

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 502**

51 Int. Cl.:

H10K 85/60 (2013.01)

C09K 11/06 (2006.01)

C07D 417/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.03.2020 PCT/IB2020/052548**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2020 WO20194147**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.03.2020 E 20714700 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2024 EP 3941995**

54 Título: **Compuestos de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituidos**

30 Prioridad:

22.03.2019 IT 201900004161

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

26.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ABBONDANZA, LUIGI;
PROTO, ANTONIO ALFONSO y
SCHIMPERNA, GIULIANA**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 989 502 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuestos de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituidos

5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

Esta Solicitud de Patente reivindica prioridad de la Solicitud de Patente Italiana No. 102019000004161 presentada el 22 de marzo de 2019.

10 Campo técnico de la invención

La presente invención se refiere a un compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido.

15 Más particularmente, la presente invención se refiere a un compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido con grupos tiofénicos.

La presente invención también se refiere a un proceso para la preparación de dicho compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido con grupos tiofénicos.

20 Dicho compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido con grupos tiofénicos se puede usar ventajosamente como convertidor de espectro en concentradores solares luminiscentes (LSC, por sus siglas en inglés) capaces, a su vez, de mejorar el rendimiento de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) seleccionados, por ejemplo, de celdas fotovoltaicas (o celdas solares), módulos fotovoltaicos (o módulos solares), tanto en un soporte rígido, como en un soporte flexible.

25 La presente invención también se refiere a unos concentradores solares luminiscentes (LSC) que incluyen al menos un compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido con grupos tiofénicos, así como a un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) que comprende dichos concentradores solares luminiscentes (LSC).

30 Antecedentes de la invención

En el estado de la técnica, uno de los principales límites a la explotación de la energía de la radiación solar está representado por la capacidad de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) para absorber de forma óptima solamente las radiaciones que tienen longitudes de onda que caen dentro de un estrecho rango espectral.

35 Con un rango espectral de radiación solar que se extiende desde longitudes de onda de aproximadamente 300 nm hasta longitudes de onda de aproximadamente 2500 nm, las celdas fotovoltaicas (o celdas solares) basadas en silicio cristalino tienen, por ejemplo, una zona de absorción óptima (espectro efectivo) en el rango de 900 nm-1100 nm, mientras que las celdas fotovoltaicas (o celdas solares) poliméricas son susceptibles de experimentar daños si se exponen a radiaciones con longitudes de onda menores a aproximadamente 500 nm, debido a fenómenos de fotodegradación inducida que se vuelven significativos por debajo de este límite. Típicamente, la eficiencia de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) del estado de la técnica es máxima en la región del espectro de 570 nm a 680 nm (amarillo-naranja).

45 Los inconvenientes mencionados implican una eficiencia cuántica externa (EQE, por sus siglas en inglés) limitada de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares), definida como la relación entre el número de pares electrón-hueco generados en el material semiconductor de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) y el número de fotones que inciden en dichos dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares).

50 Con el fin de mejorar la eficiencia cuántica externa (EQE) de los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares), se han desarrollado instrumentos que, interpuestos entre la fuente de radiación luminosa (el sol) y los dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares), absorben selectivamente radiaciones incidentes que tienen longitudes de onda fuera del espectro efectivo de dichos dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares), emitiendo la energía absorbida en forma de fotones con una longitud de onda incluida en el espectro efectivo. Dichos instrumentos se denominan concentradores solares luminiscentes (LSC). Cuando la energía de los fotones reemitidos por los concentradores solares luminiscentes (LSC) es mayor a la de los fotones incidentes, el proceso de fotoluminiscencia, que incluye la absorción de la radiación solar y la subsecuente reemisión de fotones a una longitud de onda más corta, también se denomina proceso de conversión ascendente. Por el contrario, cuando la energía de los fotones que emiten los concentradores solares luminiscentes (LSC) es menor a la de los fotones incidentes, el proceso de fotoluminiscencia se denomina proceso de "conversión descendente" (o "desplazamiento descendente").

65 Generalmente, dichos concentradores solares luminiscentes (LSC) consisten en grandes placas de un material transparente a la radiación solar (por ejemplo, vidrios poliméricos o inorgánicos), en donde los compuestos fluorescentes que actúan como convertidores de espectro están dispersos, o unidos químicamente a dicho material. Debido al fenómeno óptico de la reflexión total, la radiación emitida por los compuestos fluorescentes es

"guiada" hacia los bordes finos de la placa, donde se concentra en las celdas fotovoltaicas (o celdas solares) colocadas en el mismo. De este modo, se pueden usar grandes superficies de materiales de bajo coste (placas fotoluminiscentes) para concentrar la luz en pequeñas superficies de materiales de alto coste [celdas fotovoltaicas (o celdas solares)].

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

Idealmente, para usarlos en convertidores de espectro, los compuestos fluorescentes deben tener las siguientes características:

- una alta eficiencia cuántica de luminiscencia (Φ) [Φ se define de acuerdo con la ecuación (1) a continuación, y se informa como la relación entre el número de fotones emitidos y el número de fotones absorbidos por una molécula luminiscente por unidad de tiempo y tiene un valor máximo igual a 1];

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

- una banda de absorción ancha en la región espectral en donde el dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) es poco eficiente;
- un alto coeficiente de absorción;
- una banda de emisión estrecha en la región espectral en donde el dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) es más eficiente;
- bandas de absorción y emisión bien separadas para evitar o minimizar los fenómenos de autoabsorción.

Se sabe que algunos compuestos de benzotiadiazol, en particular el 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB, por sus siglas en inglés), son compuestos fluorescentes que se pueden usar en la construcción de concentradores solares luminiscentes (LSC). Los compuestos de este tipo se han descrito, por ejemplo, en la solicitud de patente internacional WO 2011/048458 y WO 2016/046319 a nombre del Solicitante.

El 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) se caracteriza por una emisión centrada alrededor de 579 nm, valor que corresponde a una energía muy por encima del umbral mínimo de operación de las celdas fotovoltaicas (o celdas solares), umbral que, por ejemplo, corresponde a una longitud de onda de aproximadamente 1100 nm para las celdas fotovoltaicas (o celdas solares) de silicio más comunes. Asimismo, su absorción de la radiación luminosa es intensa y se extiende por un rango de longitudes de onda relativamente amplio, que indicativamente está en el rango de 550 nm (la longitud de onda de la radiación verde) al ultravioleta. Por último, el 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB) tiene un desplazamiento de Stokes, en solución de diclorometano, igual a 134 nm, mucho mayor al de la mayoría de los productos comerciales propuestos hasta ahora para usar en concentradores solares luminiscentes (LSC).

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

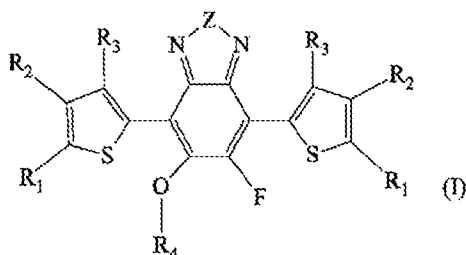
Sin embargo, el 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB), aunque absorbe una parte importante del espectro solar, muestra una modesta absorción en sus regiones de mayor longitud de onda, correspondientes a las radiaciones amarilla y roja que, por lo tanto, no se pueden convertir en otras que puedan ser aprovechadas más efectivamente por la celda fotovoltaica (o celda solar).

El Solicitante ha abordado por lo tanto el problema de encontrar compuestos capaces de ofrecer un rendimiento comparable o incluso mayor, en particular en términos de potencia generada por los dispositivos fotovoltaicos en donde se usan, con respecto a los compuestos de benzotiadiazol conocidos.

Descripción detallada de la invención

El Solicitante ha encontrado ahora compuestos de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituidos con grupos tiofénicos que tienen una fórmula general específica (es decir, que tienen la fórmula general (I) abajo indicada), que se pueden usar ventajosamente en la construcción de concentradores solares luminiscentes (LSC). Dichos concentradores solares luminiscentes (LSC) se pueden usar, a su vez, ventajosamente junto con, por ejemplo, celdas fotovoltaicas (o celdas solares), en la constructo de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares). Dichos compuestos de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituidos son capaces de proporcionar rendimientos comparables o incluso mayores, en particular en términos de potencia generada por los dispositivos fotovoltaicos en donde se usan, en comparación con los compuestos de benzotiadiazol conocidos.

