



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102013902173513
Data Deposito	10/07/2013
Data Pubblicazione	10/01/2015

Classifiche IPC

Titolo

COMPOSTI NAFTOSELENADIAZOLICI DISOSTITUITI

COMPOSTI NAFTOSELENADIAZOLICI DISOSTITUITI

*** **

La presente invenzione riguarda un composto naftoselenadiazolico disostituito.

5 Più in particolare, la presente invenzione riguarda un composto naftoselenadiazolico disostituito con gruppi tiofenici.

La presente invenzione riguarda altresì un procedimento per la preparazione di detto composto naftoselenadiazolico disostituito con gruppi tiofenici.

10 Detto composto naftoselenadiazolico disostituito con gruppi tiofenici può essere vantaggiosamente impiegato come convertitore di spettro in concentratori solari luminescenti ("Luminescent Solar Concentrators" - LSCs) in grado, a loro volta, di migliorare le prestazioni di dispositivi fotovoltaici (o dispositivi solari) scelti, ad esempio, tra celle fotovoltaiche (o celle solari), moduli fotovoltaici (o
15 moduli solari), sia su supporto rigido, sia su supporto flessibile.

La presente invenzione riguarda, inoltre, un concentratore solare luminescente ("Luminescent Solar Concentrator" - LSC) includente almeno un composto naftoselenadiazolico disostituito con gruppi tiofenici, così come un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solare) comprendente detto concentratore
20 solare luminescente ("Luminescent Solar Concentrator" - LSC).

E' noto che le celle fotovoltaiche (o celle solari), sia quelle polimeriche, sia quelle al silicio che sono quelle attualmente più diffuse sul mercato, non sono in grado di sfruttare efficacemente tutta la radiazione solare. Infatti, la loro efficienza è massima solo in un determinato intervallo spettrale che comprende

una parte di radiazione visibile ed una parte di radiazione infrarossa.

Allo scopo di migliorare il rendimento delle celle fotovoltaiche (o celle solari) si possono utilizzare materiali convertitori di spettro in grado di catturare la radiazione solare al di fuori dell'intervallo spettrale ottimale e di convertirla in radiazione efficace. Con tali materiali, inoltre, si possono realizzare concentratori solari luminescenti ("Luminescent Solar Concentrators" - LSCs) che consentono di incrementare ulteriormente la produzione di corrente delle celle fotovoltaiche (o celle solari).

Generalmente, detti concentratori solari luminescenti ("Luminescent Solar Concentrators" - LSCs) sono costituiti da grandi lastre di un materiale trasparente alla radiazione solare, al cui interno sono disperse, oppure legate chimicamente a detto materiale, sostanze fluorescenti che agiscono come convertitori di spettro. Per effetto del fenomeno ottico della riflessione totale, la radiazione emessa dalle molecole fluorescenti viene "guidata" verso i sottili bordi della lastra dove viene concentrata su celle fotovoltaiche (o celle solari) ivi poste. In questo modo, si possono utilizzare ampie superfici di materiali a basso costo (le lastre fotoluminescenti) per concentrare la luce su piccole superfici di materiali di costo elevato [celle fotovoltaiche (o celle solari)].

Le caratteristiche che un composto fluorescente dovrebbe possedere per essere vantaggiosamente impiegato nella costruzione di concentratori solari luminescenti ("Luminescent Solar Concentrators" - LSCs), sono molteplici e non sempre conciliabili tra loro.

In primo luogo, la frequenza della radiazione emessa per fluorescenza deve corrispondere ad un'energia superiore alla soglia al di sotto della quale il

semiconduttore che costituisce il cuore della cella fotovoltaica (o cella solare) non è più in grado di funzionare.

In secondo luogo, lo spettro di assorbimento del composto fluorescente dovrebbe essere il più esteso possibile, in modo da assorbire la maggior parte
5 della radiazione solare incidente per poi riemetterla alla frequenza desiderata.

Inoltre, è desiderabile che l'assorbimento della radiazione solare sia molto intenso, in modo che il composto fluorescente possa svolgere il suo ruolo alle più basse concentrazioni possibili, evitandone l'impiego in quantità massicce.

Inoltre, il processo di assorbimento della radiazione solare e della sua
10 successiva riemissione a frequenze più basse deve avere luogo con la massima efficienza possibile, minimizzando le cosiddette perdite non radiative, spesso indicate collettivamente col termine di "termalizzazione": l'efficienza del processo è misurata dalla sua resa quantica.

Infine, è necessario che le frequenze di assorbimento e di emissione siano
15 quanto più possibile diverse, perché altrimenti la radiazione emessa da una molecola del composto fluorescente verrebbe assorbita e, almeno in parte, diffusa dalle molecole adiacenti. Detto fenomeno, generalmente indicato come autoassorbimento, comporta inevitabilmente significative perdite di efficienza. La differenza tra le frequenze del picco a più bassa frequenza dello spettro di
20 assorbimento e del picco della radiazione emessa, è normalmente indicata come "shift" di Stokes e misurata in nm (si misura, cioè, non la differenza tra le due frequenze ma tra le due lunghezze d'onda che ad esse corrispondono). "Shift" di Stokes elevati sono assolutamente necessari per ottenere elevate efficienze dei concentratori solari luminescenti ("Luminescent Solar Concentrators" - LSCs),

fatta salva la già ricordata necessità che la frequenza della radiazione emessa corrisponda ad un'energia superiore alla soglia al di sotto della quale la cella fotovoltaica (o cella solare) non è in grado di funzionare.

E' noto che alcuni composti benzotriazolici, in particolare il 4,7-di(tien-
5 2'-il)-2,1,3-benzotriazolo (DTB), sono composti fluorescenti utilizzabili nella costruzione di concentratori solari luminescenti ("Luminescent Solar Concentrators" - LSCs). Composti di questo tipo sono stati descritti nella domanda di brevetto internazionale WO 2011/048458 a nome della Richiedente.

Il 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotriazolo (DTB) è caratterizzato da
10 un'emissione centrata intorno a 579 nm, valore cui corrisponde un'energia ben al di sopra della soglia minima di funzionamento delle celle fotovoltaiche (o celle solari), soglia che, ad esempio, corrisponde ad una lunghezza d'onda di circa 1100 nm per le celle fotovoltaiche (o celle solari) più diffuse, a base di silicio. Inoltre, il suo assorbimento della radiazione luminosa è intenso ed esteso su un
15 intervallo di lunghezze d'onda relativamente ampio, compreso indicativamente tra 550 nm (la lunghezza d'onda della radiazione verde) e l'ultravioletto. Infine, il 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotriazolo (DTB) presenta uno "shift" di Stokes, in soluzione di diclorometano, pari a 134 nm, ben più alto di quelli della maggior parte dei prodotti commerciali finora proposti per l'impiego nei concentratori
20 solari luminescenti ("Luminescent Solar Concentrators" - LSCs).

Per questi motivi, l'impiego del 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotriazolo (DTB) ha reso possibile la realizzazione di concentratori solari luminescenti ("Luminescent Solar Concentrators" - LSCs) di eccellente qualità.

