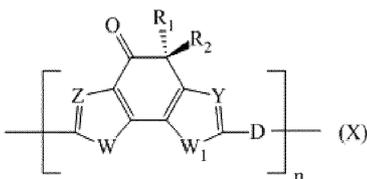
- dicha etapa (e) es llevada a cabo a una temperatura que varía de 80°C a 170°C; y/o

25 - dicha etapa (e) es llevada a cabo por un tiempo que varía de 10 minutos a 3 horas.

8. Polímero que comprende un derivado de indacen-4-ona, en el que dicho polímero tiene la fórmula general (IX), (X) o (XI):



30



en la cual:

- W, Z, W<sub>1</sub>, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y Y tienen los mismos significados reportados anteriormente;

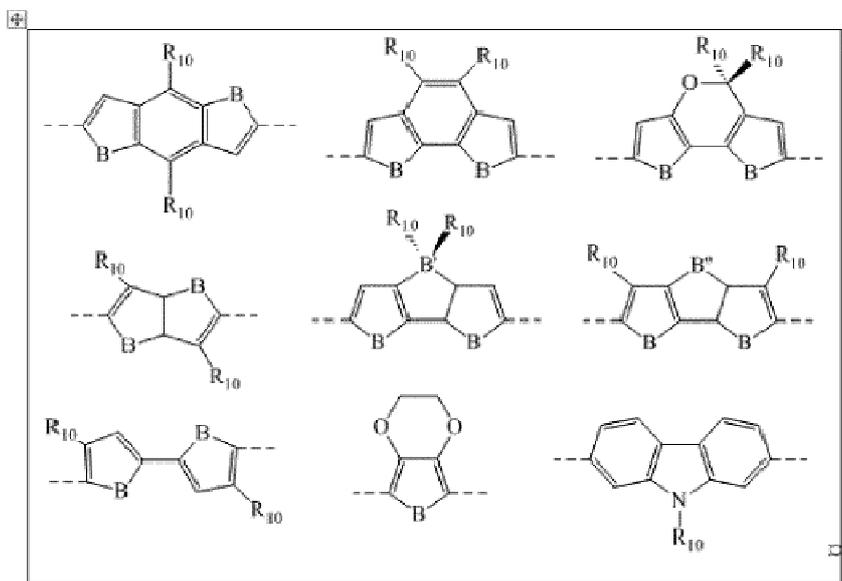
- D representa un grupo donador de electrones;

5 - A representa un grupo que acepta electrones;

- n es un entero que varía de 10 a 500.

9. Polímero de acuerdo con la reivindicación 8, en el cual dicho grupo D donador de electrones es seleccionado de entre los grupos reportados en la tabla 1:

Tabla 1



10

en la cual:

- B representa un átomo de azufre; un átomo de oxígeno; un átomo de selenio; o un grupo N-R<sub>11</sub> en el cual R<sub>11</sub> representa un átomo de hidrógeno, o es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineales o ramificados;

15 - B' representa un átomo de carbono; un átomo de silicio; o un átomo de germanio;

- B'' representa un átomo de azufre; o un grupo N-R<sub>11</sub> en el cual R<sub>11</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente;

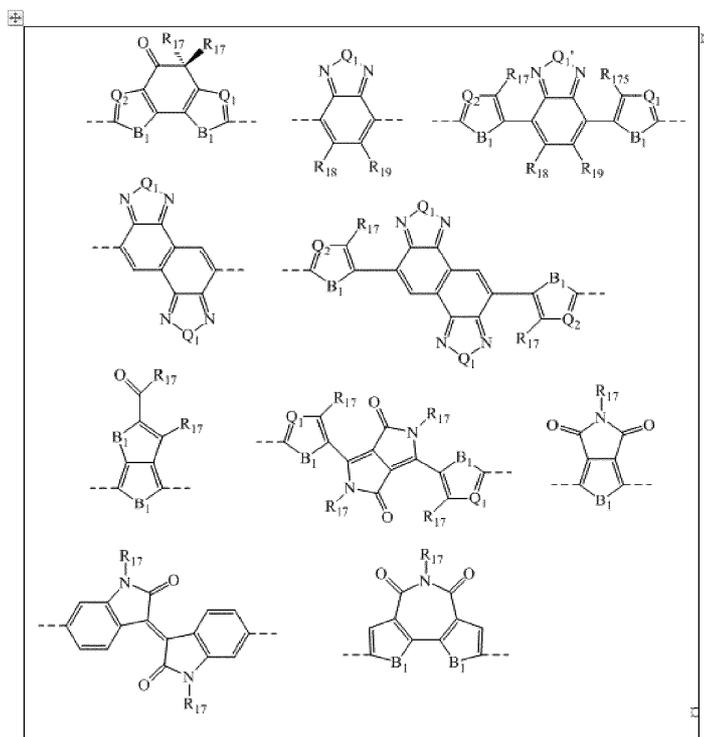
- R<sub>10</sub>, que son los mismos o diferentes, son seleccionados de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; grupos polietileno