El objeto de la presente invención es por lo tanto un compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I):



en donde:

· Z representa un átomo de azufre, oxígeno, selenio; o un grupo NR_5 , en donde R_5 se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, preferiblemente grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_8$, de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, o grupos arilo opcionalmente sustituidos;

· R_1 , R_2 y R_3 , mutuamente idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo lineales o ramificados, preferiblemente grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_8$, de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, que contienen opcionalmente heteroátomos, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos alcoxilo opcionalmente sustituidos, lineales o ramificados, preferiblemente grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_8$, de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, grupos fenoxilo opcionalmente sustituidos, grupos -COOR_6 , en donde R_6 se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, preferiblemente grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_8$, de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, o es un grupo ciano; siempre que los sustituyentes R_1 no representen ambos un átomo de hidrógeno;

· o R_1 y R_2 , pueden opcionalmente estar unidos entre sí de modo tal que formen, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, un sistema saturado, insaturado o aromático, cíclico o policíclico que contiene de 3 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;

· o R_2 y R_3 , pueden opcionalmente estar unidos entre sí de modo tal que formen, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, un sistema saturado, insaturado o aromático, cíclico o policíclico que contiene de 3 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos tales como, por ejemplo, oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;

· R_4 se selecciona de grupos arilo opcionalmente sustituidos.

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

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

A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, el término "grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ " significa grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono lineales o ramificados. Los ejemplos específicos de grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ son: metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, isobutilo, *t*-butilo, pentilo, 2-etilhexilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo.

A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, la expresión "grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que contienen opcionalmente heteroátomos" significa grupos alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono lineales o ramificados, saturados o insaturados, en donde al menos uno de los átomos de hidrógeno está sustituido por un heteroátomo que se selecciona de: halógenos tales como, por ejemplo, flúor, cloro, preferiblemente flúor; nitrógeno; azufre; oxígeno. Los ejemplos específicos de grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ que contienen opcionalmente heteroátomos son: fluorometilo, difluorometilo, trifluorometilo, triclorometilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 2,2,2-tricloroetilo, 2,2,3,3-tetrafluoropropilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, perfluoropentilo, perfluorooctilo, perfluorodecilo, oximetilo, tiometilo, tioetilo, dimetilamino, propilamino, dioctilamino.

A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, el término "grupos cicloalquilo" significa grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 10 átomos de carbono. Dichos grupos cicloalquilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, que se seleccionan de: átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, cloro, preferiblemente flúor; grupos hidroxilo; grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; grupos alcoxilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro; grupos arilo. Los ejemplos específicos de grupos cicloalquilo son: ciclopropilo, 1,4-dioxina, 2,2-difluorociclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, metilciclohexilo, metoxiciclohexilo, fluorociclohexilo, fenilciclohexilo.

A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, el término "grupos alquilo" significa grupos carbocíclicos aromáticos que tienen de 6 a 60 átomos de carbono. Dichos grupos arilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, que se seleccionan de: átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, cloro, preferiblemente flúor; grupos hidroxilo; grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; grupos alcoxilo de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro; grupos arilo. Los ejemplos específicos de grupos arilo son: fenilo, metilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2,6-dimetilfenilo, trimetilfenilo, diisopropilfenilo, *t*-butilfenilo, metoxifenilo,

hidroxifenilo, feniloxifenilo, fluorofenilo, pentafluorofenilo, clorofenilo, nitrofenilo, dimetilaminofenilo, naftilo, fenilnaftilo, fenantreno, antraceno.

A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, el término "grupos alcoxilo de C₁-C₂₀" significa grupos alcoxilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono lineales o ramificados. Dichos grupos alcoxilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, que se seleccionan de: átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, cloro, preferiblemente flúor; grupos hidroxilo; grupos alquilo de C₁-C₂₀; grupos alcoxilo de C₁-C₂₀; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Los ejemplos específicos de grupos alcoxilo de C₁-C₂₀ son: metoxilo, etoxilo, fluoroetoxilo, *n*-propoxilo, isopropoxilo, *n*-butoxilo, *n*-fluorobutoxilo, isobutoxilo, *t*-butoxilo, pentoxilo, hexiloxilo, heptiloxilo, octiloxilo, noniloxilo, deciloxilo, dodeciloxilo.

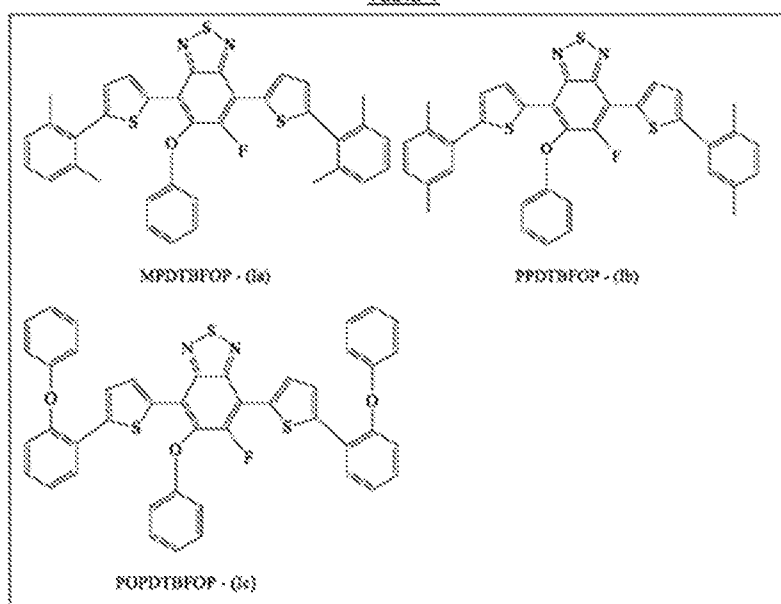
A efectos de la presente descripción y de las reivindicaciones siguientes, el término "grupos fenoxilo" significa grupos fenoxilo C₆H₅O. Dichos grupos fenoxilo pueden estar opcionalmente sustituidos con uno o más grupos, mutuamente idénticos o diferentes, que se seleccionan de: átomos de halógeno tales como, por ejemplo, flúor, cloro, preferiblemente flúor; grupos alquilo de C₁-C₂₀; grupos alcoxilo de C₁-C₂₀; grupos ciano; grupos amino; grupos nitro. Los ejemplos específicos de grupos fenoxilo son: fenoxilo, 4-nitrofenoxilo, 2,4-dinitrofenoxilo, 2-cloro-4-nitrofenoxilo, 2-fluoro-4-nitrofenoxilo, 3-fluoro-4-nitrofenoxilo, 5-fluoro-2-nitrofenoxilo, 2-aminofenoxilo.

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

- Z representa un átomo de azufre;
- R₁, mutuamente idénticos, se seleccionan de grupos arilo opcionalmente sustituidos, preferiblemente son 2,6-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2-fenoxifenilo;
- R₂ y R₃, idénticos entre sí, representan un átomo de hidrógeno;
- R₄ se selecciona de grupos arilo opcionalmente sustituidos, preferiblemente es fenilo.

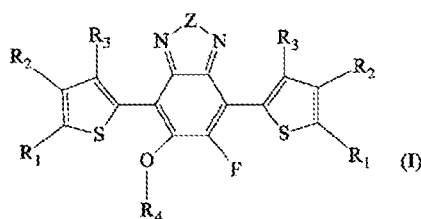
En la Tabla 1 se dan ejemplos específicos de compuestos de fórmula general (I) útiles para los fines de la presente invención.

Tabla 1



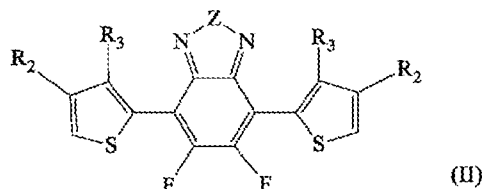
La presente invención también se refiere a un proceso para la preparación del compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I).