Il 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotriazolo (DTB), tuttavia, pur assorbendo

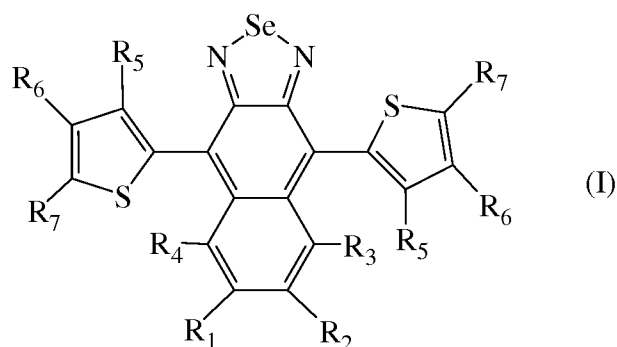
una parte significativa dello spettro solare, presenta un assorbimento modesto nelle sue regioni a maggiore lunghezza d'onda, corrispondenti alle radiazioni gialle e rosse che, pertanto, non possono essere convertite in altre più efficacemente sfruttate dalla cella fotovoltaica (o cella solare). Per questo motivo
5 è desiderabile disporre di composti fluorescenti aventi uno spettro di assorbimento più esteso verso il rosso, elevati "shift" di Stokes, e buoni coefficienti di assorbimento.

La Richiedente si è quindi posta il problema di trovare composti fotoluminescenti aventi le caratteristiche sopra riportate ed, in particolare, uno
10 spettro di assorbimento più esteso verso il rosso, elevati "shift" di Stokes, e buoni coefficienti di assorbimento.

La Richiedente ha ora trovato composti naftoselenadiazolici disostituiti aventi una specifica formula generale (i.e. aventi formula generale (I) sotto riportata), che hanno buone caratteristiche in termini di frequenza delle
15 radiazioni emesse, di intensità ed efficienza di assorbimento, di riemissione, di adeguata diversità tra le frequenze di assorbimento ed emissione. Detti composti naftoselenadiazolici disostituiti presentano uno spettro di assorbimento molto più esteso verso il rosso rispetto ai composti benzotiadiazolici noti. Inoltre, detti composti naftoselenadiazolici disostituiti presentano "shift" di Stokes più elevati
20 rispetto a quelli dei composti benzotiadiazolici noti. Detti composti naftoselenadiazolici disostituiti possono essere vantaggiosamente impiegati nella costruzione di concentratori solari luminescenti ("Luminescent Solar Concentrators" - LSCs). Detti concentratori solari luminescenti ("Luminescent Solar Concentrators" - LSCs) possono essere vantaggiosamente utilizzati nella

costruzione di dispositivi fotovoltaici (o dispositivi solari) quali, ad esempio, celle fotovoltaiche (o celle solari), moduli fotovoltaici (o moduli solari), sia su supporto rigido, sia su supporto flessibile.

Costituisce pertanto oggetto della presente invenzione un composto
 5 naftoselenadiazolico disostituito avente formula generale (I):



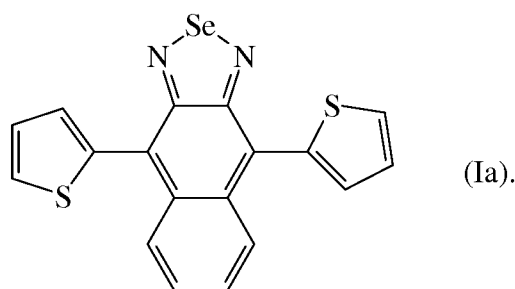
in cui:

- R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 , uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; oppure sono scelti tra gruppi alchilici C_1 - C_{20} ,
 10 preferibilmente C_2 - C_{10} , lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti, gruppi arilici opzionalmente sostituiti, gruppi alcossilici C_1 - C_{20} , preferibilmente C_2 - C_{10} , lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi;
- 15 - oppure R_1 e R_2 possono essere eventualmente legati tra loro così da formare, insieme agli atomi di carbonio a cui sono legati, un ciclo o un sistema policiclico contenente da 2 a 14 atomi di carbonio, preferibilmente da 4 a 6 atomi di carbonio, saturo, insaturo, o aromatico, eventualmente contenente uno o più eteroatomi quali, ad esempio, ossigeno, zolfo, azoto,
 20 silicio, fosforo, selenio;

- oppure R_1 e R_4 possono essere eventualmente legati tra loro così da formare, insieme agli atomi di carbonio a cui sono legati, un ciclo o un sistema policiclico contenente da 2 a 14 atomi di carbonio, preferibilmente da 4 a 6 atomi di carbonio, saturo, insaturo, o aromatico, eventualmente
5 contenente uno o più eteroatomi quali, ad esempio, ossigeno, zolfo, azoto, silicio, fosforo, selenio;
- oppure R_2 e R_3 possono essere eventualmente legati tra loro così da formare, insieme agli atomi di carbonio a cui sono legati, un ciclo o un sistema policiclico contenente da 2 a 14 atomi di carbonio, preferibilmente
10 da 4 a 6 atomi di carbonio, saturo, insaturo, o aromatico, eventualmente contenente uno o più eteroatomi quali, ad esempio, ossigeno, zolfo, azoto, silicio, fosforo, selenio;
- oppure R_5 e R_6 possono essere eventualmente legati tra loro così da formare, insieme agli atomi di carbonio a cui sono legati, un ciclo o un
15 sistema policiclico contenente da 2 a 14 atomi di carbonio, preferibilmente da 4 a 6 atomi di carbonio, saturo, insaturo, o aromatico, eventualmente contenente uno o più eteroatomi quali, ad esempio, ossigeno, zolfo, azoto, silicio, fosforo, selenio;
- oppure R_6 e R_7 possono essere eventualmente legati tra loro così da
20 formare, insieme agli atomi di carbonio a cui sono legati, un ciclo o un sistema policiclico contenente da 2 a 14 atomi di carbonio, preferibilmente da 4 a 6 atomi di carbonio, saturo, insaturo, o aromatico, eventualmente contenente uno o più eteroatomi quali, ad esempio, ossigeno, zolfo, azoto, silicio, fosforo, selenio.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, in detta formula generale (I), R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 , sono idrogeno.

E' quindi un aspetto particolarmente preferito della presente invenzione, il
 5 4,9-bis(tien-2'-il)nafto[2,3-c][1,2,5]selenadiazolo avente formula (Ia):



Come detto sopra, il composto naftoselenadiazolico disostituito avente formula generale (I) presenta un assorbimento che, rispetto a quello del 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (DTB), è significativamente più esteso verso
 10 il rosso: detto assorbimento è intenso ed esteso su un intervallo di lunghezze d'onda relativamente ampio che, ad esempio, per il 4,9-bis(tien-2'-il)nafto[2,3-c][1,2,5]selenadiazolo (DTNSe) avente formula (Ia), è compreso tra 230 nm e 680 nm. Inoltre, detto composto naftoselenadiazolico disostituito avente formula generale (I) presenta uno "shift" di Stokes particolarmente elevato. Ad esempio,
 15 il 4,9-bis(tien-2'-il)nafto[2,3-c][1,2,5]selenadiazolo (DTNSe) avente formula (Ia), presenta uno "shift" di Stokes, in soluzione di diclorometano, pari a 238 nm: quindi, uno "shift" di Stokes più elevato rispetto a quello, pur già elevato, del 4,7-di(tien-2'-il)-2,1,3-benzotiadiazolo (DTB) pari a 134 nm (misurato nelle medesime condizioni).