20 R<sub>12</sub>-O-[CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub> en los cuales R<sub>12</sub> es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, y n es un entero que varía de 1 a 4, grupos -R<sub>13</sub>-OR<sub>14</sub> en los cuales R<sub>13</sub> es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados y R<sub>14</sub> representa un átomo de hidrógeno o es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados, o es seleccionado de entre grupos polietileno

25 R<sub>12</sub>-[OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, en los cuales R<sub>12</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente y n es un entero que varía de 1 a 4; grupos -COR<sub>15</sub> en los cuales R<sub>15</sub> es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; grupos -COOR<sub>16</sub> en los cuales R<sub>16</sub> es seleccionado de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; o representan un grupo -CHO, o un grupo

ciano (-CN); y/o

dicho grupo A que acepta electrones es seleccionado de entre los grupos reportados en la Tabla 2:



en la cual:

- 5 - B<sub>1</sub> es un átomo de azufre; un átomo de oxígeno; un átomo de selenio; un grupo N-R<sub>11</sub> en el cual R<sub>11</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente;
- Q<sub>1</sub> y Q<sub>2</sub>, que son los mismos o diferentes, representan un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre; un átomo de oxígeno; un átomo de selenio; o un grupo C-R<sub>11</sub> en el cual R<sub>11</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente;
- 10 - R<sub>17</sub>, que son los mismos o diferentes, son seleccionados de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos arilo opcionalmente sustituidos; grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos; grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; grupos polietilenoxilo R<sub>12</sub>-[-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]<sub>n</sub> en los cuales R<sub>12</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente y n es un entero que varía de 1 a 4; grupos -R<sub>13</sub>-OR<sub>14</sub> en los cuales R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub> tienen los mismos significados reportados anteriormente; grupos -COR<sub>15</sub> en los cuales R<sub>15</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente, grupos -COOR<sub>16</sub> en los cuales R<sub>16</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente; o representan un grupo -CHO, o un grupo ciano (-CN);
- 15 - R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub>, que son los mismos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; un átomo de flúor; o son seleccionados de entre grupos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos; grupos arilo opcionalmente sustituidos; grupos alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> lineales o ramificados; grupos polietilenoxilo R<sub>12</sub>-[-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-]<sub>n</sub> en los cuales R<sub>12</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente y n es un entero que varía de 1 a 4; grupos -R<sub>13</sub>-OR<sub>14</sub> en los cuales R<sub>13</sub> y R<sub>14</sub> tienen los mismos significados reportados anteriormente, grupos -COR<sub>15</sub> en los cuales R<sub>15</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente, grupos -COOR<sub>16</sub> en los cuales R<sub>16</sub> tiene los mismos significados reportados anteriormente, o representa un grupo -CHO, o un grupo ciano (-CN);
- 20 - o, R<sub>18</sub> y R<sub>19</sub> pueden estar enlazados opcionalmente juntos para formar, junto con los átomos de carbono a los cuales están enlazados, un ciclo o un sistema policíclico que contiene de 3 a 14 átomos de carbono, saturado, insaturado o aromático, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio.
- 25 10. Dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) tal como una celda fotovoltaica (o celda solar), un módulo fotovoltaico (o módulo solar), sobre un soporte rígido o soporte flexible, que comprende por lo menos un polímero que tiene la fórmula general (IX), (X) o (XI) de acuerdo con las reivindicaciones 8 o 9.