Un objeto adicional de la presente invención es por lo tanto un proceso para la preparación de un compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I):



en donde Z, R₁, R₂, R₃ y R₄, tienen los mismos significados descritos anteriormente, comprendiendo los siguientes pasos:

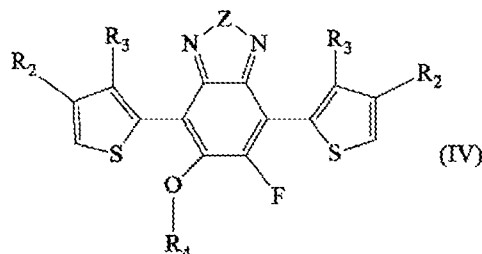
- 5 (a) hacer reaccionar al menos un compuesto difluorobenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (II):



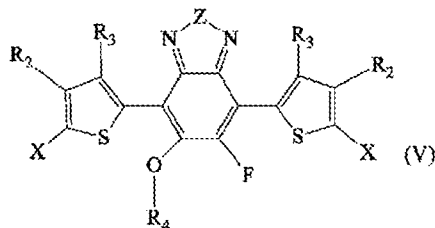
- 10 en donde Z, R₂ y R₃, tienen los mismos significados descritos anteriormente, con al menos un alcohol arílico de fórmula general (III):



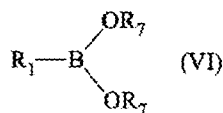
- 15 en donde R₄ tiene los mismos significados descritos anteriormente, obteniendo un compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (IV):



- 20 en donde Z, R₂, R₃ y R₄, tienen los mismos significados descritos anteriormente;
(b) hacer reaccionar el compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (IV) obtenido en el paso (a) con al menos un compuesto que se selecciona de N-haloimidazoles tales como, por ejemplo, N-bromosuccinimida, N-bromoftalimida, N-yodosuccinimida, N-yodoftalimida, obteniendo un compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (V):



- 25 en donde Z, R₂, R₃ y R₄, tienen los mismos significados descritos anteriormente y X es un átomo de halógeno que se selecciona de bromo, yodo, preferiblemente bromo;
(c) hacer reaccionar el compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (V) obtenido en el paso (b) con al menos un compuesto arilborónico de fórmula general (VI):



- 35 en donde R₁ tiene los mismos significados descritos anteriormente y los sustituyentes R₇ representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo lineales o ramificados de C₁-C₁₀, o de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, o los dos sustituyentes R₇ se pueden unir opcionalmente para formar, junto con los otros átomos a los que están unidos, un ciclo como en el caso de los ésteres pinacólicos del ácido borónico o de los ésteres 1,3-propanodiol del ácido borónico.

- 40 De acuerdo con una realización preferida de la invención presente, en dicho paso (a) dicho compuesto difluorobenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (II) y dicho alcohol arílico de fórmula general (III) se pueden usar en una relación molar de 1:1.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho paso (a) se puede llevar a cabo en presencia de al menos una base orgánica débil que se puede seleccionar, por ejemplo, de: carboxilatos de metales alcalinos (por ejemplo, sodio, potasio, cesio) o alcalinotérreos (por ejemplo, magnesio, calcio) tales como, por ejemplo, acetato de potasio, acetato de sodio, acetato de cesio, acetato de magnesio, acetato de calcio, propionato de potasio, propionato de sodio, propionato de cesio, propionato de magnesio, propionato de calcio, o mezclas de los mismos; carbonatos alcalinos (por ejemplo, litio, sodio, potasio, cesio) o de metales alcalinotérreos (por ejemplo, magnesio, calcio), tales como, por ejemplo, carbonato de litio, carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio o mezclas de los mismos; bicarbonatos de metales alcalinos (por ejemplo, litio, sodio, potasio, cesio) o alcalinotérreos (por ejemplo, magnesio, calcio) tales como, por ejemplo, bicarbonato de litio, bicarbonato de potasio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de cesio, bicarbonato de magnesio, bicarbonato de calcio, o mezclas de los mismos; o mezclas de los mismos; preferiblemente carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio. Preferiblemente, dicho compuesto difluorobenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (II) y dicha base orgánica débil se pueden usar en relaciones molares en el rango de 1:1 a 1:1,5, preferiblemente en el rango de 1:1 a 1:1,2.

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

De acuerdo con una realización preferida de la invención presente, en dicho paso (a) dicho compuesto difluorobenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (II) se puede usar en dicho disolvente orgánico en una cantidad tal que tiene una concentración molar en dicho disolvente orgánico en el rango de 0,05 M a 2 M, preferiblemente en el rango de 0,1 M a 1 M.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho paso (a) se puede llevar a cabo a una temperatura en el rango de 60 °C a 150 °C, preferiblemente en el rango de 75 °C a 100 °C.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho paso (a) se puede llevar a cabo por un tiempo en el rango de 1 hora a 24 horas, preferiblemente en el rango de 2 horas a 20 horas.

Generalmente, al final del mencionado paso (a) la mezcla obtenida, después de la adición de agua destilada, se somete a extracción con un disolvente orgánico clorado (por ejemplo, diclorometano, cloroformo, o mezclas de los mismos) obteniendo una fase orgánica que se lava a neutro (por ejemplo, con agua destilada) y se anhidrifica (por ejemplo, en sulfato de sodio). Subsecuentemente, se elimina el disolvente residual (por ejemplo, por destilación a presión reducida) y el residuo obtenido se somete a purificación mediante técnicas normales de laboratorio tales como, por ejemplo, elución en una columna cromatográfica de gel de sílice; y/o cristalización de disolventes orgánicos tales como, por ejemplo, hidrocarburos (por ejemplo, *n*-heptano, hexano, tolueno, o mezclas de los mismos), disolventes clorados (por ejemplo, diclorometano, cloroformo o mezclas de los mismos), disolventes de ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de metilo, propionato de metilo o mezclas de los mismos), disolventes etéreos (por ejemplo, éter etílico, tetrahidrofurano, éter *t*-butilmetílico o mezclas de los mismos) o mezclas de los mismos; y/o precipitación a partir de alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, propanol o mezclas de los mismos).

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, en dicho paso (b) dicho compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (IV) y dicho compuesto seleccionado a partir de *N*-haloimidaz se pueden usar en relaciones molares en el rango de 1:2 a 1:3, preferiblemente en el rango de 1:2 a 1:2,5.

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

De acuerdo con una realización preferida de la invención presente, en dicho paso (b) dicho compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (IV) se puede usar en dicho disolvente orgánico en cantidades tales como para tener una concentración molar en dicho disolvente orgánico en el rango de 0,01 M a 5 M, preferiblemente en el rango de 0,05 M a 2 M.

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

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho paso (b) se puede llevar a cabo por un tiempo en el rango de 1 hora a 24 horas, preferiblemente en el rango de 4 horas a 18 horas.

Generalmente, al final del mencionado paso (b) la mezcla obtenida, después de la adición de agua destilada, se somete a extracción con un disolvente orgánico clorado (por ejemplo, diclorometano, cloroformo, o mezclas de los mismos) obteniendo una fase orgánica que se lava a neutro (por ejemplo, con agua destilada) y se anhidrifica (por ejemplo, en sulfato de sodio). Subsecuentemente, se elimina el disolvente residual (por ejemplo, por destilación a presión reducida) y el residuo obtenido se somete a purificación mediante técnicas normales de laboratorio tales como, por ejemplo, elución en una columna cromatográfica de gel de sílice; y/o cristalización de disolventes orgánicos tales como, por ejemplo, hidrocarburos (por ejemplo, *n*-heptano, hexano, tolueno, o mezclas de los mismos), disolventes clorados (por ejemplo, diclorometano, cloroformo o mezclas de los mismos), disolventes de ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de metilo, propionato de metilo o mezclas de los mismos), disolventes etéreos (por ejemplo, éter etílico, tetrahidrofurano, éter *t*-butilmetílico o mezclas de los mismos) o mezclas de los mismos; y/o precipitación a partir de alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, propanol o mezclas de los mismos).

A efectos de la presente invención, dicho paso (c) se puede llevar a cabo de acuerdo con la reacción de Suzuki.

De acuerdo con una realización de la presente invención, en dicho paso (c) dicho compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (V) y dicho compuesto arilborónico de fórmula general (VI), se pueden usar en relaciones molares en el rango de 1:2 a 1:5, preferiblemente en el rango de 1:2 a 1:4.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho paso (c) se puede llevar a cabo en presencia de al menos un catalizador que contiene paladio que se puede seleccionar de compuestos de paladio en el estado de oxidación (0) o (II) tal como, ejemplo, paladio-tetrakis(trifenil)fosfina [Pd(PPh₃)₄], bis-trifenilfosfina de dicloruro de paladio [PdCl₂(PPh₃)₂], preferiblemente paladio-tetrakis(trifenil)fosfina [Pd(PPh₃)₄]. Preferiblemente, dicho compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (V) y dicho catalizador se pueden usar en relaciones molares en el rango de 1:0,15 a 1:0,01, preferiblemente en el rango de 1:0,02 a 1:0,12.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho paso (c) se puede llevar a cabo en presencia de al menos una base orgánica débil que se puede seleccionar, por ejemplo, de: carboxilatos de metales alcalinos (por ejemplo, sodio, potasio, cesio) o alcalinotérreos (por ejemplo, magnesio, calcio) tales como, por ejemplo, acetato de potasio, acetato de sodio, acetato de cesio, acetato de magnesio, acetato de calcio, propionato de potasio, propionato de sodio, propionato de cesio, propionato de magnesio, propionato de calcio, o mezclas de los mismos; carbonatos alcalinos (por ejemplo, litio, sodio, potasio, cesio) o de metales alcalinotérreos (por ejemplo, magnesio, calcio), tales como, por ejemplo, carbonato de litio, carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio, carbonato de magnesio, carbonato de calcio o mezclas de los mismos; bicarbonatos de metales alcalinos (por ejemplo, litio, sodio, potasio, cesio) o alcalinotérreos (por ejemplo, magnesio, calcio) tales como, por ejemplo, bicarbonato de litio, bicarbonato de potasio, bicarbonato de sodio, bicarbonato de cesio, bicarbonato de magnesio, bicarbonato de calcio, o mezclas de los mismos; o mezclas de los mismos; preferiblemente carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio. En dicho paso (b), dicha base se puede usar tal cual o en una solución acuosa. Preferiblemente, dicho compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (V) y dicha base orgánica débil se pueden usar en molar las relaciones en el rango de 1:1 a 1:20, preferiblemente en el rango de 1:2 a 1:10.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho paso (c) se puede llevar a cabo en presencia de al menos un disolvente orgánico, preferiblemente anhidro, que se puede seleccionar, por ejemplo, de: éteres tales como, por ejemplo, 1,2 -dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahidrofurano, o mezclas de los mismos; hidrocarburos tales como, por ejemplo, tolueno, xileno, o mezclas de los mismos; disolventes apróticos dipolares tales como, por ejemplo, *N,N*-dimetilformamida, *N*-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, o mezclas de los mismos; preferiblemente 1,4-dioxano anhidro. En dicho paso (c), dicho disolvente orgánico se puede usar opcionalmente en una mezcla con agua, o en una mezcla con al menos un alcohol tal como, por ejemplo, metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, o mezclas de los mismos, dicho disolvente orgánico y dicha agua o dicho disolvente orgánico y dicho al menos un alcohol se pueden usar en una relación volumétrica tal como 5:1 a 1:1, preferiblemente tal como 4:1 a 2:1.