20 Allo scopo della presente descrizione e delle rivendicazioni che seguono, le definizioni degli intervalli numerici comprendono sempre gli estremi a meno di

diversa specificazione.

Allo scopo della presente descrizione e delle rivendicazioni che seguono, il termine “comprendente” include anche i termini “che consiste essenzialmente di” o “che consiste di”.

5 Con il termine “gruppi alchilici C₁-C₂₀” si intendono gruppi alchilici aventi da 1 a 20 atomi di carbonio, lineari o ramificati, saturi o insaturi. Esempi specifici di gruppi alchilici C₁-C₂₀ sono: metile, etile, *n*-propile, *iso*-propile, *n*-butile, *iso*-butile, *t*-butile, pentile, etil-esile, esile, eptile, ottile, nonile, decile, dodecile.

10 Con il termine “gruppi alchilici C₁-C₂₀ opzionalmente contenenti eteroatomi” si intendono gruppi alchilici aventi da 1 a 20 atomi di carbonio, lineari o ramificati, saturi o insaturi, in cui almeno uno degli atomi di idrogeno è sostituito con un eteroatomo scelto tra: alogeni quali, ad esempio, fluoro, cloro, preferibilmente fluoro; azoto; zolfo; ossigeno. Esempi specifici di gruppi
15 alchilici C₁-C₂₀ opzionalmente contenenti eteroatomi sono: fluorometile, difluorometile, trifluorometile, triclorometile, 2,2,2-trifluoroetile, 2,2,2-tricloroetile, 2,2,3,3-tetrafluoropropile, 2,2,3,3,3-pentafluoropropile, perfluoropentile, perfluorottile, perfluorodecile, ossimetile, tiometile, tioetile, dimetilammino, propilammino, diottilammino.

20 Con il termine “gruppi cicloalchilici” si intendono gruppi cicloalchilici aventi da 3 a 10 atomi di carbonio. Detti gruppi cicloalchilici possono essere opzionalmente sostituiti con uno o più gruppi, uguali o diversi tra loro, scelti tra: atomi di alogeno quali, ad esempio, fluoro, cloro, preferibilmente fluoro; gruppi idrossilici; gruppi alchilici C₁-C₂₀; gruppi alcossilici C₁-C₂₀; gruppi ciano; gruppi

ammino; gruppi nitro; gruppi arilici. Esempi specifici di gruppi cicloalchilici sono: ciclopropile, 1,4-diossino, 2,2-difluorociclopropile, ciclobutile, ciclopentile, cicloesile, metilcicloesile, metossicicloesile, fluorocicloesile, fenilcicloesile.

- 5 Con il termine “gruppi arilici” si intendono gruppi carbociclici aromatici. Detti gruppi arilici possono essere opzionalmente sostituiti con uno o più gruppi, uguali o diversi tra loro, scelti tra: atomi di alogeno quali, ad esempio, fluoro, cloro, preferibilmente fluoro; gruppi idrossilici; gruppi alchilici C₁-C₂₀; gruppi alcossilici C₁-C₂₀; gruppi ciano; gruppi ammino; gruppi nitro; gruppi arilici.
- 10 Esempi specifici di gruppi arilici sono: fenile, metilfenile, trimetilfenile, metossifenile, idrossifenile, fenilossifenile, fluorofenile, pentafluorofenile, clorofenile, nitrofenile, dimetilamminofenile, naftile, fenilnaftile, fenantrene, antracene.

- Con il termine “gruppi alcossilici C₁-C₂₀” si intendono gruppi alcossilici
- 15 aventi da 1 a 20 atomi di carbonio, lineari o ramificati, saturi o insaturi. Detti gruppi alcossilici possono essere opzionalmente sostituiti con uno o più gruppi, uguali o diversi tra loro, scelti tra: atomi di alogeno quali, ad esempio, fluoro, cloro, preferibilmente fluoro; gruppi idrossilici; gruppi alchilici C₁-C₂₀; gruppi alcossilici C₁-C₂₀; gruppi ciano; gruppi ammino; gruppi nitro; gruppi arilici.
- 20 Esempi specifici di gruppi alcossilici C₁-C₂₀ sono: metossile, etossile, fluoroetossile, *n*-propossile, *iso*-propossile, *n*-butossile, *n*-fluoro-butossile, *iso*-butossile, *t*-butossile, pentossile, esilossile, eptilossile, ottilossile, nonilossile, decilossile, dodecilossile.

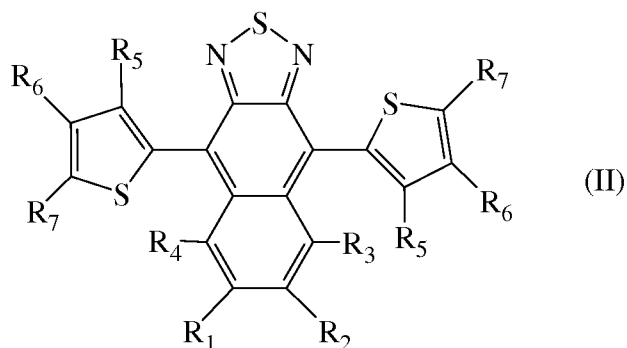
 Con il termine “ciclo o sistema policiclico” si intende un sistema

contenente uno o più anelli contenente/i da 2 a 14 atomi di carbonio, eventualmente contenente/i eteroatomi scelti tra azoto, ossigeno, zolfo, silicio, selenio, fosforo. Esempi specifici di ciclo o sistema policiclico sono: tieno[3,2-b]tiofene, tiadiazolo, benzotiofene, chinossalina, piridina.

5 La presente invenzione riguarda, altresì, un procedimento per la preparazione del composto naftoselenadiazolico disostituito avente formula generale (I).