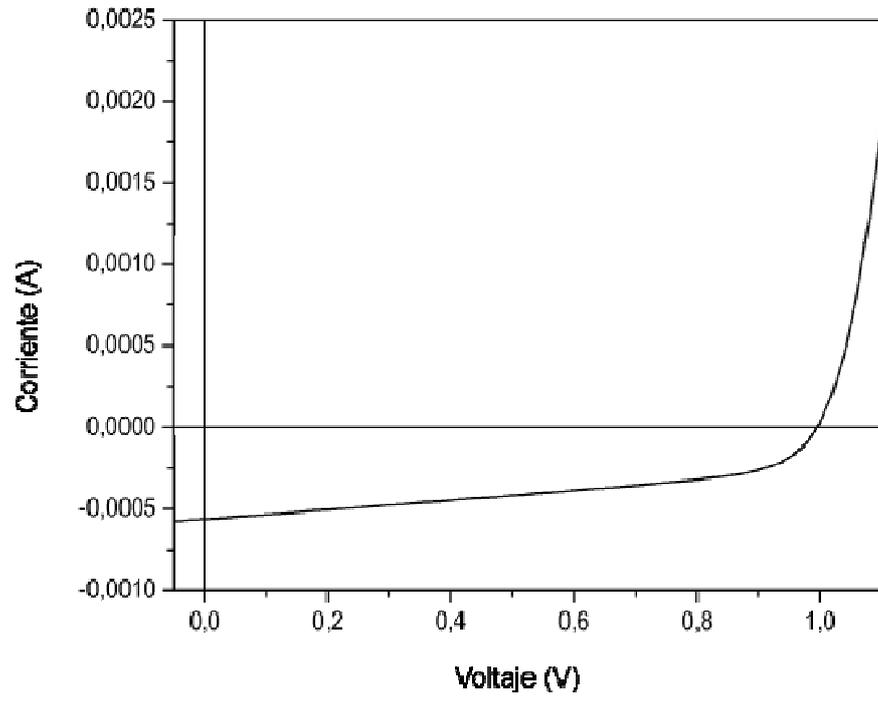


FIGURA 1

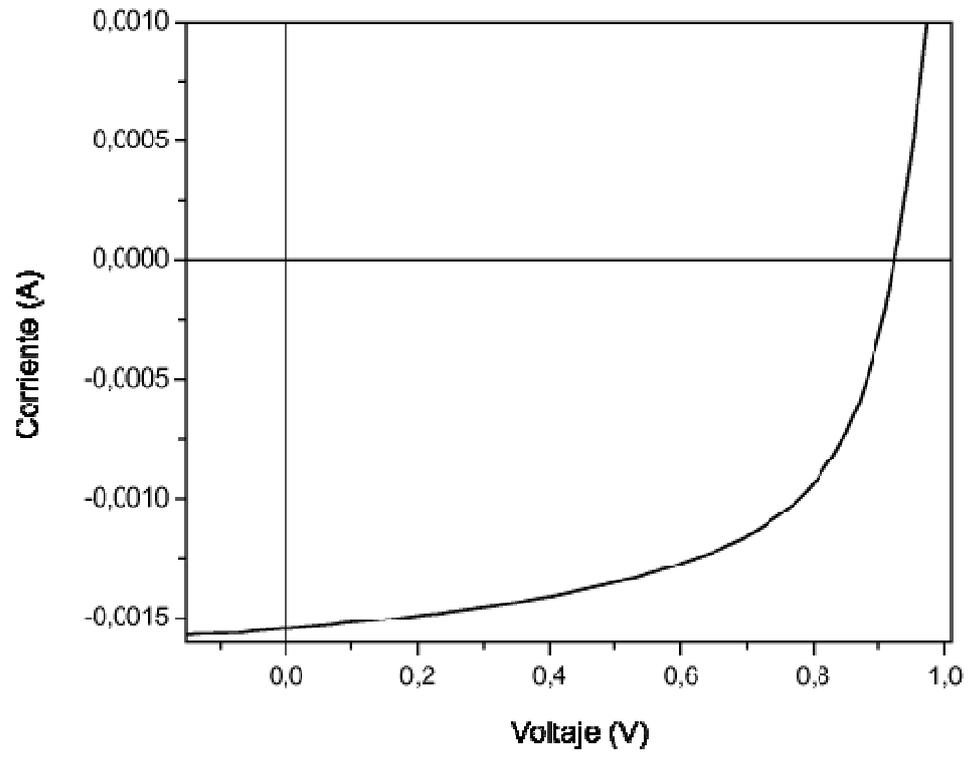


FIGURA 2

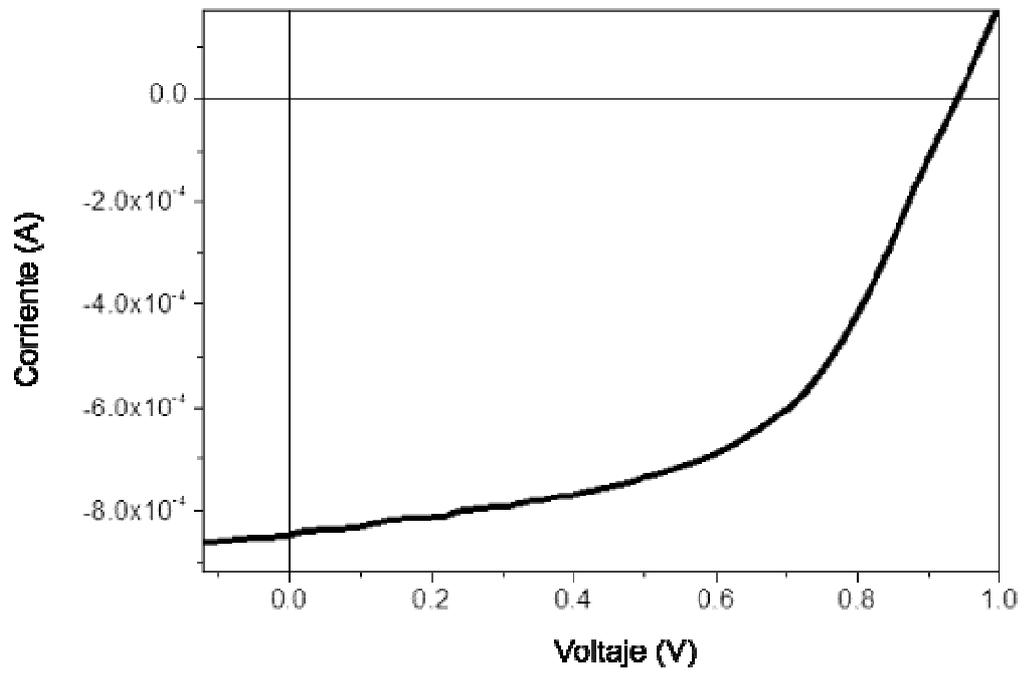


FIGURA 3

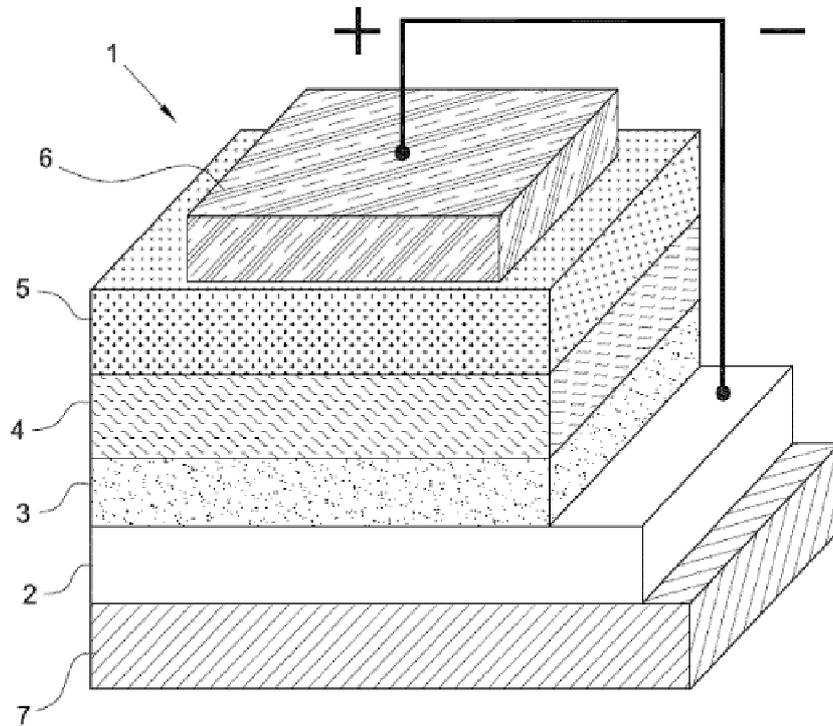


FIGURA 4