De acuerdo con una realización preferida de la invención presente, en dicho paso (c) dicho compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (V) se puede usar en dicho disolvente orgánico en una cantidad tal como para tener una concentración molar en dicho disolvente orgánico en el rango de 0,01 M a 2 M, preferiblemente en el rango de 0,02 M a 1 M.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho paso (c) se puede llevar a cabo a una temperatura en el rango de 50 °C a 140 °C, preferiblemente en el rango de 60 °C a 120 °C.

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, dicho paso (c) se puede llevar a cabo por un tiempo en el rango de 2 horas a 36 horas, preferiblemente en el rango de 4 horas a 18 horas.

Generalmente, al final del mencionado paso (c) la mezcla obtenida, después de la adición de agua destilada, se somete a extracción con un disolvente orgánico clorado (por ejemplo, diclorometano, cloroformo, o mezclas de los mismos) obteniendo una fase orgánica que se lava a neutro (por ejemplo, con agua destilada) y se anhidrifica (por ejemplo, en sulfato de sodio). Subsecuentemente, se elimina el disolvente residual (por ejemplo, por destilación a presión reducida) y el residuo obtenido se somete a purificación mediante técnicas normales de laboratorio tales como, por ejemplo, elución en una columna cromatográfica de gel de sílice; y/o cristalización de disolventes orgánicos tales como, por ejemplo, hidrocarburos (por ejemplo, n-heptano, hexano, tolueno, o mezclas de los mismos), disolventes clorados (por ejemplo, diclorometano, cloroformo o mezclas de los mismos), disolventes de ésteres (por ejemplo, acetato de etilo, acetato de metilo, propionato de metilo o mezclas de los mismos), disolventes etéreos (por ejemplo, éter etílico, tetrahidrofurano, éter *t*-butilmetílico o mezclas de los mismos) o mezclas de los mismos; y/o precipitación a partir de alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, propanol o mezclas de los mismos).

Los compuestos de difluorobenzoheterodiazol disustituidos de fórmula general (II) se pueden obtener de acuerdo con procesos conocidos en la técnica descritos, por ejemplo, por Kularatne R.S. *et al.* en "*Journal of Materials Chemistry A*" (2013), Vol. 1(48), pp. 15535-15543, o por Wang N. *et al.* en "*Journal of the American Chemical Society*" (2013), Vol. 135(45), pp. 17060-17068, o por Zhou H. *et al.* en "*Angewandte Chemie International Edition*" (2011), Vol. 50(13), pp. 2995-2998, o están disponibles comercialmente (en particular en el caso en donde $R_2 = R_3 = \text{hidrógeno}$).

Los alcoholes arílicos de fórmula general (III), las *N*-haloimidaz, los compuestos arilborónicos de fórmula general (VI), están disponibles comercialmente.

Como se ha descrito anteriormente, dicho compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol" disustituido de fórmula general (I) se puede usar ventajosamente como convertidor de espectro en concentradores solares luminiscentes (LSC) capaces, a su vez, de mejorar el rendimiento de dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares) tales como, por ejemplo, celdas fotovoltaicas (o celdas solares), módulos fotovoltaicos (o módulos solares), bien en un soporte rígido, bien en un soporte flexible.

Dichos concentradores solares luminiscentes (LSC) se pueden preparar, por ejemplo, por dispersión fundida de dicho compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) en materiales poliméricos tales como, por ejemplo, polimetilmetacrilato (PMMA), poliestireno (PS), acetato de polivinilo (PVA); (por sus siglas en inglés, respectivamente).

Por consiguiente, otro objeto de la presente invención es un concentrador solar luminiscente (LSC) que incluye al menos un compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I).

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

Por ejemplo, los concentradores solares luminiscentes (LSC) pueden contener una matriz transparente, en donde el término matriz transparente significa cualquier material transparente usado en forma de soporte, aglutinante o material, en donde se dispersa o incorpora al menos un compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I). El material usado para la matriz es transparente, como tal, a las radiaciones de interés y, particularmente, a las radiaciones que tienen una frecuencia comprendida en el espectro efectivo del dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) tal como, por ejemplo, la celda fotovoltaica (o celda solar) en donde se usa. Los materiales adecuados para los fines de la presente invención se pueden seleccionar, por lo tanto, de materiales transparentes al menos a radiaciones cuya longitud de onda está en el rango de 250 nm a 1100 nm.

La matriz transparente que se puede usar para los fines de la presente invención se puede seleccionar, por ejemplo, de materiales poliméricos o materiales vítreos. Dicha matriz se caracteriza por una gran transparencia y una elevada duración en relación con el calor y la luz. Los materiales poliméricos que se pueden usar ventajosamente para los fines de la presente invención son, por ejemplo, el polimetilmetacrilato (PMMA), las resinas epoxídicas, las resinas de silicona, los tereftalatos de polialquileño, los policarbonatos, el poliestireno, el polipropileno. Los materiales vítreos que se pueden usar ventajosamente para los fines de la presente invención son, por ejemplo, las sílices.

En el caso en donde la matriz es de tipo polimérico, dicho al menos un compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) se puede dispersar en el polímero de dicha matriz, por ejemplo, por dispersión en fundido, y la subsecuente formación de una placa que comprenda dicho polímero y dicho al menos un compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I), operando, por ejemplo, de acuerdo

con la técnica denominada "fundición". Alternativamente, dicho al menos un compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) y el polímero de dicha matriz se pueden solubilizar en al menos un disolvente obteniendo una solución que se deposita en una placa de dicho polímero, formando una película que comprende dicho al menos un compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) y dicho polímero, operando, por ejemplo, usando un aplicador de película "Doctor Blade": subsecuentemente, dicho disolvente se deja evaporar.

En el caso en donde la matriz es de tipo vítreo, dicho al menos un compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) se puede solubilizar en al menos un disolvente obteniendo una solución que se deposita en una placa de dicha matriz de tipo vítreo, formando una película que comprende dicho al menos un compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I), operando, por ejemplo, usando un aplicador de película tipo "Doctor Blade": subsecuentemente se deja evaporar dicho disolvente.

Otro objeto de la presente invención es un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) que comprende al menos una celda fotovoltaica (o celda solar), y al menos un concentrador solar luminiscente (LSC) que comprende al menos un compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I).

Dicho dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) se puede obtener, por ejemplo, ensamblando el citado concentrador solar luminiscente con al menos una celda fotovoltaica (o celda solar).

De acuerdo con una realización preferida de la presente invención, el mencionado concentrador solar se puede realizar en forma de una placa transparente obtenida por solubilización de dicho al menos un compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) y del polímero de la matriz de tipo polimérico en al menos un disolvente obteniendo una solución que se deposita en una placa de dicho polímero, formando una película que comprende dicho al menos un compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) y dicho polímero, operando, por ejemplo, usando un aplicador de película tipo "Doctor Blade": subsecuentemente dicho disolvente se deja evaporar. En dichos dispositivos fotovoltaicos (o dispositivos solares), dichas placas se pueden acoplar posteriormente a una celda fotovoltaica (o celda solar).