E' quindi un ulteriore oggetto della presente invenzione un procedimento per la preparazione di un composto naftoselenadiazolico disostituito avente
10 formula generale (I) comprendente:

- far reagire almeno un composto naftotiadiazolico disostituito avente formula generale (II):

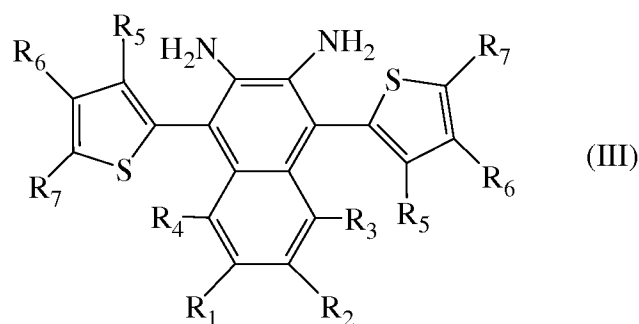


in cui R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ e R₇, hanno gli stessi significati sopra descritti,
15 con almeno un agente riducente che può essere scelto, ad esempio, tra:

- tetraidroborato di sodio (NaBH₄); oppure
- zinco (Zn), alluminio (Al), ferro (Fe), o loro miscele, in presenza di almeno un acido quale, ad esempio, acido cloridrico (HCl), acido bromidrico (HBr), acido iodidrico (HI), acido fluoridrico (HF);

20 ottenendosi un composto 2,3-diamminonaftalenico disostituito avente

formula generale (III):



in cui R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 , hanno gli stessi significati sopra descritti;

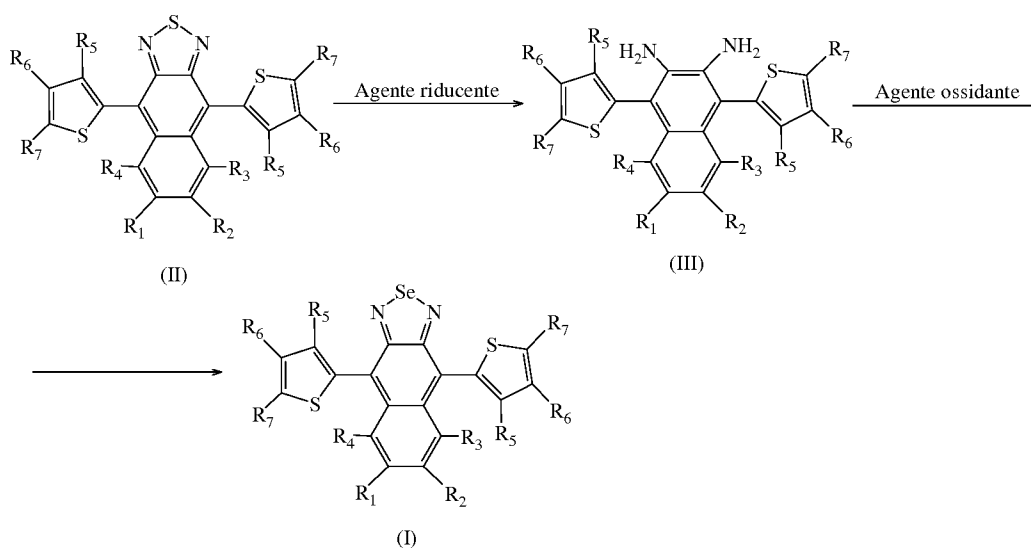
- far reagire il composto 2,3-diamminonaftalenico disostituito avente formula generale (III) con almeno un agente ossidante a base di selenio(IV) che può essere scelto, ad esempio, tra biossido di selenio (SeO_2), acido selenioso (H_2SeO_3), o loro miscele.

Il suddetto procedimento può essere condotto secondo il seguente Schema

1:

10

Schema 1



in cui R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 , hanno gli stessi significati sopra descritti.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente

invenzione, detto composto naftotiadiazolico disostituito avente formula generale (II) e detto agente riducente possono essere utilizzati in rapporti molari compresi tra 1:10 e 1:80, preferibilmente compresi tra 1:12 e 1:20.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente
5 invenzione, detto composto 2,3-diamminonaftalenico disostituito avente formula generale (III) e detto agente ossidante possono essere utilizzati in rapporti molari compresi tra 1:2 e 1:6, preferibilmente compresi tra 1:3 e 1:5.

In accordo con una ulteriore forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto procedimento riguarda la preparazione del 4,9-bis(tien-2'-
10 il)nafto[2,3-c][1,2,5]selenadiazolo avente formula (Ia).

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, detto procedimento può essere condotto in presenza di almeno un solvente organico.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente
15 invenzione, detto solvente organico può essere scelto, ad esempio, tra alcoli quali, ad esempio, metanolo, etanolo, propanolo, o loro miscele. Preferibilmente, detto solvente organico è etanolo.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, la reazione tra detto composto naftotiadiazolico disostituito avente
20 formula generale (II) e detto agente riducente, può essere condotta a temperatura compresa tra 0°C e 35°C, preferibilmente compresa tra 5°C e 30°C.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, la reazione tra detto composto 2,3-diamminonaftalenico disostituito avente formula generale (III) e detto agente ossidante, può essere condotta a

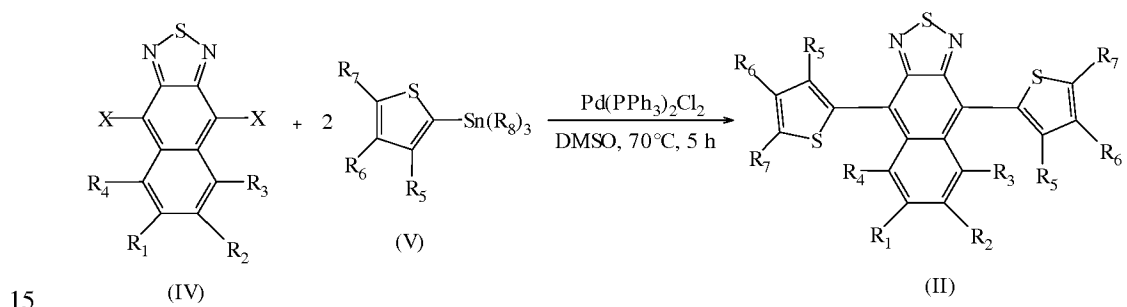
temperatura compresa tra 40°C e 85°C, preferibilmente compresa tra 60°C e 80°C.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, la reazione tra detto composto naftotiadiazolico disostituito avente formula generale (II) e detto agente riducente, può essere condotta per un tempo compreso tra 30 minuti e 5 ore, preferibilmente compreso tra 2 ore e 4 ore.

In accordo con una forma di realizzazione preferita della presente invenzione, la reazione tra detto composto 2,3-diamminonaftalenico disostituito avente formula generale (III) e detto agente ossidante, può essere condotta per un tempo compreso tra 5 ore e 24 ore, preferibilmente compreso tra 15 ore e 22 ore.

Il composto naftotiadiazolico disostituito avente formula generale (II) può essere ottenuto secondo procedimenti noti nell'arte.

Ad esempio, detto composto avente formula generale (II) può essere ottenuto mediante reazione di Stille come riportato nel seguente schema:



in cui R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ e R₇, hanno gli stessi significati sopra riportati, R₈ è un gruppo alchilico C₁-C₁₀, lineare o ramificato, preferibilmente *n*-butile, X è un atomo di alogeno quale, ad esempio, cloro, bromo, preferibilmente bromo, Pd(PPh₃)₂Cl₂ è dicloruro di bis-(trifenilfosfina)palladio (II), DMSO è dimetilsolfossido non anidro.

20

I composti naftotiadiazolici aventi formula generale (IV) possono essere

ottenuti secondo procedimenti noti nell'arte, ad esempio, per alogenazione dei corrispondenti composti naftotiadiazolici. Maggiori dettagli relativi a detti procedimenti possono essere trovati, ad esempio, in: "*Journal of Heterocyclic Chemistry*" (1968), Vol. 5, pg. 295-297.