- 1: celda solar de polimero invertido;
- 2: ITO (óxido de indio estaño);
- 3: óxido de zinc (ZnO);
- 4: capa activa;
- 5: óxido de molibdeno (MoO<sub>3</sub>);
- 6: plata (Ag);
- 7. vidrio.

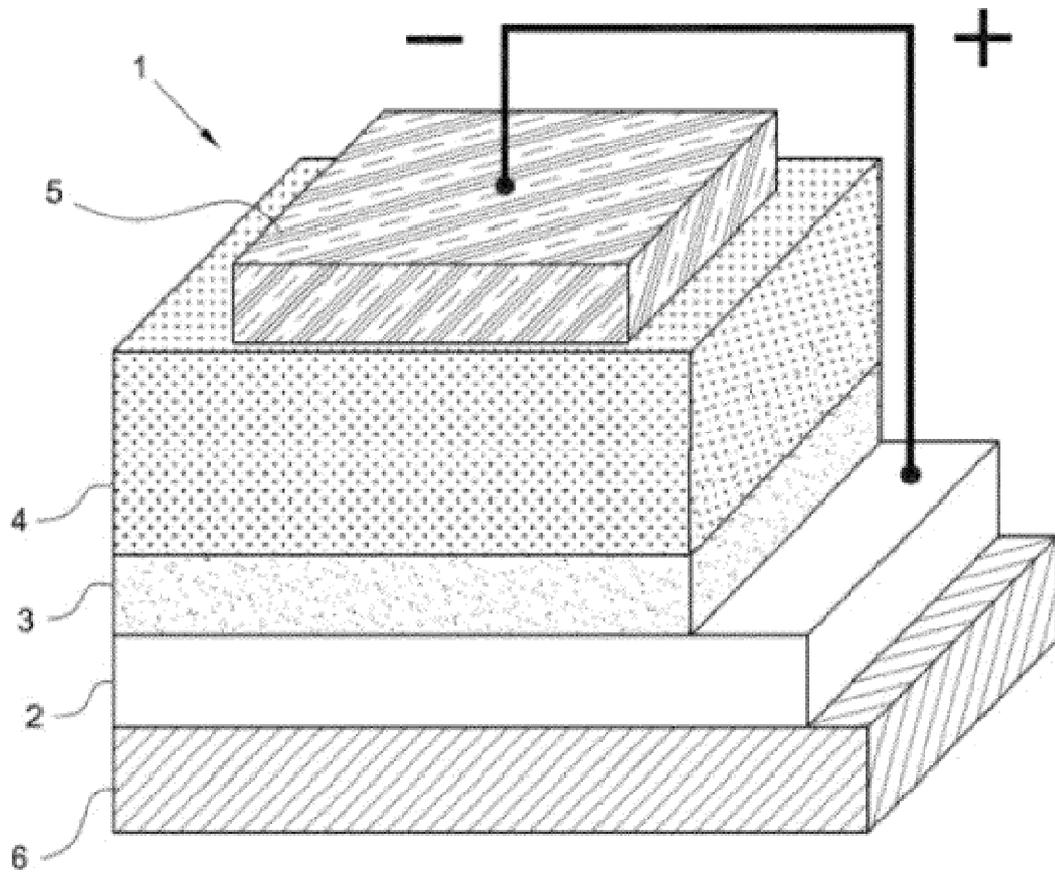


FIGURA 5

- 1: celda solar de polimero convencional;
- 2: ITO (óxido de indio estaño);
- 3: PEDOT:PSS [poli(3,4-etilendioxifeno) poliestireno sulfonato];
- 4: capa activa;
- 5: aluminio;
- 6: vidrio.