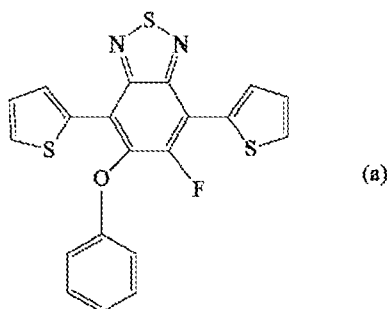
Mejor modo para llevar a cabo la invención

Para comprender mejor la presente invención y llevarla a la práctica, a continuación se exponen algunos ejemplos ilustrativos y no limitantes de la misma.

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

Ejemplo 1

Síntesis de 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-(2-tienil)benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (a) (DTBFOP)

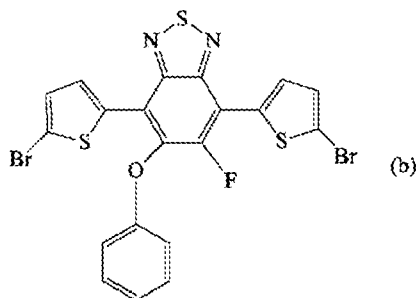


Paso (a)

En un matraz de 100 mL, equipado con agitación magnética, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadieron fenol (Aldrich) (163 mg; 1,73 mmol) y carbonato de potasio (Aldrich) (263 mg; 1,9 mmol) a una solución 0,3 M de 4,7-di-(2-tienil)-5,6-difluoro-2,1,3-benzotiadiazol (Sunatech) (582 mg; 1,73 mmol) en *N,N*-dimetilformamida (Aldrich) (6 mL): la mezcla de reacción obtenida se calentó a 82 °C y se mantuvo, bajo agitación, a dicha temperatura, por 12 horas. Subsecuentemente, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 mL) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3 x 25 mL): la fase orgánica obtenida se lavó hasta neutralizar con agua destilada (3 x 25 mL) y subsecuentemente se anhidrificó en sulfato de sodio (Aldrich). Después de eliminar la mayor parte del disolvente residual por destilación a presión reducida, el residuo obtenido se añadió, por goteo, a 50 mL de metanol, obteniendo 705 mg de 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-(2-tienil)benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (a) (DTBFOP, por sus siglas en inglés) (rendimiento = 99 %).

Ejemplo 2

Síntesis de 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-2-(5-bromotienil)benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (b) (Br₂DTBFOP)



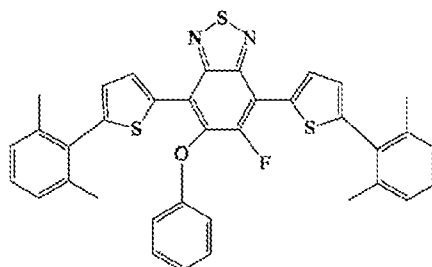
5

Paso (b)

En un matraz de 100 mL, equipado con agitación magnética, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadió *N*-bromosuccinimida (Aldrich) (678,7 mg; 3,83 mmol) a una solución 0,1 M de 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-(2-tienil)benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (a) (DTBFOP) obtenido como se describe en el Ejemplo 1 (705 mg; 1,72 mmol) en tetrahidrofurano anhidro (Aldrich) (17,2 mL): la mezcla de reacción obtenida se mantuvo en la oscuridad, bajo agitación, a temperatura ambiente (25 °C), por 12 horas. Subsecuentemente, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 mL) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3 x 25 mL): la fase orgánica obtenida se lavó hasta neutralizar con agua destilada (3 x 25 mL) y subsecuentemente se anhidrificó en sulfato de sodio (Aldrich). Después de eliminar la mayor parte del disolvente residual por destilación a presión reducida, el residuo obtenido se añadió, por goteo, a 50 mL de metanol, obteniendo 928 mg de 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-2-(5-bromotienil)benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (b) (Br₂DTBFOP, por sus siglas en inglés) (rendimiento = 95 %).

Ejemplo 3

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



MPDTBFOP - (la)

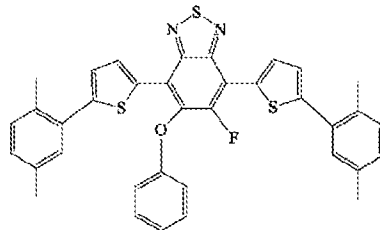
25

Paso (c)

En un matraz de 100 mL, equipado con agitación magnética, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadieron ácido 2,6-dimetilfenilborónico (Aldrich) (660 mg; 4,4 mmol) y una solución acuosa 2 M de carbonato de potasio (Aldrich) (1,8 g en 6,5 mL de agua; 13,04 mmol) se añadieron a una solución 0,08 M de 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-2-(5-bromotienil)benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (b) (Br₂DTBFOP) obtenida como se describe en el Ejemplo 2 (928 mg; 1,63 mmol) en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) (19,5 mL). Después de eliminar el aire presente por 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió tetrakis(trifenilfosfina)-paladio (Aldrich) (94,2 mg; 0,08 mmol) para obtener una mezcla de reacción que se sumergió en un baño precalentado a 85 °C y se mantuvo, bajo agitación, a dicha temperatura, por 12 horas. Subsecuentemente, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 mL) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3 x 25 mL): la fase orgánica obtenida se lavó hasta neutralizar con agua destilada (3 x 25 mL) y subsecuentemente se anhidrificó en sulfato de sodio (Aldrich). Después de eliminar la mayor parte del disolvente residual por destilación a presión reducida, el residuo obtenido se añadió, por goteo, a 100 mL de metanol, obteniendo un precipitado que se recuperó por filtración y se purificó subsecuentemente por elución en una columna cromatográfica de gel de sílice [eluyente: mezcla *n*-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich); relación 9:1 (v/v)] obteniendo 600 mg de 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-[5-(2,6-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (la) (MPDTBFOP, por sus siglas en inglés) (rendimiento = 60 %).

Ejemplo 4

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



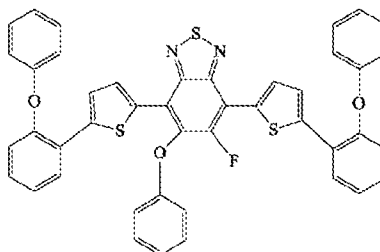
PPDTBFOP - (Ib)

5 Paso (c)

En un matraz de 100 mL, equipado con agitación magnética, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadieron ácido 2,5-dimetilfenilborónico (Aldrich) (330 mg; 2,2 mmol) y una solución acuosa 2 M de carbonato de potasio (Aldrich) (900 mg en 3,2 mL de agua; 6,52 mmol) se añadieron a una solución 0,08 M de 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-2-(5-bromotienil)benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (b) (Br₂DTBFOP) obtenida como se describe en el Ejemplo 2 (464 mg; 0,82 mmol) en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) (10 mL). Después de eliminar el aire presente por 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió tetrakis(trifenilfosfina)-paladio (Aldrich) (47,1 mg; 0,04 mmol) para obtener una mezcla de reacción que se sumergió en un baño precalentado a 85 °C y se mantuvo, bajo agitación, a dicha temperatura, por 12 horas. Subsecuentemente, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 mL) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3 x 25 mL): la fase orgánica obtenida se lavó hasta neutralizar con agua destilada (3 x 25 mL) y subsecuentemente se anhidrificó en sulfato de sodio (Aldrich). Después de eliminar la mayor parte del disolvente residual por destilación a presión reducida, el residuo obtenido se añadió, por goteo, a 100 mL de metanol, obteniendo un precipitado que se recuperó por filtración y se purificó subsecuentemente por elución en una columna cromatográfica de gel de sílice [eluyente: mezcla *n*-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich); relación 9:1 (v/v)] obteniendo 456 mg de 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-[5-(2,5-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ib) (PPDTBFOP, por sus siglas en inglés) (rendimiento = 90 %).

Ejemplo 5

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



POPDTBFOP - (Ic)

Paso (c)

En un matraz de 100 mL, equipado con agitación magnética, termómetro y refrigerante, en atmósfera inerte, se añadieron ácido 2-fenoxifenilborónico (Aldrich) (165 mg; 1,1 mmol) y una solución acuosa 2 M de carbonato de potasio (Aldrich) (450 mg en 1,6 mL de agua; 3,26 mmol) se añadieron a una solución 0,08 M de 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-2-(5-bromotienil)benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (b) (Br₂DTBFOP) obtenida como se describe en el Ejemplo 2 (232 mg; 0,41 mmol) en 1,4-dioxano anhidro (Aldrich) (5 mL). Después de eliminar el aire presente por 3 ciclos de vacío/nitrógeno, se añadió tetrakis(trifenilfosfina)-paladio (Aldrich) (23,6 mg; 0,02 mmol) para obtener una mezcla de reacción que se sumergió en un baño precalentado a 85 °C y se mantuvo, bajo agitación, a dicha temperatura, por 12 horas. Subsecuentemente, la mezcla de reacción se vertió en agua destilada (50 mL) y se extrajo con diclorometano (Aldrich) (3 x 25 mL): la fase orgánica obtenida se lavó hasta neutralizar con agua destilada (3 x 25 mL) y subsecuentemente se anhidrificó en sulfato de sodio (Aldrich). Después de eliminar la mayor parte del disolvente residual por destilación a presión reducida, el residuo obtenido se añadió, por goteo, a 100 mL de metanol, obteniendo un precipitado que se recuperó por filtración y se purificó subsecuentemente por elución en una columna cromatográfica de gel de sílice [eluyente: mezcla *n*-heptano (Aldrich)/diclorometano (Aldrich); relación 9:1 (v/v)] obteniendo 216 mg de 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-[5-(2-fenoxifenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ic) (POPDTBFOP, por sus siglas en inglés) (rendimiento = 70 %).