5 I composti tri-alcil-stannani aventi formula generale (V) possono essere ottenuti secondo procedimenti noti nell'arte, ad esempio, per reazione con *n*-butillitio o con litio di-*iso*-propilammide (LDA) con un cloruro di tri-alcilstagno. Maggiori dettagli relativi a detti procedimenti possono essere trovati, ad esempio, in: "*Macromolecules*" (2006), Vol. 39, pg. 28234-2831.

10 In particolare, il 2-[tri(*n*-butil)stannil]tiofene corrispondente ad un composto avente formula generale (V), in cui R₅, R₆ e R₇, sono atomi di idrogeno, e R₈ è *n*-butile, può essere preparato come descritto, ad esempio, in "*Journal of the Chemical Society, Perkin Transaction*" (1988), pg. 2415-2421. Il 2-[tri(*n*-butil)stannil]tiofene è altresì facilmente reperibile in commercio.

15 Come descritto sopra, detto composto naftoselenadiazolico disostituito avente formula generale (I) può essere vantaggiosamente impiegato come convertitore di spettro in concentratori solari luminescenti ("Luminescent Solar Concentrators" - LSCs) in grado, a loro volta, di migliorare le prestazioni di dispositivi fotovoltaici (o dispositivi solari) quali, ad esempio, celle fotovoltaiche
20 (o celle solari), moduli fotovoltaici (o moduli solari), sia su supporto rigido, sia su supporto flessibile.

Detti concentratori solari luminescenti ("Luminescent Solar Concentrators" - LSCs) possono essere preparati, ad esempio, mediante la dispersione in fuso di detto composto naftoselenadiazolico disostituito avente formula generale (I) in

materiali polimerici quali, ad esempio, polimetilmetacrilato (PMMA), polistirene (PS), polivinilacetato (PVA).

Di conseguenza, è un ulteriore oggetto della presente invenzione un concentratore solare luminescente (“Luminescent Solar Concentrator” - LSC) includente almeno un composto naftoselenadiazolico disostituito avente formula generale (I).

E’ altresì un ulteriore oggetto della presente invenzione un concentratore solare luminescente (“Luminescent Solar Concentrator” - LSC) includente almeno un composto avente formula (Ia).

I concentratori solari luminescenti (“Luminescent Solar Concentrators” - LSCs) oggetto della presente invenzione possono essere realizzati in forma di prismi o di lastre polimeriche da accoppiare ai dispositivi fotovoltaici (o dispositivi) solari. Alternativamente, secondo una diversa tecnica costruttiva nota, i concentratori solari luminescenti (“Luminescent Solar Concentrators” - LSCs) possono essere realizzati depositando un film sottile steso sulla superficie di una lastra o di un prisma trasparente in materiale vetroso organico quale, ad esempio, polimetilmetacrilato (PMMA), od inorganico quale, ad esempio, vetro.

Un ulteriore oggetto della presente invenzione è un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solare) comprendente un concentratore solare luminescente (“Luminescent Solar Concentrator” - LSCs) includente almeno un composto naftoselenadiazolico disostituito avente formula generale (I).

E’ altresì un ulteriore oggetto della presente invenzione un dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solare) comprendente un concentratore solare luminescente (“Luminescent Solar Concentrator” - LSC) includente almeno un

composto avente formula (Ia).

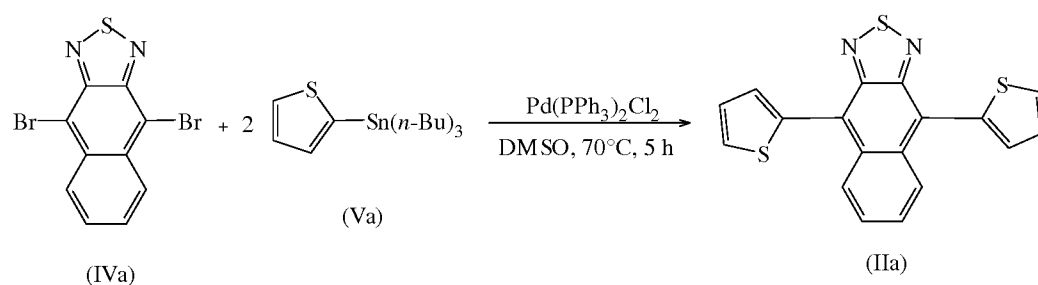
Tipicamente, detto dispositivo fotovoltaico (o dispositivo solare) può comprendere almeno una cella fotovoltaica (o cella solare) disposta sui bordi esterni di una lastra comprendente almeno un composto naftoselenadiazolico
5 disostituito avente formula generale (I), o almeno un composto avente formula (Ia).

Allo scopo di meglio comprendere la presente invenzione e per mettere in pratica la stessa, di seguito si riportano alcuni esempi illustrativi e non limitativi della stessa.

10 ESEMPIO 1

Sintesi del 4,9-bis(tien-2'-il)-nafto[2,3-c][1,2,5]tiadiazolo (DTN) (avente formula (IIa))

Il 4,9-bis(tien-2'-il)-nafto[2,3-c][1,2,5]tiadiazolo (DTN) è stato ottenuto operando secondo il seguente schema:



15

In un pallone da 100 ml a 3 colli, munito di agitazione magnetica, termometro e refrigerante, sono stati caricati, 1,0 g (2,9 mmol) di 4,9-dibromo-
[2,1,3][1,2,5]naftotiadiazolo avente formula (IVa) (Santai Labs), 50,5 mg (0,072
mmol, 2,5%_{mol/mol}) di dicloruro di bis(trifenilfosfina)palladio (II) [$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$]
20 (Aldrich), 2 ml (7,4 mmol, 2,55 eq) di 2-[tri(*n*-butil)stannil]tiofene avente
formula (Va) (Aldrich) e 45 ml di dimetilsolfossido (DMSO) non anidro (Acros

Organics): la miscela di reazione ottenuta è stata riscaldata a 70°C, per 5 ore, in presenza di un leggero flusso di azoto (N₂).

Il grado di avanzamento della reazione è stato controllato tramite analisi gas-cromatografica che, al termine della stessa, ha indicato la formazione del
5 4,9-bis(tien-2'-il)-nafto[2,3-c][1,2,5]tiadiazolo (DTN) con una resa pari al 100%.

Al termine della reazione, la miscela ottenuta è stata annegata in una miscela diclorometano (CH₂Cl₂) (Aldrich)/soluzione satura di cloruro di sodio [NaCl_(sat.)] (Aldrich) in rapporto 1:10 (v/v) ottenendosi, dopo agitazione, due
10 fasi: una prevalentemente organica e l'altra prevalentemente acquosa. La fase organica ottenuta è stata estratta tre volte con una soluzione satura di cloruro di sodio [NaCl_(sat.)] (Aldrich) per allontanare il dimetilsolfossido (DMSO): le fasi
acquose ottenute sono state riunite ed estratte due volte con diclorometano (CH₂Cl₂) (Aldrich). Le fasi organiche ottenute nei vari passaggi sopra indicati,
15 sono state riunite, seccate su cloruro di calcio (CaCl₂) (Aldrich) per 3 ore e successivamente sottoposte a filtrazione tramite pompa da vuoto. Il solvente è stato quindi rimosso in evaporatore rotante mentre le eventuali tracce residue di dimetilsolfossido (DMSO) sono state allontanate mantenendo il residuo ottenuto dopo evaporazione sotto flusso di azoto (N₂).