Ejemplo 6 (Comparativo)

En 30 mL de 1,2-diclorobenceno (Aldrich) se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato Altuglas VSUVT 100 (PMMA) y 49,5 mg de 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB). La solución obtenida se depositó subsecuentemente, de manera uniforme, en una placa de polimetilmetacrilato (dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) usando un aplicador de película tipo "Doctor Blade" y se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente (25 °C), en una ligera corriente de aire, por 24 horas. El resultado fue una placa transparente de color amarillo conferido por la película cuyo grosor estaba en el rango de 100 µm a 50 µm.

Posteriormente, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 de 1,2 cm² de superficie a uno de los bordes de la placa de polímero.

Posteriormente, se iluminó la cara principal de la placa de polímero [la recubierta con la película fina que contiene 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazol (DTB)] con una fuente de luz con una potencia igual a 1 sol (1000 W/m²) y se midió la potencia eléctrica generada por efecto de la iluminación.

Las mediciones de potencia (P) se realizaron iluminando una porción de una placa de dimensiones iguales a 100 mm x 90 mm, a una distancia creciente (d) del borde en el que estaba fijada la celda fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable de la celda fotovoltaica permiten cuantificar la contribución de los efectos de guía de ondas, borde, difusión y autoabsorción.

La Figura 1 muestra la curva relativa al valor de la potencia generada (P), expresada en mW (indicada en la ordenada), en función de la distancia (d) al borde en el que se fijó la celda fotovoltaica, expresada en cm (indicada en la abscisa).

Se puede observar cómo, en ausencia de efectos de borde, la potencia media generada es igual a 5,69 mW (Figura 1).

La Figura 2 muestra el valor de potencia generada (P) expresada en mW (indicado en la ordenada) obtenida (el número del ejemplo se indica en la abscisa).

Ejemplo 7

En 30 mL de 1,2-diclorobenceno (Aldrich) se disolvieron 6 g de polimetacrilato de metilo Altuglas VSUVT 100 (PMMA) y 114,8 mg de 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-[5-(2,6-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ia) (MPDTBFOP) obtenido como se describe en el Ejemplo 3. La solución obtenida se depositó subsecuentemente, de manera uniforme, en una placa de polimetilmetacrilato (dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) usando un aplicador de película tipo "Doctor Blade" y se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente (25 °C), en una ligera corriente de aire, por 24 horas. El resultado fue una placa transparente de color rojo conferido por la película cuyo grosor estaba en el rango de 100 µm a 50 µm.

Posteriormente, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 de 1,2 cm² de superficie a uno de los bordes de la placa de polímero.

La cara principal de la placa de polímero [la recubierta con la película fina que contiene 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-[5-(2,6-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ia) (MPDTBFOP)] se iluminó posteriormente con una fuente de luz de potencia igual a 1 sol (1000 W/m²) y se midió la potencia eléctrica generada por efecto de la iluminación.

Las mediciones de potencia (P) se realizaron iluminando una porción de una placa de dimensiones iguales a 100 mm x 90 mm, a una distancia creciente (d) del borde en el que estaba fijada la celda fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable de la celda fotovoltaica permiten cuantificar la contribución de los efectos de guía de ondas, borde, difusión y autoabsorción.

La Figura 1 muestra la curva relativa al valor de la potencia generada (P), expresada en mW (indicada en la ordenada), en función de la distancia (d) al borde en el que se fijó la celda fotovoltaica, expresada en cm (indicada en la abscisa).

Se puede observar cómo, en ausencia de efectos de borde, la potencia media generada es igual a 10 mW (Figura 1).

La Figura 2 muestra el valor de potencia generada (P) expresada en mW (indicado en la ordenada) obtenida (el número del ejemplo se indica en la abscisa).

Ejemplo 8

En 30 mL de 1,2-diclorobenceno (Aldrich) se disolvieron 6 g de polimetacrilato de metilo Altuglas VSUVT 100 (PMMA) y 110,6 mg de 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-[5-(2,5-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ib) (PPDTBFOP) obtenido como se describe en el Ejemplo 4. Se disolvieron 6 g de polimetacrilato de metilo Altuglas

VSUVT 100 (PMMA) en 30 mL de 1,2-diclorobenceno (Aldrich). La solución obtenida se depositó subsecuentemente, de manera uniforme, en una placa de polimetilmetacrilato (dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) usando un aplicador de película tipo "Doctor Blade" y se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente (25 °C), en una ligera corriente de aire, por 24 horas. El resultado fue una placa transparente de color rojo conferido por la película cuyo grosor estaba en el rango de 100 µm a 50 µm.

Posteriormente, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 de 1,2 cm² de superficie a uno de los bordes de la placa de polímero.

La cara principal de la placa de polímero [la recubierta con la película fina que contiene 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-[5-(2,5-dimetilfenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ib) (PPDTBFOP)] se iluminó posteriormente con una fuente de luz con una potencia igual a 1 sol (1000 W/m²) y se midió la potencia eléctrica generada por efecto de la iluminación.

Las mediciones de potencia (P) se realizaron iluminando una porción de una placa de dimensiones iguales a 100 mm x 90 mm, a una distancia creciente (d) del borde en el que estaba fijada la celda fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable de la celda fotovoltaica permiten cuantificar la contribución de los efectos de guía de ondas, borde, difusión y autoabsorción.

La Figura 1 muestra la curva relativa al valor de la potencia generada (P), expresada en mW (indicada en la ordenada), en función de la distancia (d) al borde en el que se fijó la celda fotovoltaica, expresada en cm (indicada en la abscisa).

Se puede observar cómo, en ausencia de efectos de borde, la potencia media generada es igual a 12,36 mW (Figura 1).

La Figura 2 muestra el valor de potencia generada (P) expresada en mW (indicado en la ordenada) obtenida (el número del ejemplo se indica en la abscisa).

Ejemplo 9

En 30 mL de 1,2-diclorobenceno (Aldrich) se disolvieron 6 g de polimetilmetacrilato Altuglas VSUVT 100 (PMMA) y 135 mg de 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-[5-(2-fenoxifenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ic) (POPDTBFOP) obtenido tal como se describe en el Ejemplo 5. La solución obtenida se depositó subsecuentemente, de manera uniforme, en una placa de polimetilmetacrilato (dimensiones 300 mm x 90 mm x 6 mm) usando un aplicador de película tipo "Doctor Blade" y se dejó evaporar el disolvente a temperatura ambiente (25 °C), en una ligera corriente de aire, por 24 horas. El resultado fue una placa transparente de color rojo conferido por la película cuyo grosor estaba en el rango de 100 µm a 50 µm.

Posteriormente, se aplicó una celda fotovoltaica IXYS-KXOB22-12 con una superficie de 1,2 cm² a uno de los bordes de la placa de polímero.

La cara principal de la placa de polímero [la recubierta con la película fina que contiene 6-fluoro-5-fenoxi-4,7-bis-[5-(2-fenoxifenil)-2-tienil]benzo[c]1,2,5-tiadiazol de fórmula (Ic) (POPDTBFOP)] se iluminó posteriormente con una fuente de luz con una potencia igual a 1 sol (1000 W/m²) y se midió la potencia eléctrica generada por efecto de la iluminación.

Las mediciones de potencia (P) se realizaron iluminando una porción de una placa de dimensiones iguales a 100 mm x 90 mm, a una distancia creciente (d) del borde en el que estaba fijada la celda fotovoltaica. Estas mediciones a una distancia variable de la celda fotovoltaica permiten cuantificar la contribución de los efectos de guía de ondas, borde, difusión y autoabsorción.