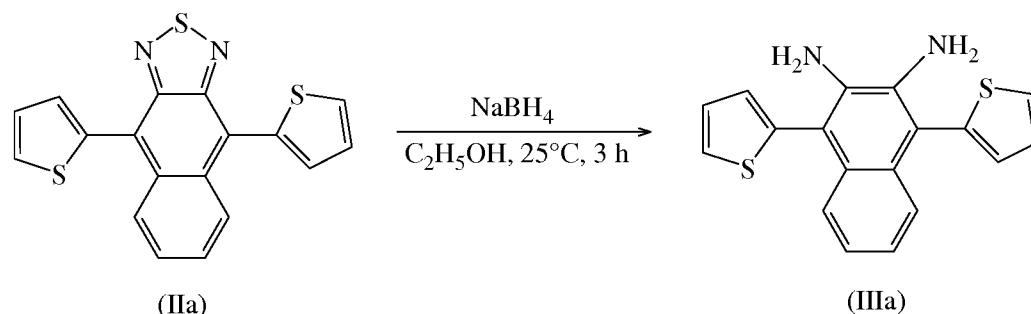
Successivamente, il residuo ottenuto è stato disciolto nel minimo volume
20 di diclorometano (CH₂Cl₂) (Aldrich) e la soluzione risultante è stata deposta su un pannello di silice (SiO₂) (Carlo Erba) e filtrata utilizzando una miscela acetato di etile (Aldrich)/*n*-eptano (Aldrich) in rapporto 1:10 (v/v). Il filtrato ottenuto è stato tirato a secco ottenendosi un residuo solido che è stato disciolto nel minimo volume di diclorometano (CH₂Cl₂) (Aldrich) e successivamente cristallizzato

tramite flusso di azoto (N_2) saturo di *n*-pentano (Carlo Erba). I cristalli ottenuti sono stati filtrati a pressione ridotta ottenendosi 1,02 g di cristalli rossi di 4,9-bis(tien-2'-il)-nafto[2,3-c][1,2,5]tiadiazolo (DTN) (resa pari al 100%).

ESEMPIO 2

5 Sintesi della 1,4-bis(tiofen-2'-il)naftalen-2,3-diammina avente formula (IIIa)

La 1,4-bis(tiofen-2'-il)naftalen-2,3-diammina avente formula (IIIa) è stata ottenuta operando secondo il seguente schema:



In un pallone di vetro da 2 litri a 3 colli, munito di agitazione magnetica, due insufflatori con rubinetti e tappo forabile, è stato attaccato un insufflatore
10 alla linea dell'azoto (N_2) e l'altro alla valvola di ritegno ("check valve").

Successivamente, sono stati caricati, sotto flusso di azoto (N_2), 5,7 g (16,3 mmol) di 4,9-bis(tien-2'-il)-nafto[2,3-c][1,2,5]tiadiazolo (DTN) avente formula (IIa) ottenuto nell'Esempio 1, 11,203 g (296 mmol) di tetraidroborato di sodio
15 ($NaBH_4$) (Aldrich) e 250 ml di etanolo (C_2H_5OH) (Aldrich): il tutto è stato posto sotto agitazione magnetica, a temperatura ambiente ($25^\circ C$), per 3 ore.

Successivamente, è stato controllato il grado di avanzamento della reazione operando come segue: 0,1 ml di miscela di reazione sono stati prelevati dal pallone di vetro e posti in una provetta contenente 2 ml di toluene (Aldrich) e 3
20 ml di una soluzione acquosa satura di idrossido di potassio [$KOH_{(sat.)}$] (preparata

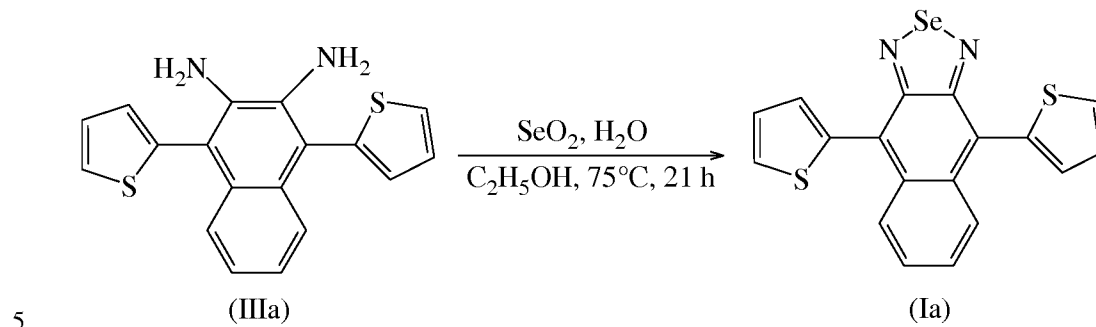
con idrossido di potassio della Aldrich) ed il tutto è stato sottoposto ad agitazione ottenendosi un sistema bifasico comprendente una fase prevalentemente organica ed una fase prevalentemente acquosa. La fase prevalentemente organica è stata separata e sottoposta a cromatografia su strato sottile (TLC - "Thin Layer Chromatography") su gel di silice utilizzando come eluente una miscela *n*-eptano (Aldrich)/acetato di etile (Aldrich) (10/4, v/v) e come rivelatore una lampada a raggi ultravioletti (UV) a 256 nm e a 365 nm: detta analisi ha indicato che si era formata 1,4-bis(tiofen-2'-il)naftalen-2,3-diammina avente formula (IIIa) con una resa pari al 100%.

La miscela di reazione è stata quindi annegata in un imbuto separatore contenente toluene (Aldrich) e una soluzione acquosa satura di idrossido di potassio [KOH_(sat.)] (preparata con idrossido di potassio della Aldrich): il tutto è stato sottoposto ad agitazione ottenendosi un sistema bifasico comprendente una fase prevalentemente organica e una fase prevalentemente acquosa. La fase prevalentemente organica è stata separata ed estratta tre volte con una soluzione acquosa satura di idrossido di potassio [KOH_(sat.)] (preparata con idrossido di potassio della Aldrich): le fasi acquose ottenute sono state riunite, ed estratte due volte con toluene (Aldrich). Le fasi organiche ottenute al termine delle estrazioni, sono state riunite, seccate su solfato di sodio anidro [Na₂SO_{4(anidro)}] (Aldrich) per 45 minuti e successivamente filtrate su imbuto Buchner, sotto vuoto. La soluzione ottenuta dopo filtrazione è stata sottoposta ad evaporazione mediante evaporatore rotante ottenendosi 5,2558 g (16,3 mmol) di 1,4-bis(tiofen-2'-il)naftalen-2,3-diammina avente formula (IIIa) (resa pari al 100%).