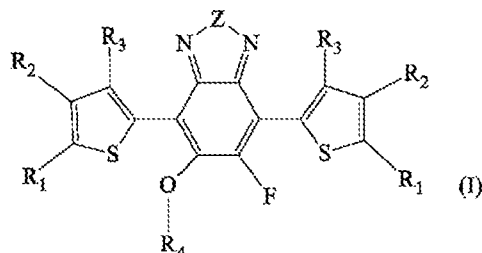
La Figura 1 muestra la curva relativa al valor de la potencia generada (P), expresada en mW (indicada en la ordenada), en función de la distancia (d) al borde en el que se fijó la celda fotovoltaica, expresada en cm (indicada en la abscisa).

Se puede observar cómo, en ausencia de efectos de borde, la potencia media generada es igual a 10,44 mW (Figura 1).

La Figura 2 muestra el valor de potencia generada (P) expresada en mW (indicado en la ordenada) obtenida (el número del ejemplo se indica en la abscisa).

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I):



en donde:

- Z representa azufre, oxígeno, selenio; o un grupo NR_5 , en donde R_5 se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, preferiblemente grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_8$, de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, o grupos arilo opcionalmente sustituidos;

- R_1 , R_2 y R_3 , mutuamente idénticos o diferentes, representan un átomo de hidrógeno; o se seleccionan de grupos alquilo lineales o ramificados, preferiblemente grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_8$, de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, que contienen opcionalmente heteroátomos, grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, grupos arilo opcionalmente sustituidos, grupos alcoxilo opcionalmente sustituidos, lineales o ramificados, preferiblemente grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_8$, de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, grupos fenoxilo opcionalmente sustituidos, grupos -COOR_6 , en donde R_6 se selecciona de grupos alquilo lineales o ramificados, preferiblemente grupos alquilo de $\text{C}_1\text{-C}_8$, de $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, o es un grupo ciano; siempre que los sustituyentes R_1 no representen ambos un átomo de hidrógeno;

- o R_1 y R_2 , pueden opcionalmente estar unidos de modo tal que formen, junto con los átomos de carbono a los que están unidos, un sistema saturado, insaturado o aromático, cíclico o policíclico que contiene de 3 a 14 átomos de carbono, preferiblemente de 4 a 6 átomos de carbono, que contiene opcionalmente uno o más heteroátomos tales como oxígeno, azufre, nitrógeno, silicio, fósforo, selenio;

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

- R_4 se selecciona de grupos arilo opcionalmente sustituidos.

2. Un compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en dicha fórmula general (I):

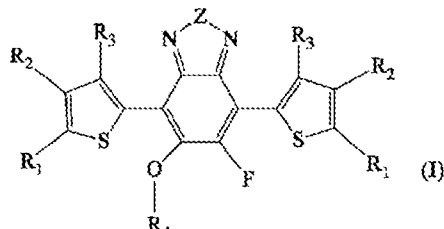
- Z representa un átomo de azufre;

- R_1 , mutuamente idénticos, se seleccionan de grupos arilo opcionalmente sustituidos, preferiblemente son 2,6-dimetilfenilo, 2,5-dimetilfenilo, 2-fenoxifenilo;

- R_2 y R_3 , idénticos entre sí, representan un átomo de hidrógeno;

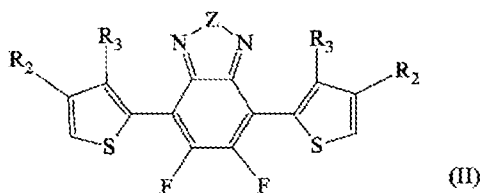
- R_4 se selecciona de grupos arilo opcionalmente sustituidos, preferiblemente es fenilo.

3. Un proceso para la preparación de un compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I):

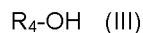


en donde Z, R_1 , R_2 , R_3 y R_4 , tienen el mismo significado que en la reivindicación 1, que comprende los siguientes pasos:

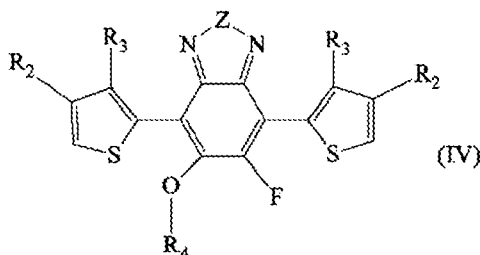
(a) hacer reaccionar al menos un compuesto difluorobenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (II):



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

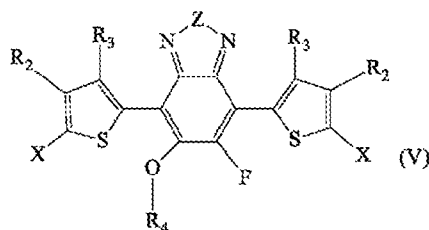


en donde R₄ tiene los mismos significados descritos anteriormente, obteniendo un compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (IV):



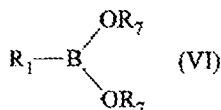
en donde Z, R₂, R₃ y R₄, tienen los mismos significados descritos anteriormente;

(b) hacer reaccionar el compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (IV) obtenido en el paso (a) con al menos un compuesto que se selecciona de *N*-haloimidazoles tales como *N*-bromosuccinimida, *N*-bromoftalimida, *N*-yodosuccinimida, *N*-yodoftalimida, obteniendo un compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol" disustituido halogenado de fórmula general (V):



en donde Z, R₂, R₃ y R₄, tienen los mismos significados descritos anteriormente y X es un átomo de halógeno que se selecciona de bromo, yodo, preferiblemente bromo;

(c) hacer reaccionar el compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (V) obtenido en el paso (b) con al menos un compuesto arilborónico de fórmula general (VI):



en donde R₁ tiene el mismo significado descrito anteriormente y los sustituyentes R₇ representan un átomo de hidrógeno, o se seleccionan de grupos alquilo de C₁-C₁₀ lineales o ramificados, o de grupos cicloalquilo opcionalmente sustituidos, o los dos sustituyentes R₇ se pueden unir opcionalmente para formar, junto con los otros átomos a los que están unidos, un ciclo como en el caso de los ésteres de pinacol del ácido borónico o de los ésteres de 1,3-propanodiol del ácido borónico.

4. Un proceso para la preparación de un compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 3, en donde:

- en dicho paso (a) dicho compuesto difluorobenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (II) y dicho alcohol arílico de fórmula general (III) se usan en una relación molar 1:1; y/o

- dicho paso (a) se lleva a cabo en presencia de al menos una base orgánica débil seleccionada de: carboxilatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, o mezclas de los mismos; carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, o mezclas de los mismos; bicarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, o mezclas de los mismos; preferiblemente carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato cesio; dicho compuesto difluorobenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (II) y dicha base orgánica débil se usan en relaciones

molares en el rango de 1:1 a 1:1,5, preferiblemente en el rango de 1:1 a 1:1,2; y/o

- dicho paso (a) se lleva a cabo en presencia de al menos un disolvente orgánico que se selecciona de: éteres tales como 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahydrofurano, o mezclas de los mismos; hidrocarburos tales como tolueno, xileno, o mezclas de los mismos; disolventes apróticos dipolares tales como *N,N*-dimetilformamida, *N*-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, o mezclas de los mismos; preferiblemente *N,N*-dimetilformamida; y/o

- en dicho paso (a) dicho compuesto difluorobenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (II) se usa en dicho disolvente orgánico en una cantidad tal que tiene una concentración molar en dicho disolvente orgánico en el rango de 0,05 M a 2 M, preferentemente en el rango de 0,1 M a 1 M; y/o

- dicho paso (a) se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 60 °C a 150 °C, preferiblemente de 75 °C a 100 °C; y/o

- dicho paso (a) se lleva a cabo por un tiempo en el rango de 1 hora a 24 horas, preferiblemente de 2 horas a 20 horas.

5. Un proceso para la preparación de un compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 3 o 4, en donde:

- en dicho paso (b) dicho compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (IV) y dicho compuesto seleccionado de *N*-haloimidaz se usan en relaciones molares en el rango de 1:2 a 1:3, preferiblemente en el rango de 1:2 a 1:2,5; y/o

- dicho paso (b) se lleva a cabo en presencia de al menos un disolvente orgánico, preferiblemente anhidro, que se selecciona de: éteres tales como 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahydrofurano, o mezclas de los mismos; disolventes clorados tales como diclorometano, cloroformo, o mezclas de los mismos; disolventes apróticos dipolares tales como *N,N*-dimetilformamida, *N*-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido; o mezclas de los mismos; preferiblemente tetrahydrofurano anhidro; y/o

- en dicho paso (b) dicho compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (IV) se usa en dicho disolvente orgánico en una cantidad tal como para tener una concentración en dicho disolvente orgánico en el rango de 0,01 M a 5 M, preferiblemente de 0,05 M a 2 M; y/o

- dicho paso (b) se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 20 °C a 50 °C, preferiblemente de 20 °C a 30 °C; y/o

- dicho paso (b) se lleva a cabo por un tiempo en el rango de 1 hora a 24 horas, preferiblemente de 4 horas a 18 horas.