ESEMPIO 3

Sintesi del 4,9-bis(tien-2'-il)-nafto[2,3-c][1,2,5]selenadiazolo (DTNSe) avente formula (Ia)

Il 4,9-bis(tien-2'-il)-nafto[2,3-c][1,2,5]selenadiazolo (DTNSe) avente formula (Ia) è stato ottenuto operando secondo il seguente schema:



In un pallone di vetro da 500 ml a 3 colli, munito di agitazione magnetica, un insufflatore con rubinetto, termometro con cono a smeriglio e tappo, sono stati caricati, sotto flusso di azoto (N₂), 5,2558 g (16,3 mmol) di 1,4-bis(tiofen-2'-il)naftalen-2,3-diammina avente formula (IIIa) ottenuta nell'Esempio 2 e 250 ml di etanolo (C₂H₅OH) (Aldrich): il tutto è stato posto sotto agitazione.

10

Il pallone di vetro è stato quindi immerso in un bagno preriscaldato per portare la temperatura della miscela di reazione a 75°C. Contemporaneamente, sono stati sciolti 7,012 g (63,2 mmol) di biossido di selenio (SeO₂) (Aldrich) in 10 ml di acqua (H₂O) distillata e la soluzione ottenuta è stata riscaldata a 75°C.

15

Detta soluzione è stata aggiunta alla miscela di reazione precedentemente ottenuta ed il tutto è stato lasciato, sotto agitazione, a 75°C, per 21 ore. Successivamente, è stato controllato il grado di avanzamento della reazione operando come segue: 0,1 ml di miscela di reazione sono stati prelevati dal pallone di vetro e posti in una provetta contenente 2 ml di diclorometano

20

(CH₂Cl₂) (Aldrich) e 3 ml di una soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio

[NH₄Cl_(sat.)] (preparata con cloruro di ammonio della Aldrich) ed il tutto è stato sottoposto ad agitazione ottenendosi un sistema bifasico comprendente una fase prevalentemente organica ed una fase prevalentemente acquosa. La fase prevalentemente organica è stata separata e sottoposta a cromatografia su strato sottile (TLC - "Thin Layer Chromatography") su gel di silice utilizzando come eluente una miscela *n*-eptano (Carlo Erba)/acetato di etile (Aldrich) (5/1, v/v) e come rivelatore una lampada a raggi ultravioletti (UV) a 365 nm: detta analisi ha indicato che si era formato 4,9-bis(tien-2'-il)-nafto[2,3-c][1,2,5]selenadiazolo (DTNSe) avente formula (Ia) con una resa pari al 100%.

La miscela di reazione è stata quindi annegata in un imbuto separatore contenente diclorometano (CH₂Cl₂) (Aldrich) e una soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio [NH₄Cl_(sat.)] (preparata con cloruro di ammonio della Aldrich): il tutto è stato sottoposto ad agitazione ottenendosi un sistema bifasico comprendente una fase prevalentemente organica e una fase prevalentemente acquosa. La fase prevalentemente organica è stata separata ed estratta tre volte con una soluzione acquosa satura di cloruro di ammonio [NH₄Cl_(sat.)] (preparata con cloruro di ammonio della Aldrich): le fasi acquose ottenute sono state riunite, ed estratte due volte con diclorometano (CH₂Cl₂) (Aldrich). Le fasi organiche ottenute al termine delle estrazioni, sono state riunite, seccate su cloruro di calcio anidro [CaCl_{2(anidro)}] (Aldrich) per 1 ora e filtrate su imbuto Buchner, sotto vuoto. La soluzione ottenuta dopo filtrazione è stata sottoposta ad evaporazione mediante evaporatore rotante ed il solido risultante è stato sciolto nel minimo volume possibile di diclorometano (CH₂Cl₂) (Aldrich), successivamente sono stati aggiunti 10 g di silice (SiO₂) (Carlo Erba) e quindi si

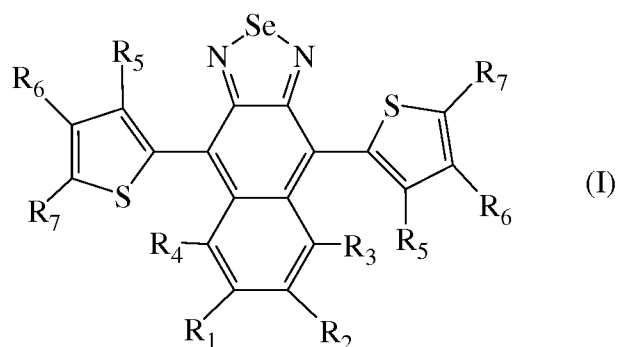
è portato nuovamente a secco con un evaporatore rotante.

La polvere ottenuta è stata posta sopra ad un pannello di silice (SiO₂) (Carlo Erba) per poter essere filtrata, inizialmente, con *n*-eptano (Aldrich), per portare via tutte le impurezze di minor polarità e, successivamente, con una
5 miscela diclorometano (Aldrich)/acetato di etile (Aldrich) (10/1, v/v) per far eluire il 4,9-bis(tien-2'-il)-nafto[2,3-c][1,2,5]selenadiazolo (DTNSe) avente formula (Ia) operando in gradiente di eluente a polarità crescente fino ad acetato di etile puro per ultimare la filtrazione. Il filtrato ottenuto è stato evaporato fino a
10 secco tramite evaporatore rotante ottenendosi un solido che è stato sciolto nel minor volume possibile di diclorometano (CH₂Cl₂) (Aldrich) ed il solvente è stato sottoposto ad evaporazione forzata, sotto flusso di azoto (N₂) saturato con *n*-eptano (Aldrich), fino a metà volume. Successivamente, il volume è stato ripristinato aggiungendo *n*-eptano (Aldrich), ottenendosi dei cristalli viola scuro che sono stati sottoposti a filtrazione e successivo lavaggio con *n*-eptano
15 (Aldrich) a 0°C. Al termine del lavaggio sono stati ottenuti 6,080 g (15,3 mmol) di cristalli viola scuro di 4,9-bis(tien-2'-il)-nafto[2,3-c][1,2,5]-selenadiazolo (DTNSe) avente formula (Ia) puro (resa pari al 94%).