6. Un proceso para la preparación de un compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, en donde:

- dicho paso (c) se lleva a cabo de acuerdo con la reacción de Suzuki; y/o

- en dicho paso (c), dicho compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (V) y dicho compuesto arilborónico de fórmula general (VI), se usan en relaciones molares en el rango de 1:2 a 1:5, preferiblemente en el rango de 1:2 a 1:4; y/o

- dicho paso (c) se lleva a cabo en presencia de al menos un catalizador que contiene paladio que se selecciona de compuestos de paladio en estado de oxidación (0) o (II) tales como paladio-tetrakis(trifenilfosfina) [Pd(PPh₃)₄], bis-trifenilfosfina de dicloruro de paladio [PdCl₂(PPh₃)₂], preferiblemente paladio-tetrakis(trifenilfosfina) [Pd(PPh₃)₄]; dicho compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (V) y dicho catalizador se usan en relaciones molares en el rango de 1:0,15 a 1:0,01, preferiblemente en el rango de 1:0,02 a 1:0,12; y/o

- dicho paso (c) se lleva a cabo en presencia de al menos una base orgánica débil seleccionada entre: carboxilatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, o mezclas de los mismos; carbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, o mezclas de los mismos; bicarbonatos de metales alcalinos o alcalinotérreos, o mezclas de los mismos; o mezclas de los mismos; preferiblemente carbonato de potasio, carbonato de sodio, carbonato de cesio; dicha base se usa tal como, o en solución acuosa; dicho compuesto de fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (V) y dicha base orgánica débil se usan en relaciones molares en el rango de 1:1 a 1:20, preferiblemente en el rango de 1:2 a 1:10; y/o

- dicho paso (c) se lleva a cabo en presencia de al menos un disolvente orgánico, preferiblemente anhidro, que se selecciona de: éteres tales como 1,2-dimetoxietano, 1,4-dioxano, tetrahydrofurano, o mezclas de los mismos; hidrocarburos tales como tolueno, xileno, o mezclas de los mismos; disolventes apróticos dipolares tales como *N,N*-dimetilformamida, *N*-metilpirrolidona, dimetilsulfóxido, o mezclas de los mismos; preferiblemente 1,4-dioxano anhidro; dicho disolvente orgánico se usa opcionalmente en una mezcla con agua, o en una mezcla con al menos un alcohol tal como metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, o mezclas de los mismos, dicho disolvente orgánico y dicha agua o dicho disolvente orgánico y dicho al menos un alcohol se usan en una relación de volumen tal como 5:1 a 1:1, preferiblemente en el rango de 4:1 a 2:1; y/o

- en dicho paso (c) dicho compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido halogenado de fórmula general (V) se usa en dicho disolvente orgánico en una cantidad tal como para tener una concentración molar en dicho disolvente orgánico que tal como 0,01 M a 2 M, preferiblemente tal como de 0,02 M a 1 M; y/o

- dicho paso (c) se lleva a cabo a una temperatura en el rango de 50 °C a 140 °C, preferiblemente de 60 °C a 120 °C; y/o

- dicho paso (c) se lleva a cabo por un tiempo en el rango de 2 horas a 36 horas, preferiblemente de 4 horas a 18

horas.

7. Un concentrador solar luminiscente (LSC) que incluye al menos un compuesto fluoroariloxibenzoheterodiazol disustituido de fórmula general (I) de acuerdo con la reivindicación 1 o 2.

5

8. Un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solar) que comprende al menos una celda fotovoltaica (o celda solar), y al menos un concentrador solar luminiscente (LSC) de acuerdo con la reivindicación 7.

DIBUJOS

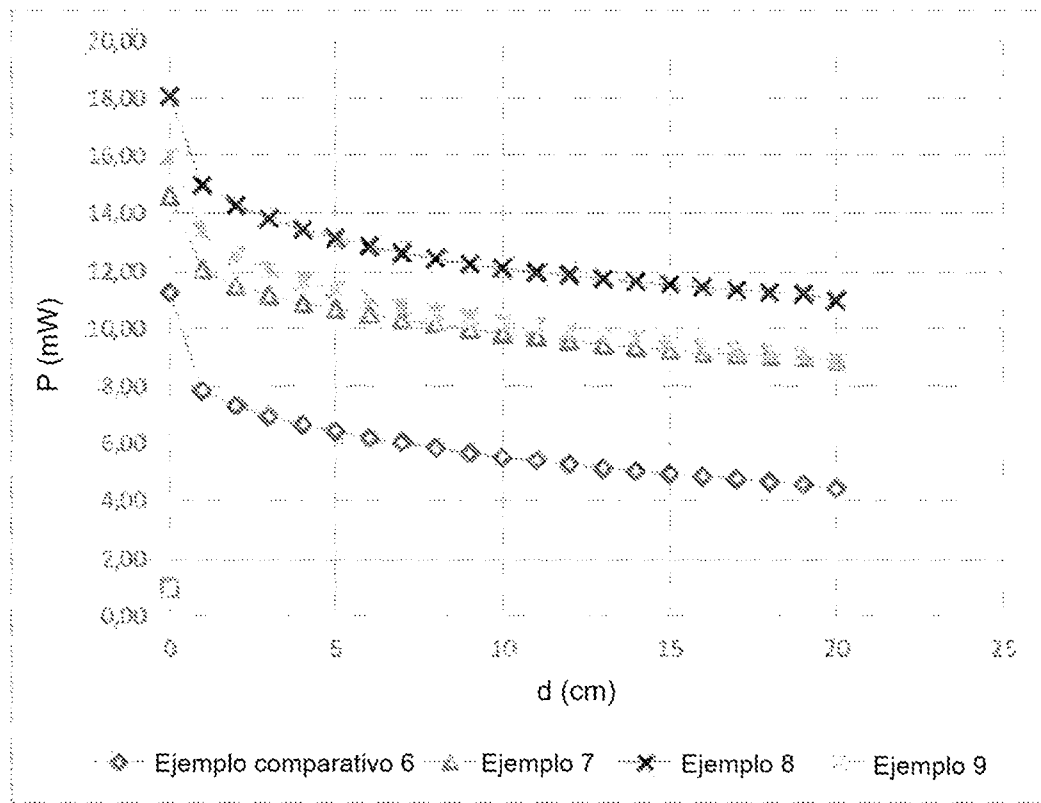


Figura 1

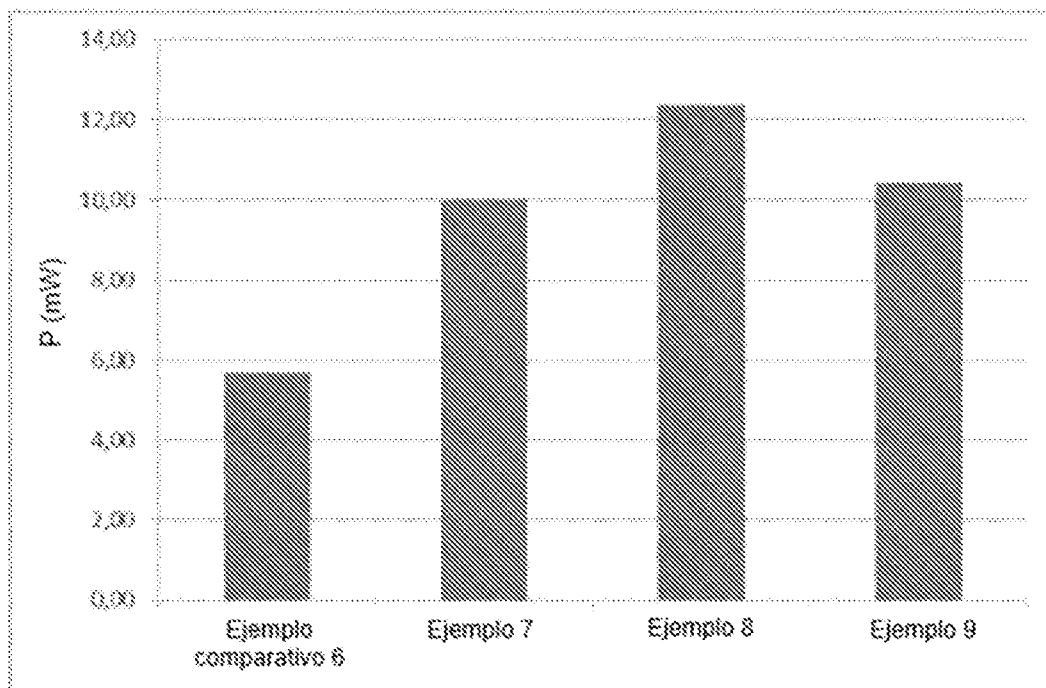


Figura 2