20 Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

RIVENDICAZIONI

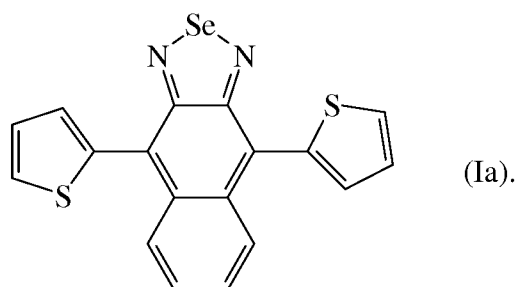
1. Composto naftoselenadiazolico disostituito avente formula generale (I):



in cui:

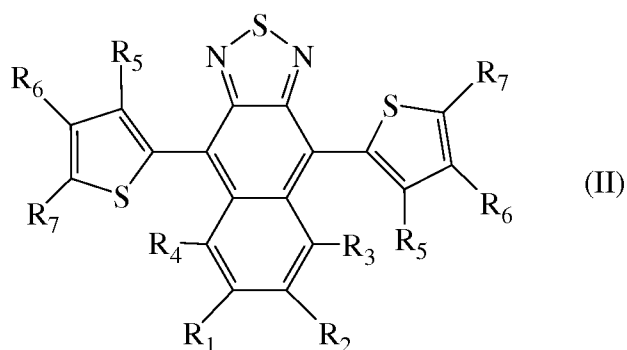
- 5 - R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ e R₇, uguali o diversi tra loro, rappresentano un atomo di idrogeno; oppure sono scelti tra gruppi alchilici C₁-C₂₀ lineari o ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi, gruppi cicloalchilici opzionalmente sostituiti, gruppi arilici opzionalmente sostituiti, gruppi alcossilici C₁-C₂₀ lineari o
- 10 ramificati, saturi o insaturi, opzionalmente contenenti eteroatomi;
- oppure R₁ e R₂ possono essere eventualmente legati tra loro così da formare, insieme agli atomi di carbonio a cui sono legati, un ciclo o un sistema policiclico contenente da 2 a 14 atomi di carbonio, saturo, insaturo, o aromatico, eventualmente contenente uno o più
- 15 eteroatomi quali ossigeno, zolfo, azoto, silicio, fosforo, selenio;
- oppure R₁ e R₄ possono essere eventualmente legati tra loro così da formare, insieme agli atomi di carbonio a cui sono legati, un ciclo o un sistema policiclico contenente da 2 a 14 atomi di carbonio, saturo, insaturo, o aromatico, eventualmente contenente uno o più
- 20 eteroatomi quali ossigeno, zolfo, azoto, silicio, fosforo, selenio;

- oppure R₂ e R₃ possono essere eventualmente legati tra loro così da formare, insieme agli atomi di carbonio a cui sono legati, un ciclo o un sistema policiclico contenente da 2 a 14 atomi di carbonio, saturo, insaturo, o aromatico, eventualmente contenente uno o più eteroatomi quali ossigeno, zolfo, azoto, silicio, fosforo, selenio;
 - oppure R₅ e R₆ possono essere eventualmente legati tra loro così da formare, insieme agli atomi di carbonio a cui sono legati, un ciclo o un sistema policiclico contenente da 2 a 14 atomi di carbonio, saturo, insaturo, o aromatico, eventualmente contenente uno o più eteroatomi quali ossigeno, zolfo, azoto, silicio, fosforo, selenio;
 - oppure R₆ e R₇ possono essere eventualmente legati tra loro così da formare, insieme agli atomi di carbonio a cui sono legati, un ciclo o un sistema policiclico contenente da 2 a 14 atomi di carbonio, saturo, insaturo, o aromatico, eventualmente contenente uno o più eteroatomi quali ossigeno, zolfo, azoto, silicio, fosforo, selenio.
2. Composto naftoselenadiazolico disostituito secondo la rivendicazione 1, in cui in detta formula generale (I), R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ e R₇, sono idrogeno.
3. Composto naftoselenadiazolico disostituito secondo la rivendicazione 2, corrispondente al 4,9-bis(tien-2'-il)nafto[2,3-c][1,2,5]selenadiazolo avente formula (Ia):



4. Procedimento per la preparazione di un composto naftoselenadiazolico disostituito avente formula generale (I) di cui ad una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3, comprendente:

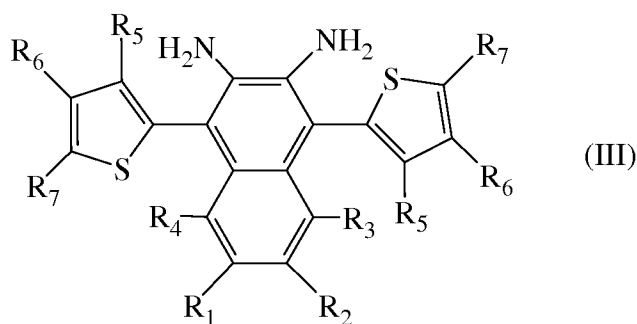
- far reagire almeno un composto naftotiadiazolico disostituito avente formula generale (II):



in cui R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 e R_7 , hanno gli stessi significati sopra descritti, con almeno un agente riducente scelto tra:

- tetraidroborato di sodio (NaBH_4); oppure
- zinco (Zn), alluminio (Al), ferro (Fe), o loro miscele, in presenza di almeno un acido quale acido cloridrico (HCl), acido bromidrico (HBr), acido iodidrico (HI), acido fluoridrico (HF), o loro miscele;

ottenendosi un composto 2,3-diamminonaftalenico disostituito avente formula generale (III):



in cui R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ e R₇, hanno gli stessi significati sopra descritti;

- far reagire il composto 2,3-diamminonaftalenico disostituito avente formula generale (III) con almeno un agente ossidante a base di selenio(IV) scelto tra biossido di selenio (SeO₂), acido selenioso (H₂SeO₃), o loro miscela.
- 5 5. Procedimento secondo la rivendicazione 4, in cui detto composto naftotiadiazolico disostituito avente formula generale (II) e detto agente riducente sono utilizzati in rapporti molari compresi tra 1:10 e 1:80.
 - 10 6. Procedimento secondo la rivendicazione 4 o 5, in cui detto composto 2,3-diamminonaftalenico disostituito avente formula generale (III) e detto agente ossidante sono utilizzati in rapporti molari compresi tra 1:2 e 1:6.
 7. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 4 a 6, in cui detto procedimento è condotto in presenza di almeno un solvente organico.
 - 15 8. Procedimento secondo la rivendicazione 7 in cui detto solvente organico è scelto tra alcoli quali metanolo, etanolo, propanolo, o loro miscela.
 9. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 4 a 8, in cui la reazione tra detto composto naftotiadiazolico disostituito avente formula generale (II) e detto agente riducente è condotta a temperatura compresa tra
20 0°C e 35°C.
 10. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 4 a 9, in cui la reazione tra detto composto 2,3-diamminonaftalenico disostituito avente formula generale (III) e detto agente ossidante, è condotta a temperatura compresa tra 40°C e 85°C.

11. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 4 a 10, in cui la reazione tra detto composto naftotiadiazolico disostituito avente formula generale (II) e detto agente riducente è condotta per un tempo compreso tra 30 minuti e 5 ore.
- 5 12. Procedimento secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 4 a 11, in cui la reazione tra detto composto 2,3-diamminonaftalenico disostituito avente formula generale (III) e detto agente ossidante è condotta per un tempo compreso tra 5 ore e 24 ore.
13. Concentratore solare luminescente (“Luminescent Solar Concentrator” - LSC) includente almeno un composto naftoselenadiazolico disostituito
10 avente formula generale (I) secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 3.
14. Dispositivo solare comprendente un concentratore solare luminescente (“Luminescent Solar Concentrators” - LSC) di cui alla rivendicazione 13.

15

Barzanò & Zanardo Milano S.p.A.

20